

bei nur bis zum Calciumbiphosphat, da der Kalk nur zu zwei Drittel als Sulfit gefällt wird. Freie Phosphorsäure kann nur durch Heranziehung eines anderen Angriffsmittels als schweflige Säure erhalten werden, nämlich durch Hitze. Denn bei der Löslichkeitsbestimmung des Monocalciumphosphats wurde gefunden⁹⁾, daß einerseits keine an Monocalciumphosphat gesättigte Lösung herstellbar ist, weil sich das Phosphat in einer konzentrierten Lösung schon in der Kälte zu Dicalciumphosphat

⁹⁾ Ztschr. anorgan. allg. Chem. 156 (1926).

und Phosphorsäure zersetzt, andererseits durch Erhitzung einer verdünnten Lösung der gleiche Zerfall hervorgerufen wird. Mit anderen Worten heißt dies auch, daß aus einer verdünnten Lösung Monocalciumphosphat nicht ohne weiteres gewonnen werden kann. Andererseits geht wieder aus der Tabelle 3 hervor, daß die Zersetzung verhältnismäßig langsam verläuft, so daß unter den richtigen Bedingungen bei hinreichend raschem Arbeiten das Salz rein gewonnen werden kann.

[A. 237.]

Beiträge zur Giftwirkung der Quecksilberalkyle.

Von Prof. Dr. A. KLAGES, Magdeburg-Südost.

(Eingeg. am 18. Februar 1927.)

Gassner und Esdorn¹⁾ haben in ihrer Arbeit über die chemotherapeutische Bewertung von Quecksilberverbindungen als Beizmittel den Versuch gemacht, eine Anzahl von Quecksilberverbindungen auf ihre Wirksamkeit nach einheitlichen Gesichtspunkten zu prüfen. Sie stellten zu diesem Zwecke die von ihnen untersuchten Quecksilberverbindungen auf einen Gehalt von 17,5 % Quecksilber ein, um sie bezüglich ihrer Wirksamkeit vergleichen zu können. Außer einer Anzahl von sehr komplizierten Quecksilberverbindungen z. B. Chlorphenol-Quecksilbersulfat (Uspulun) oder Cyan-Merkuricresol-Natrium (Germisan), untersuchten Gassner und Esdorn auch organische Quecksilberverbindungen von sehr einfacher Konstitution, wie beispielsweise das Quecksilbermethyljodid. Sie stellten fest, daß diese außerordentlich giftige Substanz auf Steinbrandsporen etwa 25mal stärker einwirkt als Quecksilbersublimat.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit war, den Einfluß der Halogene und den Einfluß der Alkyle bei einfach zusammengesetzten organischen Quecksilberverbindungen auf Keimfähigkeit von Getreide und auf Sporenabtötung zu untersuchen.

Die von Gassner²⁾ für seine Untersuchungen aus bestimmten Gründen gewählte Quecksilberzahl von 17,5 % Hg für jede einzelne Verbindung wurde nicht beibehalten, sondern es wurde ohne Ausnahme mit „Hg-molaren“ Lösungen gearbeitet, das heißt, die Konzentration dieser Lösungen wurde als Molekularkonzentration des Quecksilbers angegeben, unabhängig von der Frage, in welcher Form oder Verbindung das Quecksilber in der Lösung enthalten ist. Es entsprechen dann 0,2 g Hg im Liter einer $\frac{1}{10\,000}$ Hg-molaren Lösung, 0,1 g Hg im Liter einer $\frac{1}{20\,000}$ Hg-molaren Lösung usw., wobei zu bemerken ist, daß beim Quecksilber $\frac{1}{10\,000}$ Mol. Hg. = $\frac{1}{10\,000}$ Atom ist.

