

Zeitschrift für angewandte Chemie

40. Jahrgang S. 1387—1410

Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 15

24. November 1927, Nr. 47

Ludwig Darmstaedter

geb. zu Mannheim, den 9. August 1846, gest. zu Berlin, den 18. Oktober 1927.

Von Prof. Dr. JULIUS RUSKA,

Institut für Geschichte der Naturwissenschaften Berlin.

(Eingeg. 8. November 1927.)

Im Alter von über 81 Jahren ist Ludwig Darmstaedter, der Verfasser des „Handbuchs zur Geschichte der Naturwissenschaft und Technik“ und der Begründer der in der Staatsbibliothek zu Berlin bewahrten „Dokumenten-Sammlung Darmstaedter“, aus dem Leben geschieden. Es ist nicht mehr als billig, daß ihm auch diese Zeitschrift ein Wort des Gedenkens widmet.

Wandern und Sammeln hatten schon den Knaben, das jüngste Kind einer Mannheimer Kaufmannsfamilie, mit der Natur in engen Verkehr gebracht. Mit 18 Jahren zur Hochschule entlassen, fesselt ihn zuerst der Mineraloge Robert Blum, dann die Chemie unter Bunsen und Erlenmeyer. Nach der Promotion verläßt er 1868 Heidelberg, um sich in Leipzig unter Kolbe, in Berlin unter Wichelhaus weiter fortzubilden. Nach Veröffentlichung einer Reihe von Arbeiten aus dem Gebiet der organischen Chemie bringt er auch einige Wanderjahre im Ausland zu. Dann wird er Teilhaber der Glycerinfabrik von Dr. B. Jaffé, die sich (von 1884 an) durch Erweiterung ihres Betriebes auf die Reindarstellung des Lanolins glänzend weiterentwickelte. In dieser Zeit, bis zu seinem 60. Lebensjahre, verwendete Darmstaedter große Mittel auf das Sammeln von Handschriften und Briefen hervorragender Gelehrter und auf die Erwerbung einer kostbaren Sammlung alter Porzellane. Seiner Lust am Reisen dienten nicht nur zahlreiche Wanderfahrten durch die Länder und Städte Europas, sondern bis 1894 auch ungezählte Bergbesteigungen in den Alpen, bei denen er keine körperliche Anstrengung und Gefahr scheute.

Mit 60 Jahren zog sich Darmstaedter von den Geschäften zurück, um nun seine ganze Zeit dem Ausbau der Sammlungen und literarischer Tätigkeit zu widmen. Schon 1907 übergibt er seine Handschriften der Kgl. Bibliothek, wo sie, bis auf den heutigen Tag ständig vermehrt, ein unschätzbares Studienmaterial für den Historiker der Naturwissenschaften darstellen.

Schon ein Jahr darauf erscheint das obengenannte Handbuch, das die Daten der naturwissenschaftlichen Fortschritte in chronologischer Ordnung aneinanderreihet.

Mit großem Geschick handhabte Darmstaedter die Form des biographischen Essays. Zahlreiche derartige Arbeiten, die sich meist an einen in seiner Sammlung vorhandenen Brief anlehnen, hat er in Tageszeitungen veröffentlicht. Am bekanntesten dürften seine zum 80. Geburtstag veröffentlichten „Biographischen Miniaturen“, fünfzig Biographien von Naturforschern und Erfindern des 16. bis 19. Jahrhunderts, geworden sein. Auch dem „Irrsinn des Phlogistons“ und seinen Vertretern ist ein Abschnitt des Buches gewidmet; der Sammeltitle zeigt, wie temperamentvoll sich der Achtzigjährige noch äußern konnte. Die letzte Arbeit, die er verfaßte — sie ist in der „Vossischen Zeitung“ eine Woche nach seinem Tode veröffentlicht —, behandelt Leben und Leistungen des Chemikers und Chemiehistorikers Berthelot.

Je seltener es in unserer Zeit vorkommt, daß einem Zwecke, der nicht unmittelbaren Gewinn verspricht, Reichtum dienstbar gemacht wird, desto dankbarer müssen die Vertreter derart aussichtsloser Betätigungen Männern von dem Schlage Ludwig Darmstaedters sein. Es muß aber betont werden, daß das Sammeln und Bereitstellen geschichtlichen Materials nur der erste Schritt ist. Um das Material nutzbar zu machen, müssen lebendige Kräfte am Werk sein, die gelernt haben, Geschichte zu schreiben. Warum könnte nicht, als unerläßliche Ergänzung zur Dokumenten-Sammlung, durch andere Mäzene eine Professur für Geschichte der Mathematik und Astronomie, eine Professur für Chemiegeschichte, eine Professur für Geschichte der Geologie und Paläontologie und ähnliches gestiftet werden? Dann könnte vielleicht auch in Deutschland noch nachgeholt werden, was seit einem halben Jahrhundert versäumt worden ist!

