

peratur der Lösung entsteht? Es ist dies der Punkt, der zu allergrößtem Mißtrauen Veranlassung gibt und gründlichste Klärung fordert.

Ich gehe von der Meinung aus, daß das Wasser in dem Augenblick, wo es vom flüssigen in den dampfförmigen Zustand übergeht, Wärme verbraucht, die der Umgebung entzogen wird, so daß der Dampf als solcher kälter ist. Es ist bekannt, welche starke Temperaturabnahme durch lebhaftere Verdunstung hervorgerufen wird.

So lange die Versuche Re i ß m a n n s die erwähnten Zahlen ergeben, so lange lassen sie auch zwanglos die Erklärung zu, daß der Dampf in der Lösung mit der zugehörigen Siedetemperatur des Lösungsmittels entsteht, und sich dann auf dem Wege durch die heißere siedende Lösung mehr oder weniger überhitzt.

Es wäre zu wünschen, daß weitere Versuche angestellt würden, denn mit theoretischen Erwägungen kommt man hier nicht zum Ziel. Für die Technik ist es sicher von Bedeutung, hier vollste Klarheit zu besitzen.

[A. 3.]

Zur Nomenklatur der Salze organischer Basen.

Von FRIEDRICH RICHTER, Berlin.

(Eingeg. 20. Jan. 1926.)

Vor kurzem hat in dieser Zeitschrift Th. Steche den Vorschlag gemacht¹⁾, den bekannten Mißständen in der Bezeichnung der Salze organischer Stickstoffbasen dadurch abzuwehren, daß man generell die Analogie zu den Ammoniumsalzen durch die Silbe „-ium“ zum Ausdruck bringt, also Hydraziniumchlorid, Aniliniumperchlorat, Dimethylaminiumchlorid usw. sagt. So erfreulich zweifellos eine solche Regelung vom systematischen und didaktischen Standpunkt wäre, so stehen einer allgemeinen Durchführung doch verschiedene Hindernisse im Wege, welche den Anwendungsbereich dieser Nomenklatur zum mindesten stark einschränken. Zunächst ist der Vorschlag nicht anwendbar auf die sehr große Zahl N-haltiger Verbindungen, deren Name nicht auf -in ausgeht, z. B. Aminoazobenzol, Aminophenol, Diäthylaminoacetnitril usw. Deren Salze etwa als -benzoliumchloride, -phenoliumchloride usw. benennen zu wollen, dürfte wenig zweckmäßig sein. Hier wird man also auch weiterhin sich mit Namen wie salzsaures Aminophenol oder Hydrochlorid des Aminophenols abfinden müssen und nur Namen wie Chlorhydrat oder Chlorid des Aminophenols zu beanstanden haben. Aber auch grundsätzlich ist gegen Namen wie salzsaures Aminophenol oder Hydrochlorid des Aminophenols nichts einzuwenden; es sind gewissermaßen „genetische“ Namen, welche lediglich angeben, aus welchen Komponenten die Substanz entstanden ist²⁾. Wird dies auf eindeutige Weise erreicht, so ist der gebildete Name zweifellos korrekt. Es liegen hier eben, wie so häufig, mehrere Möglichkeiten einer einwandfreien Bezeichnung vor, wie sich an zahlreichen Analogien aus dem Gebiet der organischen Nomenklatur zeigen ließe: Chininhydrochlorid und Chininiumchlorid stehen in ähnlichem Verhältnis wie etwa Styroldibromid und (α, β -Dibrom-äthyl)-benzol. Auch hier wird man kaum sagen können, daß Styroldibromid weniger korrekt als die zweite Bezeichnung wäre. Gewiß gehen die Entwicklungstendenzen in jeder Wissenschaft auf eine