In den benutzten Hg-molaren Lösungen war also der Gehalt an dem wirksamen und allen untersuchten Verbindungen gemeinsamen Hg bei allen geprüften Stoffen der gleiche, d. h. in einer $\frac{1}{10\,000}$ Hg-molaren Quecksilbersublimatlösung z. B. ebenso groß, wie in einer $\frac{1}{10\,000}$ Hg-molaren Lösung von Quecksilbermethylchlorid, nämlich 0,2 g Hg im Liter, und in einer $\frac{1}{100\,000}$ Hg-molaren Lösung von Quecksilberjodid ebenso groß wie in einer $\frac{1}{100\,000}$ Hg-molaren Lösung von Quecksilberisopropyljodid, nämlich 0,02 g Hg im Liter.

Dadurch wird die Giftwirkung der verschiedenen geprüften Verbindungen, da sie stets die gleiche Menge von dem giftigen, allen gemeinsamen Hg enthielten, miteinander unmittelbar vergleichbar.

Als Testobjekt für die fungizide Wirkung diente Gerstenhartbrand (*Ustilago hordei*), der sich durch schnelle Keimung auszeichnet, und als Mittel zur Fest-

stellung der Keimfähigkeit Winterweizen (General v. Stocken). Das Sporenmaterial zeigte eine Keimfähigkeit von 60 %, der Weizen eine solche von 98,25 %.

Die fungizide Wirkung auf das Sporenmaterial wurde in der Weise vorgenommen, daß etwa 25 mg Brandsporen in einem Schüttelzylinder mit der zu prüfenden Lösung eine Stunde lang mäßig geschüttelt wurden. Nach einer Stunde wurden die Sporen abfiltriert und während einer halben Stunde sechsmal mit destilliertem Wasser gewaschen. Die Sporen wurden dann bei Zimmertemperatur getrocknet und zur Untersuchung gebracht. Als Keimflüssigkeit wurde eine 0,2%ige Zuckerlösung verwendet. Die Auskeimung selbst wurde in Petrischalen bei 15° in der Dunkelheit bewirkt.

In der nachfolgenden Tabelle ist die Sporenkeimung durch Kreuze gekennzeichnet.

Sporenkeimung.

Versuchsobjekt Gerstenhartbrandsporen.
Tabelle 1.

Lfd. No.	Verbindung:	Beizdauer	Temp.	Sporenkeimung i. 10 Tagen:	
				1/1 000 000 Mol. Hg.	1/100 000 Mol. Hg.
1	Quecksilberchlorid	1 Std.	180 C.	× × × × × ×	× × × × × ×
2	Quecksilberbromid	"	"	× × × × ×	× ×
3	Quecksilberjodid	"	"	× ×	0
4	Quecksilbermethylchlorid	"	"	× × ×	0
5	Quecksilbermethylbromid	"	"	× ×	0
6	Quecksilbermethyljodid	"	"	×	0
7	Quecksilberäthylchlorid	"	"	×	0
8	Quecksilberäthylbromid	"	"	× ×	0
9	Quecksilberäthyljodid	"	"	×	0
10	Quecksilberisopropylchlorid	"	"	× × × ×	0
11	Quecksilberisopropylbromid	"	"	× × × ×	0
12	Quecksilberisopropyljodid	"	"	× × ×	0
13	Quecksilbermethylhydroxyd	"	"	× × × ×	0
14	Quecksilberäthylhydroxyd	"	"	×	0
15	Quecksilberisopropylhydroxyd	"	"	× × × × ×	0
16	Quecksilberdimethyl	"	"	× ×	× ×
17	Quecksilberdiäthyl	"	"	× × ×	× ×
18	Gerstenhartbrandsporen, unbehandelt			× × × × × ×	

0 = keine Keimung.

× = Keimung bis zu 15%.

× × = " " 20%.

× × × = " " 30%.

× × × × = " " 40%.

× × × × × = " " 50%.

× × × × × × = " " über 50%.

¹⁾ Arb. biol. Reichsanst. Land- u. Forstwirtsch. 11, 371 [1923].

²⁾ Gassner, ebenda.