[A. 127.]

Über die Zusammensetzung des Holzgeistöls und Acetonöls.

Von Prof. Dr. HANS PRINGSHEIM.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.

(Eingeg. 5. Juni 1927.)

Das Holzgeistöl stellt den bei der Rektifikation des rohen Holzgeistes, der seinerseits bei der Holzverkohlung neben den Gasen, dem Teer und der Holzkohle direkt entsteht, abfallenden Nachlauf des Methylalkohols dar. Es entsteht also aus den pyrogenen Zersetzungsprodukten aller Bestandteile des Holzes, der Cellulose, den Hemicellulosen, den Inkrustationssubstanzen und den in geringeren Mengen im Holze vorhandenen Bestandteilen, wie den Eiweißstoffen, den Fetten, den Wachsen und anderen.

Der rohe Holzgeist entstammt dem Holzeßig, der wäßrigen Flüssigkeit, die bei der trockenen Destillation

des Holzes entsteht. Zur Darstellung von „Graukalk“ wird der rohe Holzeßig durch Absetzen von dem suspendierten und durch Destillation von dem schwerflüchtigen, gelösten Teer befreit. Der so gereinigte Rohzeßig, Helzeßig genannt, wird mit Kalk neutralisiert. Die neutrale Flüssigkeit enthält dann außer Calciumacetat, Methylalkohol und Aceton noch 0,1—0,5% gelöste Öle, die bei der nachfolgenden Rektifikation als Nachlauf gewonnen werden.

Die Zusammensetzung des Holzgeistöls ist eine recht wechselnde, was sich besonders im Gehalt an wasserlöslichen Anteilen und ungesättigten Verbindungen aus-

prägt. Sie hängt von der Holzart und den äußeren Bedingungen der Verkohlung¹⁾, wie Dauer und Temperatur, ab. Klason²⁾ hat gezeigt, daß man bei schneller Temperatursteigerung eine einzige Verkohlungsreaktion erzielt, während bei langsamer mehrere schwächere Reaktionen stattfinden, weil dann die in der Retorte freiwerdende Reaktionswärme fortgeleitet wird.

Die einzelnen Bestandteile des Holzgeistöls können wir nur in wenigen Fällen direkt auf die verschiedenen, das Holz zusammensetzenden Körperklassen zurückführen, schon deshalb, weil das Holzgeistöl wohl in den seltensten Fällen die direkt aus dem Holz entstehenden Abbauprodukte enthält; diese werden vielmehr während des Prozesses der Holzverkohlung vielfältig durch Kracken an den heißen Retortenwänden und der Holzkohle, durch Wasserabspaltung, Hydrierung, Umlagerung, Ringschluß und Ringsprengung verändert. Die Methylalkohol und andere Methoxylgruppen enthaltenden Körper, wie der Glykol-dimethyläther, entstehen aus den Methoxylgruppen des Lignins, während aus Körpern, die ursprünglich keine Methoxylgruppen enthalten, wie die Polysaccharide, keine oder nur Spuren Methylalkohol erhalten werden. So fand Sarazin³⁾ bei der Destillation von reiner Cellulose in den entstandenen Ölen neben Essigsäure, Aldehyden und Ketonen nur Furan-derivate, die aus den Pentosen entstehen. Harries⁴⁾ hat aus dem Destillationsprodukt von Buchenholz α - und β -Methylfuran isoliert. Bei der Destillation von Zucker mit Kalk erhielt Emil Fischer⁵⁾ ebenfalls Furan-derivate und Propylaldehyd, die er auch in den leichtsiedenden Bestandteilen des Holzteeres auffand.