„rationelle“, die systematischen Beziehungen herauskehrende Nomenklatur. Aber es muß einmal betont werden, daß Fragen der Nomenklatur nicht ausschließlich aus Erwägungen logischer und philologischer Natur heraus entschieden werden können, sondern daß auch die historische Entwicklung stets zu berücksichtigen ist, und daß deshalb die endgültige Entscheidung stets ein Kompromiß aus logischen und praktischen Momenten darstellen wird. Zu den historischen Gesichtspunkten gehört in diesem Fall, daß man dann auch Tetraäthylammoniumchlorid in „Tetraäthylaminiumchlorid“ umändern sollte; denn ein Unterschied im Bau des Kations von Triäthylaminiumchlorid und Tetraäthylammoniumchlorid existiert nicht. Nun hat aber gerade die Parallele zu den Ammonium-Verbindungen zur Aufstellung des Begriffes der „-onium“-Verbindungen geführt³⁾, so daß eine Änderung der bereits bestehenden -onium-Namen nicht befürwortet werden kann. Seit V. Meyers Vorschlag⁴⁾ wird Sulfonium dem Sulfinium vorgezogen, und die gleiche Tendenz tritt z. B. in den Bezeichnungen „Guanidonium“⁵⁾, „Uronium“ und „Thiuronium“⁶⁾ zu tage.

Was endlich die Bezeichnung Chininmethylumbromid anlangt, so erscheint es wenig glücklich, daß gerade diejenige Gruppe, die das komplexbildende Zentralatom (in diesem Falle den Stickstoff) nicht enthält, zum Träger der Endung -ium gemacht wird. Einwandfrei wäre dagegen die von Steche auch in Erwägung gezogene Bezeichnung Methylchininiumbromid. Verwechslungen mit einem C-Methyl-derivat könnten vermieden werden, wenn man, wie das ja auch sonst in der organischen Chemie üblich ist, N-Methylchininiumbromid schriebe. Alsdann wäre auch die logische Beziehung zwischen Chininiumbromid und N-Methylchininiumbromid wiederhergestellt, die bei dem Namen Chininmethylumbromid verloren geht.

Abschließend wäre zu sagen, daß es durchaus zweifelhaft ist, ob hier ein dringendes Bedürfnis zur Änderung der bestehenden Nomenklatur vorliegt. Zu vermeiden sind -inium-Namen jedenfalls, wo bereits -onium-Namen vorhanden sind oder ihre Bildung aus Analogiegründen möglich und erwünscht erscheint.

[A. 12.]

Über die Verwendung einiger Quecksilberbeizmittel in der wiederholten Tauchbeize.

Von Dr. G. HILGENDORFF.

Prüfstelle für Pflanzenschutzmittel der Biologischen Reichsanstalt für Land- und Forstwirtschaft in Berlin-Dahlem.

(Eingeg. 24. Jan. 1926.)

Die Vorgänge bei der Entgiftung von Beizlösungen durch den Beizprozeß haben Gassner¹⁾ auf biologischem Wege und neuerdings J. Krauß²⁾ chemisch-analytisch verfolgt. Untersuchungen der letztgenannten Art sind in der Biologischen Reichsanstalt für Land- und Forstwirtschaft bereits vor längerer Zeit eingeleitet, aber leider aus Mangel an Zeit nicht recht gefördert worden. Immerhin scheint das bisher gesammelte Material angesichts der letzten Veröffentlichungen beachtenswert genug, um darüber kurz berichten zu sollen.

¹⁾ Baeyer, B. 38, 571 [1905].

²⁾ V. Meyer, B. 27, 505 Anm. [1894].

³⁾ Marckwald, Struwe, B. 55, 457 [1922]; Lecher, Graf, B. 56, 1326 [1923].

⁴⁾ Lecher, Heuck, A. 438, 170 [1924].

⁵⁾ Arb. a. d. Biolog. Reichsanst. 11, 332, 365 [1923]; Z. f. Pflanzenkrankheiten u. Gallenkunde 35, 1 [1925].

⁶⁾ Z. ang. Ch. 38, 1088 [1925].

¹⁾ Z. ang. Ch. 39, 36 [1926].

²⁾ R. Lorenz hat diese Nomenklatur gelegentlich als „thermodynamische“ Nomenklatur bezeichnet. S. auch Vorländer, Z. ang. Ch. 38, 1154 [1925].

Die Untersuchung erstreckte sich auf Feststellung des Entgiftungsgrades von Uspulun- und Germisanlösungen. Sie ist neuerdings im Hinblick auf die Kraußsche Veröffentlichung um einige Zahlen betreffend Uraniabeizlösung erweitert worden. Ferner wurde versucht, einen etwaigen Einfluß der aus dem Getreide von der Beize aufgenommenen Stoffe auf den Wirkungsgrad gebrauchter Beizlösungen nachzuweisen.