Die Keimfähigkeit wurde in der Weise geprüft, daß 50 g Weizenkörner mit 200 ccm der betr. Quecksilberlösung eine Stunde behandelt und darauf nach dem Entfernen der Flüssigkeit sechsmal mit destilliertem Wasser innerhalb einer halben Stunde gewaschen wurden. Die Körner wurden bei Zimmertemperatur getrocknet und in Petrischalen auf Filtrierpapier zur Keimung gebracht. Es wurden jeweils vier Versuche angestellt mit je 100 Korn, die Keimungstemperatur betrug 15°.

Die zur Untersuchung gelangten einfachen organischen Quecksilberverbindungen üben auf den Keimungsprozeß, soweit die Keimlinge nicht zugrunde gehen, eine sehr eigenartige Wirkung aus, welche darin besteht, daß das Längenwachstum der Zellen zwar gehemmt, die Bildung neuer Zellen aber nicht unterbunden wird. Keimwurzeln und Koleoptile sind bei den behandelten Körnern sehr kurz und bedeutend dicker als bei unbehandelten (siehe Abbild. I und II). Es sind dies Veränderungen, die bei der Beizung mit anderen Quecksilberverbindungen, z. B. Quecksilbersublimat, selbst in hoher Konzentration in dieser eigenartigen Form nicht auftreten.

Untersucht wurden außer Quecksilberchlorid, Quecksilberbromid und -jodid die entsprechenden Derivate des Quecksilbermethyls, Quecksilberäthyls und -isopropyls sowie das Quecksilberdimethyl, Quecksilberdiäthyl und einige organische Quecksilberbasen der Formel: $\text{Hg} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{R} \end{smallmatrix}$.

Von diesen Verbindungen wurde jeweils die Menge, welche einem $\frac{1}{10\,000}$ Mol. Quecksilber (0,2 g) entspricht, in entsprechend abgestufter Konzentration verwendet.

Die Untersuchungsbefunde sind in der nachstehenden Tabelle Nr. 2 zusammengefaßt.

Keimfähigkeit-Winterweizen.

Konzentration = $\frac{1}{10\,000}$ Mol. Hg.

Tabelle 2.

Lfd. Nr.	Verbindung:	Art der Behandlung	Gekeimt					Zus. $\frac{0}{0}$ $\frac{0}{0}$ 1. Mittel	Giftwirkung überstanden n. 10 Tagen $\frac{0}{0}$ im Mittel
			nach 2 Tagen $\frac{0}{0}$ i. Mittel	nach 3 Tagen $\frac{0}{0}$ i. Mittel	nach 6 Tagen $\frac{0}{0}$ i. Mittel				
1	Wasserbad	1 h Tauchen $\frac{1}{2}$ h Nachwaschen	34 32 38 38	62 61 59 58	2 4 75 2	2 3.—	98 97 98 100	98.25	—
2	Quecksilbermethylchlorid	do.							1.25
3	Quecksilbermethylbromid	do.							12.25
4	Quecksilbermethyljodid	do.							1.75
5	Quecksilbermethylhydroxyd	do.							0.50

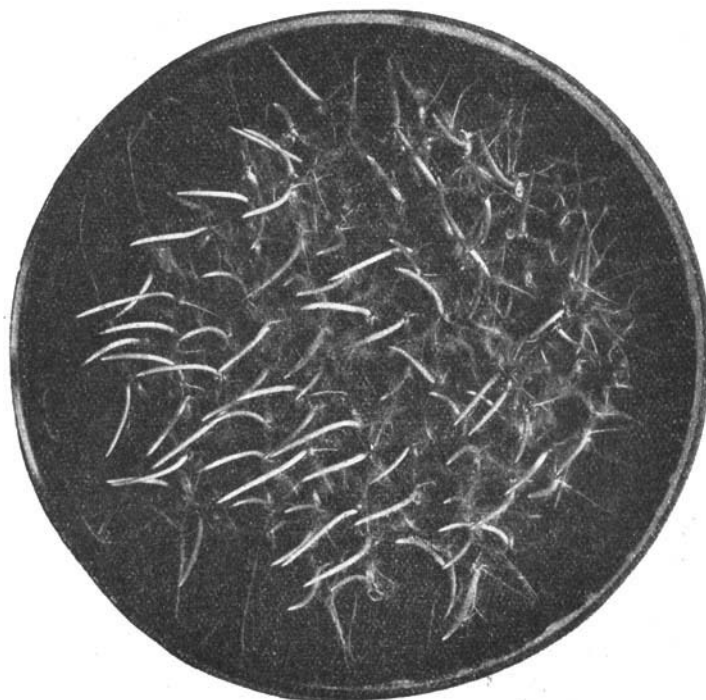
Konzentration = $\frac{1}{20\,000}$ Mol. Hg.