Das Acetonöl gehört nicht zu den bei der Holzverkohlung direkt entstehenden Produkten. Der zur Fabrikation des Acetons zur Anwendung kommende holzessigsäure Kalk, der sogenannte Graukalk, enthält immer neben Calciumacetat höhermolekulare homologe Begleitprodukte, die bei der trockenen Destillation des Graukalks ebenfalls in Reaktion treten unter Bildung flüchtiger Zersetzungsprodukte, meist höherer Ketone und Aldehyde. Die so gebildeten primären Produkte gehen im Verlaufe des bei hoher Temperatur und unter zeitweiser Überhitzung sich abspielenden Prozesses untereinander mannigfache Kondensationsreaktionen ein und erleiden weitere Umlagerungen und Zersetzungen; so entstehen noch eine Anzahl sekundärer Nebenprodukte, die, zusammen mit den oben erwähnten, nach der Trennung vom reinen Aceton, die Acetonöle bilden. Diese Trennung geschieht durch Auswaschen des Rohacetons mit Wasser; hierbei bilden sich zwei Schichten, da die höheren Ketone und die anderen Bestandteile des Acetonöls als wasserunlösliche Stoffe obenauf schwimmen und abgeschieden werden können.

Die einzelnen Bestandteile der beiden Öle sind unter gleichzeitiger Angabe ihrer Siedepunkte in den nachstehenden Tabellen zusammengestellt, wobei eine möglichst vollständige Aufzählung der bisher isolierten Individuen unter Angabe der Literatur angestrebt wurde. Wenn man von den teerartigen Produkten der Destillation der Kohle und des Holzes absieht, dürften wohl

kaum andere technische Nebenprodukte ähnlich komplizierter Zusammensetzung durch die Isolierung so vieler Einzelbestandteile so weitgehend aufgeklärt sein. Es ist anzunehmen, daß die Hauptmenge der niedrigsiedenden Bestandteile beider Öle, gestützt auf eine vielseitige Vorarbeit anderer Forscher, von mir in mehr als fünfjähriger Arbeit erfaßt worden ist. Sicher sind in den hochsiedenden Fraktionen noch nicht entdeckte Individuen vorhanden, die sich wegen ihrer geringen Menge und ihrer Zersetzlichkeit nur sehr schwer isolieren lassen, leider befinden sich unter den höchst-siedenden einige Flüssigkeiten, deren Isomerieverhältnisse besonders bezüglich der Lage der Seitenketten noch ungenügend geklärt sind; die höchstsiedenden Laktone sind noch von unbekannter Konstitution z. T. deshalb, weil diese Körperklasse noch ungenügend erforscht und synthetisch noch wenig dargestellt worden ist. Der Holzverkohlungs-Industrie-A.-G. in Konstanz, welche meine Forschungen jahrelang unterstützte, gebührt ein wesentlicher Anteil an dem bisher Erreichten.

Das Holzgeistöl ist wesentlich komplizierter zusammengesetzt, als das Acetonöl, welches ja aus einem bedeutend einfacheren Ausgangsmaterial, nämlich ausschließlich den an Kalk gebundenen sauren Anteilen der Holzverkohlung, stammt. Verschiedene Bestandteile, besonders unter den Ketonen mit offener Kette und mit Ringstruktur, wurden in beiden Ölen aufgefunden.

Bemerkenswert ist vor allem das Vorkommen homologer Reihen, meistens von der Drei- bis etwa zur Sieben-Kohlenstoffgrenze; doch sind gelegentlich auch Bestandteile mit acht und neun Kohlenstoffatomen isoliert worden. Im Holzgeistöl wie im Acetonöl herrschen die Ketone vor, und sie bilden sowohl nach Zahl der Individuen, wie auch der Menge nach, den Hauptanteil. Es überwiegen die Methylketone, und stets dürfte das Methylpropylketon am ausgiebigsten isolierbar sein; neben ihm steht das Methyläthylketon und die nächstverwandten Homologen. Im Holzgeistöl wurden elf und im Acetonöl vier Stofftypen aufgefunden, in ersterem Ketone, Diketone, Cyclopentanone, Cyclohexanone, Furan, Aldehyde, Alkohole, Äther, Kohlenwasserstoffe, Säuren und Laktone. Im Acetonöl Ketone, Aldehyde, Cyclopentanone und Cyclohexanone.