Die Arbeitsweise des Beizens war die folgende: Criewener Winterweizen Nr. 104 wurde mit der gleichen Menge der jeweiligen mit Leitungswasser hergestellten und auf eine bestimmte Temperatur eingestellten Beizlösung mit bekanntem Quecksilber-Gehalt übergossen. Nach 10 Minuten langem, lebhaftem Umrühren wurde 20 bzw. 50 Minuten stehen gelassen, sodann das Getreide aus der Flüssigkeit entfernt und über dem Beizgefäß abtropfen gelassen. Nach Feststellung des Flüssigkeitsvolumens und Absetzenlassen der suspendierten Bestandteile erfolgte die Bestimmung des Quecksilbergehaltes der Lösung.

Der Quecksilberwert der Beizlösungen wurde gemäß dem nachstehenden von der Kraußschen Methode wesentlich abweichenden Verfahren ermittelt, nachdem sich gezeigt hatte, daß namentlich bei den gebrauchten Lösungen mit einem einfachen Ansäuern der Lösungen mit Salzsäure und Ausfällen des Quecksilbers mit Schwefelwasserstoff infolge Mitausfallens von in Lösung gegangenen Bestandteilen des Getreides zuverlässige Analysenwerte nicht gewonnen werden konnten.

Je nach dem Quecksilbergehalt der Lösung werden 250 bzw. 500 ccm in einem Erlenmeyerkolben mit 25 bzw. 50 ccm starker Salzsäure versetzt und nach Zugabe einiger Körnchen Kaliumchlorat aufgekocht, bis die gefärbte Lösung farblos oder hellgelb geworden ist. Der Kolben wird während des Kochens durch ein vermittels eines durchbohrten Stöpsels und eines gebogenen Glasrohres seitlich angebrachtes, mit Wasser gefülltes Peligot-Röhrchen verschlossen gehalten. Nach dem Abkühlen des Kolbeninhaltes wird das Wasser des Peligot-Röhrchens zur Verjagung des Chlors kurz aufgekocht und mit der Hauptflüssigkeit vereinigt. Sodann erfolgt die Fällung des Quecksilbers als HgS durch Schwefelwasserstoff. Am anderen Tage wird das Quecksilbersulfid samt der mitausgefällten organischen Substanz über Papierpülpe (hergestellt durch Behandeln von Filtrierpapier mit Salpetersäure 1,12 und nachfolgendes Auswaschen der Säure) abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und noch feucht mit der Pülpe in einen Erlenmeyer-Kolben von etwa 150 ccm Inhalt gebracht. Etwaige noch am Tiegel anhaftende Teilchen des Niederschlages nimmt man mit feuchtem Filtrierpapier auf und fügt sie zu der Hauptmenge. Der Kolben mit dem Quecksilbersulfid wird mit einem doppelt durchbohrten Stöpsel verschlossen, der wiederum ein mit Wasser gefülltes Peligot-Röhrchen und außerdem einen Tropftrichter trägt. Durch den Trichter werden etwa 10 ccm 7% Anhydrid enthaltende Schwefelsäure und darauf tropfenweise wenig 30% iges Hydroperoxyd gegeben. Quecksilbersulfid und organische Substanz lassen sich auf diese Weise in kurzer Zeit oxydieren. Durch gelindes Erwärmen wird der Verbrennungsprozeß beschleunigt. Bei milchiger Trübung werden einige Tropfen starke Salzsäure zu der abgekühlten Flüssigkeit gegeben; das entstehende Chlor beseitigt die Trübung.

Die nunmehr wasserklare Flüssigkeit wird zur Verjagung des Chlors und Zersetzung des überschüssigen Hydroperoxydes etwas kräftiger erwärmt, darauf nach dem Abkühlen mit Wasser verdünnt, mit etwas Kochsalz zur Verhütung der Bildung schwer löslicher basischer Salze versetzt und zur Entfernung der letzten Spuren Chlor kurze Zeit gekocht. Nach dem Abkühlen wird der Inhalt des Peligot-Rohrs zwecks Verjagung des Chlors ebenfalls aufgekocht und mit der Hauptmenge vereinigt. Die Bestimmung des Hg wird entweder nach Rupp³⁾ ausgeführt durch Neutralisieren der Flüssigkeit, Zugabe von Jodkalium, Natronlauge und Formaldehyd und Titration des Quecksilbers in essigsaurer Lösung mit n/10 Jod und n/10 Thio-sulfat oder ebenso einfach durch tropfenweises Versetzen der sauren Lösung mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung, bis die Rotfärbung nur noch langsam verschwindet (zwecks Entfernung geringer Mengen H₂O₂) und Fällung des Quecksilbers mit Schwefelwasserstoff.