Lfd. Nr.	Verbindung:	Art der Behandlung	nach 2 Tagen $\frac{0}{0}$ i. Mittel	nach 3 Tagen $\frac{0}{0}$ i. Mittel	nach 6 Tagen $\frac{0}{0}$ i. Mittel	Zus. $\frac{0}{0}$ $\frac{0}{0}$ 1. Mittel	Giftwirkung überstanden n. 10 Tagen $\frac{0}{0}$ im Mittel
6	Quecksilbermethylchlorid	do.					15.0
7	Quecksilbermethylbromid	do.					83.75
8	Quecksilbermethyljodid	do.					66.25
9	Quecksilbermethylhydroxyd	do.					18.75

Konzentration = $\frac{1}{50\,000}$ Mol. Hg.

Lfd. Nr.	Verbindung:	Art der Behandlung	Gekeimt					Zus. $\frac{0}{0}$ $\frac{0}{0}$ 1. Mittel	Giftwirkung überstanden n. 10 Tagen $\frac{0}{0}$ im Mittel
			nach 2 Tagen $\frac{0}{0}$ i. Mittel	nach 3 Tagen $\frac{0}{0}$ i. Mittel	nach 6 Tagen $\frac{0}{0}$ i. Mittel				
10	Quecksilbermethylchlorid	do.							65.0
11	Quecksilbermethylbromid	do.							89.0
12	Quecksilbermethyljodid	do.							75.0
13	Quecksilbermethylhydroxyd	do.							76.0

Bemerkenswert ist, daß die Quecksilberalkylverbindungen, die für den tierischen Organismus außerordentlich starke Gifte darstellen, diese Wirkung auch auf die Lebenstätigkeit der Sporen und Pflanzen ausüben, obwohl diese Verbindungen an sich eine ätzende Wirkung nicht zeigen. Das Quecksilberdimethyl ist beispielsweise eine indifferente, in Wasser unlösliche, bei 96° siedende Flüssigkeit, welche trotzdem in Dampfform oder in sehr schwach alkoholischer Lösung, und zwar in einer Verdünnung, in der Alkohol nicht störend wirkt, die Keimung ganz außerordentlich beeinträchtigt. Es handelt sich demnach bei diesen Substanzen nicht etwa um eine Plasma zerstörende Quecksilberwirkung durch Metallionen in gewöhnlichem Sinne, sondern es wirkt das ganze Molekül als solches, als Komplexion³⁾ schädigend ein. Ähnliche Beobachtungen hat man beim Quecksilber-