Was die Entstehung der verschiedenen Klassen betrifft, so läßt sich hierüber nicht allzuviel aussagen. Die Ketone dürften hauptsächlich bei der Destillation abgesättigter Fettsäuren entstanden sein, daneben ist, wenn auch in weit geringerem Maße, an eine Umlagerung ungesättigter Alkohole zu denken, die nach den Untersuchungen von Delabye-Dumoulin⁶⁾ unter dem katalytischen Einfluß von Kupfer oder Nickel vor sich gehen kann; so entsteht nahe bei 300° aus dem Vinyläthylalkohol $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH}(\text{OH})-\text{C}_2\text{H}_5$ das Diäthylketon und in analoger Weise aus dem Vinyl-propylalkohol und dem Vinyl-butylalkohol das Äthyl-propyl- resp. das Äthyl-butylketon in guter Ausbeute. Auch eine Abspaltung einer Methylgruppe aus um ein Kohlenstoffatom reicheren Ketonen ist nach den neuesten interessanten Untersuchungen von Suida⁷⁾, z. B. für die Entstehung von Methyläthyl- aus Methylpropylketon, in Betracht zu ziehen. Schwieriger ist die Bildung der Diketone zu erklären. Was die cyclischen Ketone angeht, so können sie durch Ringschluß unter Kohlensäureabspaltung aus Dicarbonsäuren entstanden sein, die ihrerseits in den Ölen nicht mehr vorhanden sind. Hierzu

¹⁾ Bunberry-Elsner, Holzdestillation 1925; Hawley, Wooddestillation 1923.

²⁾ Hawley-Schreiber, Holzdestillation 1926; Klason, Heidenstamm u. Norlin, Ztschr. angew. Chem. **22**, 1214 [1909]; **23**, 1257 [1910].

³⁾ Sarazin, Arch. Sciences physiques nat., Genève (4) **46**, 1 [1918].

⁴⁾ Harries, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**, 37 [1898].

⁵⁾ E. Fischer u. Laycock, ebenda **22**, 105 [1889].

⁶⁾ Delabye u. Dumoulin, Compt. rend. Acad. Sciences **180**, 1277 [1925].

⁷⁾ Suida u. Pöll, Ztschr. angew. Chem. **40**, 505 [1927].

Name	Bruttoformel	Strukturformel	Siedepunkt	Literatur
Fortsetzung von c) Cyclo-pentanone				
22. Methyl-cyclopentenolon	$C_6H_8O_2$		Schmp. 106° Sdp. 210°	19
d) Hexanone				
23. Cyclo-hexanon	$C_6H_{10}O$		155° 156°	20
24. Methyleyclo-hexenon	$C_7H_{10}O$			5
25. Dimethylcyclo-hexenon	$C_8H_{12}O$		fraglich, ob dasselbe wie im Acetonöl	5
*) Stellung unbekannt.				
e) Furane				
26. Furan	C_4H_4O		31,4 - 31,6° bei 756 mm	2, 3
27. α-Methyl-furan (Silvan)	$C_5H_6O_2$		63°	2, 3, 4, 9, 11
28. β-Methyl-furan	C_5H_6O			5
29. α, α₁-Dimethylfuran	C_6H_8O		94°	9, 11
30. Trimethyl-furan	$C_7H_{10}O$		200°	9
31. α-Äthyl-dihydrofuran	$C_6H_{10}O$		109 - 110°	21
32. α-Äthyl-α₁-methyl-dihydrofuran	$C_7H_{12}O$		125°	21
33. α, α₁-Dimethyl-tetrahydrofuran	$C_6H_{12}O$		108°	21
f) Aldehyde				
34. Formaldehyd	CH_2O		---	5
35. Acetaldehyd	C_2H_4O		21°	3, 15, 18
36. Propionaldehyd	C_3H_6O		49°	3, 8, 15
37. n-Valeraldehyd	$C_5H_{10}O$		102°	9
38. i-Valeraldehyd (Dimethylpropion- aldehyd)	$C_5H_{10}O$		92°	20, 27
39. Trimethyl-acetaldehyd	$C_5H_{10}O$		74—75°	20, 27
40. Furfurol	$C_5H_4O_2$		161 - 162°	12, 13
41. β-Methyl-furfurol	$C_6H_6O_2$		187°	14
42. Oxymethyl-furfurol	$C_6H_6O_3$		72° 0,02 mm	7

- 14) Hill u. Jennings, Amer. Chem. Journ. 15, 161 [1891].
 15) Krämer u. Grodski, Ber. Dtsch. chem. Ges. 7, 1492 [1874]; 9, 1921 [1876].
 16) Krämer u. Grodski, ebenda 7, 1356 [1874].
 17) Looft, ebenda 27, 1542 [1894].
 18) Mabery, Journ. Amer. chem. Soc. 5, 259 [1883].
 19) Meyerfield, Chem.-Ztg. 36, 549 [1912].
 20) H. Pringsheim u. Leibowitz, Ber. Dtsch. chem. Ges. 56, 2039 [1923].
 21) H. Pringsheim u. Gorgas, ebenda 57, 1562 [1924].
 22) H. Pringsheim u. Schreiber, Cellulosechemie 8, 45 [1927], mitbearbeitet von A. Beiser, Doster, Loofmann, Pojarlieff, Rosen, Steinitz.
 23) A. Renard, Compt. rend. Acad. Sciences 119, 165, 652 [1894].
 24) Vladesco, Bull. Soc. chim. France (3) 3, 510 [1890].
 25) Völckel, LIEBIGS Ann. 80, 310 [1851].
 26) Wislicenus u. Hentschel, ebenda 275, 318 [1893].
 27) Wislicenus u. Looft, ebenda 275, 369 [1893].