³⁾ Ch. Ztg, 32, 1077 [1908].

Es sind hier wiederholt beide Methoden zur gegenseitigen Kontrolle benutzt und dabei befriedigend übereinstimmende Resultate erzielt worden. Der gewichtsanalytische Wert liegt gewöhnlich um ein Geringes über dem titrimetrischen Befund.

Diese scheinbar etwas umständliche, jedoch praktisch glatt und schnell durchführbare Arbeitsweise erwies sich, wie blinde Versuche zeigten, als zuverlässig.

Die verhältnismäßig tiefliegenden Quecksilber-Werte der Anfangslösungen von Uspulun und Germisan sind darauf zurückzuführen, daß der Quecksilber-Gehalt dieser Mittel fast niemals 17% erreicht. Dazu kommt, daß die restlose Auflösung der Präparate oft erhebliche Schwierigkeiten bietet, und daß die ungelöst bleibenden Stoffe beträchtlich mehr Quecksilber enthalten als die ursprünglichen Beizmittel.

Die Ergebnisse der Untersuchung sind die folgenden:

Beizmittel %	Beizdauer in Minuten	Verlust an Beizflüssig- keit in %	Quecksilber in %		Entgiftung d. Beize in % der Anfangs- konzentration	Konzentration d. Nachfüllg.
			vor der Beize	nach der Beize		
Uspulun 0,5	30	23,3	0,0750	0,0540	28,0	0,96
Uspulun 0,25	30	22,3	0,0355	0,0223	37,2	0,57
Germisan 0,5	30	23,0	0,0765	0,0599	21,7	0,86
Germisan 0,25	30	22,1	0,0381	0,0315	17,3	0,40
Urania- Saatbeize 0,25	30	21,8	0,0161	0,0113	29,8	0,52
Urania- Saatbeize 0,25	60	23,7	0,0161	0,0101	37,3	0,55

Die ermittelten Werte weichen teilweise von den Kraußschen Zahlen ab. Krauß fand eine Nachfüllkonzentration

für Uspulun 0,50% von 1,05% gegenüber dem hier gefundenen Wert von 0,96%
 für Uspulun 0,25% von 0,65% gegenüber dem hier gefundenen Wert von 0,57%
 für Germisan 0,25% von 0,57% gegenüber dem hier gefundenen Wert von 0,40%
 für Urania-Saatbeize 0,25% von 0,52% gegenüber dem hier gefundenen bzw. 0,50% bzw. 0,52% bzw. 0,55%

Die Werte sind nicht ohne weiteres vergleichbar, weil Krauß mit der doppelten Menge Beizlösung und ferner mit einer anderen Weizensorte arbeitete. Hinsichtlich des Mengenverhältnisses von Getreide und Beizlösung ist wohl das hier gewählte Verhältnis 1:1 als das der Praxis entsprechendere anzusehen, wird doch von den Herstellern der bekannten Beizmittel das Verhältnis 1:1, z. T. auch 1:1,2 vorgeschrieben und erfolgen doch auch demgemäß die amtlichen Prüfungen der Mittel.