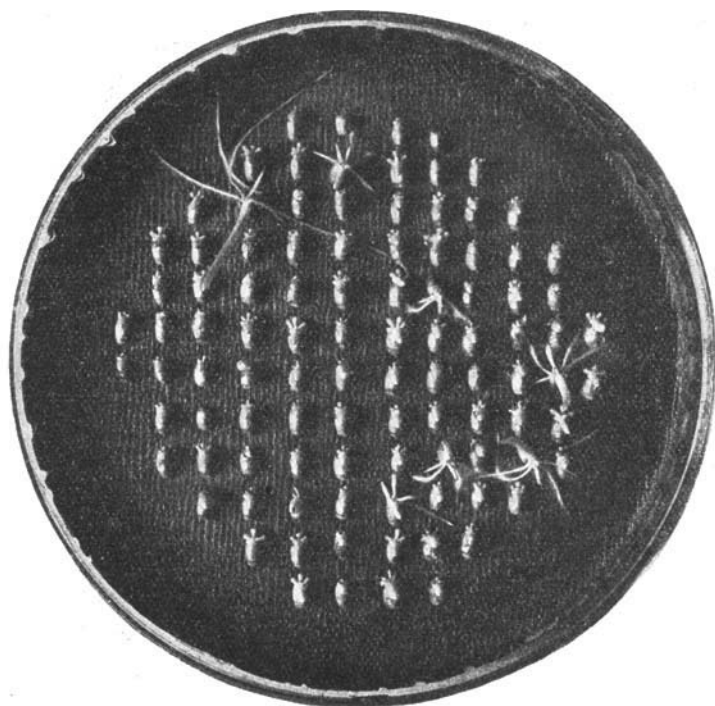
$\frac{1}{20\,000}$ Mol. Hg in Form von HgCl_2 , behandelt 1 Stunde, $\frac{1}{2}$ Stunde nachgewaschen. Winterweizen „General v. Stocken“. Keimung nach 6 Tagen.

dimethyl⁴⁾ gegenüber dem tierischen Organismus gemacht, auf den es als Komplexion vorwiegend neurotrop unter Zerstörung des Zentralnervensystems einwirkt.

³⁾ Vgl. P. Hepp, Archiv exp. Pathol. Pharmacol. 23, 91 [1887].

⁴⁾ A. Oswald, Chem. Konst. und pharmak. Wirkung, Berlin 1924, 727.

II.



$\frac{1}{20000}$ Mol. Hg in Form von $\text{Hg} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$, behandelt 1 Stunde, $\frac{1}{2}$ Stunde nachgewaschen. Winterweizen „General v. Stocken“. Keimung nach 4 Tagen.

Aus den Untersuchungen [Tabelle Nr. 1] ergibt sich, daß die Halogenverbindungen des Quecksilbers bei gleichem Quecksilbergehalt in ihrer abtötenden Wirkung gegen Gerstenhartbrand vom Quecksilberchlorid über das Bromid zum Jodid steigen, mithin, daß das Jodquecksilber in Form seines Jodkalidoppelsalzes, das wirksamste ist.

Die entsprechenden komplexen Quecksilberverbindungen, in denen ein Halogenatom durch eine Alkylgruppe ersetzt ist, sind entsprechend der Zunahme der Lipoidlöslichkeit bedeutend wirksamer als die rein anorganischen Quecksilbersalze.

Während z. B. beim Quecksilberchlorid noch bei $\frac{1}{100000}$ Mol. Hg eine Keimung der Sporen bis zu 50 % auftritt, ist die Abtötung derselben beim Quecksilbermethylchlorid bereits vollständig. Das Quecksilbermethylbromid und das Quecksilbermethyljodid sind noch wirksamer, so daß auch in dieser Reihe die fungizide Wirkung von Chlor zum Jod zunimmt.

Führt man dagegen statt der Methylgruppe eine Äthyl- oder Isopropylgruppe ein, so tritt die verstärkte fungizide Wirkung der Halogene in den Hintergrund.

Auf die keim-schädigende Wirkung der Quecksilberhalogenalkyle ist schon hingewiesen, auch in dieser Reihe zeigen sich zwischen Chloriden, Bromiden und Jodiden Unterschiede.

Sind beide Valenzen des Quecksilbers durch Alkyle gesättigt, wie dies beim Quecksilberdiäthyl der Fall ist, so ist die sporentötende und die keim-schädigende Wirkung geringer, sie ist aber noch erheblich höher als die des Quecksilbersublimats. [A. 22.]

Auf der Suche nach den Manganhomologen Nr. 43 und 75. II.¹⁾

Von WILHELM PRANDTL, München.

(Eingeg. am 18. März 1927.)