Tabelle II.

Acetonöl.

Name	Bruttoformel	Strukturformel	Siedepunkt	Literatur
Ketone				
1. Aceton	C ₃ H ₆ O	—	66°	1, 2, 6, 7
2. Methyl-äthylketon	C ₅ H ₁₀ O	CH ₃ -CO-C ₂ H ₅	80–81°	1, 2, 6, 7
3. Methyl-propylketon	C ₆ H ₁₂ O	CH ₃ -CO-C ₃ H ₇	101–103°	1, 2, 6, 7
4. Methyl- <i>i</i> -propylketon	C ₆ H ₁₂ O	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3$	92°	1, 2, 6, 7
5. Methyl- <i>n</i> -butylketon	C ₇ H ₁₄ O	CH ₃ -CO-C ₄ H ₉	126–127°	1, 2, 6, 7
6. Äthyl-propylketon	C ₇ H ₁₄ O	C ₂ H ₅ -CO-C ₃ H ₇	129–132°	4
7. Äthyl- <i>i</i> -propylketon	C ₇ H ₁₄ O	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{CH}-\text{CO}-\text{C}_2\text{H}_5$	113–117°	4
8. Methyl- <i>i</i> -butylketon	C ₇ H ₁₄ O	CH ₃ -CO-C ₄ H ₉	116–117°	7
9. Methyläthyl-aceton	C ₆ H ₁₂ O	CH ₃ -CO-CH $\begin{array}{c} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	118–119°	7
10. Mesityloxyd	C ₆ H ₁₀ O	CH ₃ -CO-CH=C $\begin{array}{c} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array}$	128–129°	7
11. Propyl- <i>i</i> -propylketon	C ₇ H ₁₄ O	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{CH}-\text{CO}-\text{C}_3\text{H}_7$	130–131°	7
12. Asym-Diäthyl-aceton	C ₇ H ₁₄ O	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3$	136–137°	7
13. 3-Methyl-hexen-(3)-on-(5)	C ₇ H ₁₄ O	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \text{C}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3$	147–148°	7
14. Methyl- <i>n</i> -amylketon	C ₇ H ₁₄ O	CH ₃ -CO-(CH ₂) ₄ CH ₃	151–152°	7
Aldehyde				
15. Acetaldehyd	C ₂ H ₄ O	—	21°	1, 2, 6
16. Önanthaldehyd	C ₇ H ₁₄ O	CH ₃ ·(CH ₂) ₃ C $\begin{array}{c} \diagup \text{H} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$	154°	4
17. Hexahydrobenzaldehyd	C ₇ H ₁₂ O	CH ₂ $\begin{array}{c} \diagup \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$ CH-C $\begin{array}{c} \diagup \text{H} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$	77–78° 18 mm	4
18. Aldehyd	C ₈ H ₁₆ O	unbekannt	63–64° 18 mm	4
19. Cyclohexylpropionaldehyd	C ₉ H ₁₈ O	CH ₂ $\begin{array}{c} \diagup \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$ CH-CH ₂ -CH ₂ -C $\begin{array}{c} \diagup \text{H} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$	87–89° 18 mm	4
Pentanone, Hexanone, Hexenone				
20. Cyclopentanon	C ₅ H ₈ O	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \diagup \text{OC} \\ \diagdown \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$	129–130°	5
21. 3-Methylcyclohexanon	C ₇ H ₁₂ O	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ \diagup \text{OC} \quad \diagdown \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	64–66° 15 mm	4
22. 2,6-Dimethylcyclohexanon	C ₈ H ₁₄ O	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{OC} \begin{array}{c} \diagup \text{CH}-\text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}-\text{CH}_2 \end{array} \text{CH}_2 \end{array}$	70–75° 15 mm	4
23. 1,3,3-Trimethylcyclohexanon	C ₉ H ₁₆ O	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{OC} \begin{array}{c} \diagup \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}-\text{CH}_2 \end{array} \text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array} \end{array}$	77–80° 15 mm 61° 11 mm	4 3
24. Dimethylcyclohexenon (2,6 ?)	C ₈ H ₁₂ O	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{OC} \begin{array}{c} \diagup \text{CH}-\text{CH}_2 \\ \diagdown \text{C} \quad \text{CH} \end{array} \text{CH}_2 \end{array}$	83–85° 15 mm	4
25. Trimethylcyclohexenon	C ₉ H ₁₄ O	unbekannt	90–91° 15 mm	4
26. Isophoron	C ₉ H ₁₄ O	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{OC} \begin{array}{c} \diagup \text{CH}_2-\text{C} \\ \diagdown \text{CH}-\text{C} \end{array} \begin{array}{c} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array} \end{array}$	74–75° 11 mm	3
27. Dihydroisophoron	C ₉ H ₁₆ O	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{OC} \begin{array}{c} \diagup \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_2-\text{C} \end{array} \begin{array}{c} \diagup \text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array} \end{array}$	53–54° 11 mm	3