Temperaturunterschiede der Beizlösungen vermögen anscheinend den Entgiftungsgrad im allgemeinen nur unwesentlich zu beeinflussen. Für Urania-Saatbeize ergab sich immerhin bei den zur Klärung dieser Frage dienenden Versuchen bei 6° gegenüber dem Wert von 17,5° eine etwas günstigere Konzentration der Nachfülllösung:

Beizmittel %	Temperatur	Beizdauer in Minuten gemäß der Gebrauchsan- weisung ³⁾	Verlust an Beizflüssig- keit in %	Quecksilber in %		Entgiftung d. Beize in % der Anfangs- konzentration	Konzentration d. Nachfüllg.
				vor der Beize	nach der Beize		
Uspulun 0,25	17,5	30	22,3	0,0342	0,0220	35,7	0,56
Uspulun 0,25	6,0	30	20,5	0,0342	0,0227	33,6	0,58
Germisan 0,25	17,5	30	21,8	0,0373	0,0310	16,9	0,40
Germisan 0,25	6,0	30	19,9	0,0373	0,0317	15,0	0,40
Urania- Saatbeize 0,25	17,5	60	23,7	0,0161	0,0101	37,3	0,55
Urania- Saatbeize 0,25	6,0	60	20,4	0,0161	0,0117	27,3	0,51

Nach den hier gewonnenen Werten liegt also die Nachfüllkonzentration für Germisan am niedrigsten, für Uspulun und Urania-Saatbeize höher.

Um etwas über den Einfluß der aus dem Getreide in die Beizlösungen übergehenden Stoffe auf den Entgiftungsgrad der Lösungen zu erfahren, wurden Kettenbeizen mit fünffacher Wiederholung ohne Nachfüllung der fehlenden Volumina durchgeführt, und der Quecksilbergehalt der Lösungen nach jedem Beizgang ermittelt. Des weiteren wurden Beizversuche mit einer Uspulunlösung angestellt, zu deren Bereitung statt des Wassers ein Weizenauszug diente, der durch dreimaliges Ausziehen von Weizen mit Leitungswasser unter der Kettenbeize entsprechenden Verhältnissen hergestellt worden war.

Die Ergebnisse sind die folgenden:

Uspulun, Beiztemperatur 17,5 Grad, Beizdauer 30 Minuten

	Hg-Gehalt der Lösung in ‰	Entgiftung d. Lösung in ‰ der Anfangskonzentration
A) 0,5 ‰		
Vor der Beize (°) . . .	0,0750	
Nach Beize I	0,0540	28,0
Nach Beize II	0,0364	51,5
Nach Beize III	0,0271	63,9
Nach Beize IV	0,0213	71,6
Nach Beize V	0,0212	71,7
B) 0,25 ‰		
Vor der Beize (°) . . .	0,0355	
Nach Beize I	0,0223	37,2
Nach Beize II	0,0155	56,3
Nach Beize III	0,0140	60,6
C) 0,5 ‰ Uspulun-Weizenauszugslsg.		
Vor der Beize (°) . . .	0,0602	
Nach Beize I	0,0481	20,1
Nach Beize II	0,0451	25,1

Germisan, Beiztemperatur 17,5 ‰, Beizdauer 30 Minuten

	Hg-Gehalt der Lösung in ‰	Entgiftung d. Lösung in ‰ der Anfangskonzentration
D) 0,5 ‰		
Vor der Beize (°) . . .	0,0765	
Nach Beize I	0,0599	21,7
Nach Beize II	0,0528	31,0
Nach Beize III	0,0458	40,1
Nach Beize IV	0,0403	47,3
Nach Beize V	0,0385	49,7
E) 0,25 ‰		
Vor der Beize (°) . . .	0,0381	
Nach Beize I	0,0315	17,3
Nach Beize II	0,0262	31,2
Nach Beize III	0,0210	44,9

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, daß die Extraktstoffe bei diesen Versuchen einen störenden Einfluß auf den Verlauf der Entgiftung ausgeübt haben. Der folgende Vergleich des Quecksilberabfalls in Lösungen mit ungefähr gleichem Quecksilber- jedoch verschiedenem Extraktstoffgehalt

Bezeichnung der Versuche	Hg-Abfall in Lösungen mit wenig Extraktstoffen	Hg-Abfall in Lösungen mit viel Extraktstoffen
A I bis II, C I bis II	0,0176	0,0030
E O bis I, D IV bis V	0,0066	0,0018
B O bis III, A II bis III	0,0132	0,0093

läßt erkennen, daß sich bei zunehmendem Gehalt der Lösungen an Extraktstoffen die Adsorption von Quecksilbersalzen durch das Getreide verringert und, wie aus den Zahlen unter A IV—V hervorgeht, allmählich fast vollkommen aufhört. Auf eine Verschiebung des Gehaltes der Lösungen an Füllstoffen der Beizmittel ist die Beobachtung nicht zurückzuführen, da sich der Queck-