Die Redaktion der Zeitschrift für angewandte Chemie hat mir in dankenswerter Weise Gelegenheit gegeben, zu den Abhandlungen von W. und I. Noddack sowie von O. Berg²⁾ über den Nachweis der Ekamangane Stellung zu nehmen. Ein Teil der auf mich bezüglichen Äußerungen der Genannten ist bereits im September vergangenen Jahres, allerdings an schwer zugänglicher Stelle³⁾, erschienen; meine Erwiderung darauf ist in den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft⁴⁾ zu finden, so daß ich mich hier in dieser Beziehung kurz fassen kann. Im übrigen mache ich aber von der gebotenen Gelegenheit zur Aussprache gerne Gebrauch. Der Umstand, daß mein Aufsatz seines Umfanges wegen nicht in unmittelbarem Anschluß an die Abhandlungen von Noddack und Berg erscheinen konnte, ermöglicht mir, auch die inzwischen in der Zeitschrift für physikalische Chemie⁵⁾ erschienene Abhandlung von Ida und Walter Noddack, „Darstellung und einige chemische Eigenschaften des Rheniums“, zu berücksichtigen.

I. Zum Aufsatz von W. und I. Noddack.

Was zunächst mein persönliches Verhalten gegen die Verfasser, das anscheinend von ihnen unangenehm empfunden wurde, betrifft, so möchte ich folgendes feststellen. Nachdem wir in der zweiten Hälfte des Jahres 1925 die Angaben von Noddack und Tacke nachgeprüft und die Ekamangane in unseren Mineralien nicht aufgefunden hatten, ebensowenig in dem uns von den Verfassern über-

sandten Präparat, machte ich W. und I. Noddack brieflich den Vorschlag, zur Aufklärung des widersprechenden Befundes zu gestatten, daß mein (inzwischen in die Technik übergetretener) Mitarbeiter A. Grimm sie besuche und durch persönliche Aussprache und Besichtigung ihrer Einrichtungen in die Lage versetzt werde, ihre Arbeitsweise möglichst genau kennenzulernen. Gleichzeitig lud ich sie ein, ihrerseits mein Laboratorium zu besuchen und mit unserer Apparatur spektroskopische Aufnahmen ihrer Präparate zu machen. Sie haben von dieser Einladung leider keinen Gebrauch gemacht. A. Grimm besuchte dagegen W. und I. Noddack sowie O. Berg und richtete an sie eine Reihe von Fragen, deren Beantwortung zur Aufklärung beitragen konnte. Die Auskünfte, die er erhielt, hat er unmittelbar nachher schriftlich festgehalten. Ich hatte weder früher noch habe ich jetzt Anlaß, an der Zuverlässigkeit seiner Notizen zu zweifeln, zumal Herrn Grimm als meinem langjährigen Mitarbeiter die in Betracht kommende chemische Technik ebenso wie die röntgenspektrographische durchaus geläufig war. Er hat die von ihm benutzten Apparate selbst gebaut, den zur Nachprüfung der Angaben von Noddack und Berg benutzten unter Verwertung der Erfahrungen, die er in Siegbahns Laboratorium machen durfte. Die Bemerkung W. und I. Noddacks, daß wir erst den Beweis erbringen müßten, daß unser Spektrograph einen Gehalt von einigen Prozenten eines Schwermetalles noch deutlich erkennen läßt, wäre unter diesen, dem Ehepaar Noddack bekannten Umständen besser unterblieben. Wir haben uns in vielen Fällen von der großen Empfindlichkeit unseres Spektrographen überzeugt, der z. B. stets das Platinspektrum lieferte, wenn das untersuchte Präparat in

¹⁾ Ztschr. angew. Chem. 39 [1926] 1049 ff. — ²⁾ Ebenda 40 [1927] 250—256.

³⁾ Metallbörse 16 [1926] 2129.

⁴⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 60 [1927] 621.

⁵⁾ Ztschr. physikal. Chem. 125 [1927] 264.