silberabfall der Lösung unter A O—I bzw. C O—I mit ungefähr gleichem Füllstoff — aber verschiedenem Extraktgehalt ebenfalls weitgehend von einander unterscheidet. Es ist anzunehmen, daß die aus dem Getreide in die Beize übergehenden, zahlreichen Verbindungen, wie Kohlenhydrate, stickstoff- und phosphorhaltige Substanzen, Bitterstoffe usw., mehr oder weniger befähigt sind, einen Teil der bei der Beize wirksamen Quecksilberverbindungen für sich zu binden und dadurch für den eigentlichen Beizprozeß, soweit Adsorptionsvorgänge in Frage kommen, auszuschalten. Im Hinblick hierauf erscheint es zweifelhaft, ob die chemisch-analytische Methode für die Bewertung gebrauchter Beizlösungen allein ausreicht und nicht durch biologische Untersuchungen unterstützt werden muß. Die Beobachtungen zeigen, wie verwickelt die bei der Beizung sich abspielenden Vorgänge sind, und daß zur restlosen Klärung noch vielseitige Arbeit erforderlich ist.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß es angesichts der verschiedenen, die Wirkungsart und den Wert von Beizlösungen beeinflussenden Faktoren überaus schwierig ist, der Praxis mit allgemein gültigen Ratschlägen, wie z. B. in der Frage der Konzentration von Nachfülllösungen, zu dienen. Wenn daher im Flugblatt Nr. 26 der Biologischen Reichsanstalt für Land- und Forstwirtschaft die doppelte Konzentration für die Nachfülllösung empfohlen wird, so soll damit nur ein Fingerzeig gegeben werden, wie bei verhältnismäßig einfacher Beizarbeit der Ersatz der fehlenden Beizflüssigkeit zu erfolgen hat.

Für den neuartige Beizapparate benutzenden Großbetrieb kann selbstverständlich eine so einfache Angabe keine Gültigkeit besitzen. Derartige Beizarbeiten entfernen sich so wesentlich von der im Kleinbetrieb üblichen Beizmethode und weichen auch unter sich je nach der Verwendung der einen oder anderen Beizmaschine so beträchtlich voneinander ab, daß für jeden nach besonderem Verfahren arbeitenden Apparat durch eigene Versuche die geeignete Konzentration der Nachfülllösung erst von Fall zu Fall ermittelt werden muß, wobei noch besonders zu berücksichtigen wäre, daß bei vielfach wiederholter Kettenbeize die Konzentration wahrscheinlich je nach der Anzahl der Beizgänge verschieden einzustellen ist.

Die außer Uspulun, Germisan und Urania-Saatbeize von dem amtlichen Deutschen Pflanzenschutzdienst als wirksam erkannten Beizmittel Agfa-Saatbeize, Kalimat B, Segetan-Neu, Sublimoform, Tillantin, Weizenfusariol, Präparat A.Z. 3 sollen ebenfalls in den Kreis der weiteren Untersuchungen gezogen werden. [A. 18.]

Die Bestimmung des Tetryls in Sprengstoffgemischen.

Von KURT LEHMSTEDT.¹⁾

(Eingef. 13. Jan. 1926.)

Anläßlich der Hauptversammlung in Nürnberg berichtete ich über ein Verfahren zur Bestimmung von Nitramingruppen²⁾, welches auf der Beobachtung beruht, daß sich Nitramine ebenso wie Salze oder Ester der Salpetersäure zu Stickoxyd reduzieren lassen, während an Kohlenstoff gebundene Nitrogruppen nicht reagieren. Die Bestimmung des Nitrat-Stickstoffs durch Reduktion zu Stickoxyd wird seit langem nach zwei Methoden durchgeführt: Nach T i e m a n n - S c h u l z e³⁾ wird die Substanz mit

¹⁾ Versuche z. T. von O. Zumstein.

²⁾ Z. ang. Ch. 38, 819 (1925); K. Lehmstedt u. O. Zumstein. B. 58, 2024 (1925).

³⁾ Fr. 9, 401 [1870]; B. 6, 1041 [1873]; Lunge-Berl. Untersuchungsmethoden, 7. Aufl. I, 783.