Name	Bruttoformel	Strukturformel	Siedepunkt	Literatur
Fortsetzung von Pentanone, Hexanone, Hexenone				
28. 1,3,3-Trimethyl(bicyclo-[1,7,8,4])hexenon	$C_{11}H_{16}O$		93,5° 13 mm	3
29. Tanacetophoron	$C_8H_{12}O$		83—84° 11 mm	3

¹⁾ A. u. P. Buisine, Compt. rend. Acad. Sciences **128**, 561, 885 [1899].

²⁾ Jones, Journ. Soc. chem. Ind. **38**, 108 [1919].

³⁾ H. Pringsheim u. J. Bondi, Ber. Dtsch. chem. Ges. **58**, 1409 [1925].

⁴⁾ H. Pringsheim u. A. Schreiber, Cellulosechem. **8**, 45 [1927].

⁵⁾ Vorländer, Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**, 1841 [1896].

⁶⁾ Wolfes, Chem.-Ztg. **14**, 1141 [1890].

⁷⁾ Suida u. Pöll, Ztschr. angew. Chem. **40**, 505 [1927].

Über die Einwirkung verschiedener Metalle auf Lösungen von Beizmitteln.

Von Dr. A. WINKELMANN,

Prüfstelle für Pflanzenschutzmittel der Biologischen Reichsanstalt, Berlin-Dahlem.

(Eingeg. am 16. April 1927.)

Die Hersteller verschiedener Beizmittel geben in ihren Gebrauchsanweisungen an, daß Lösungen dieser Mittel nicht mit ungeschützten Metallteilen in Berührung kommen dürfen. Rohweder¹⁾, der für die gleichzeitige Bekämpfung von Weizenflug- und Steinbrand und Gerstenhart- und -flugbrand die kombinierten Beize in einem Vormaischbottich einer Brennereianlage vornahm, berichtet, daß sich die Lösungen verschiedener Beizmittel (Segetan-Neu, Urania-Saatbeize [Hohenheimer-Beize]) nicht mit den kupfernen Gefäßwandungen „vertragen“, so daß die fungizide Wirkung nicht mehr genügt. Untersuchungen über die Art der Veränderung, die durch die Metalle in den Beizlösungen hervorgerufen wird, liegen nicht vor. Es ist ferner nicht bekannt, ob andere Mittel, bei denen nicht darauf hingewiesen ist, daß sie nicht mit ungeschützten Metallteilen in Berührung kommen dürfen, mit Metallen in Reaktion treten. Insbesondere ist nicht klar, ob die wirksame Substanz lediglich niedergeschlagen wird, oder ob auch von den Gefäßwandungen Metall gelöst wird, und so eine allmähliche Abnutzung der Geräte stattfindet. Festzustellen war demnach, ob und in welchem Maße die wirksame Substanz ausgeschieden wird, sei es, daß sie sich aus der Lösung als Niederschlag absetzt oder fest auf dem eingebrachten Metall haftet, ferner, ob in der Lösung bzw. in dem Niederschlag eingebrachtes Metall nachzuweisen ist. Die Untersuchungen erstrecken sich auf Germisan, Kalimat B, Segetan-Neu, Uspulun, Urania-Saatbeize (Hohenheimer Beize) und Weizenfusariol, und zwar wurden die vom Deutschen Pflanzenschutzdienst gegen Weizensteinbrand im Tauchverfahren erprobten Konzentrationen verwandt. In 1 Liter der Beizlösung wurden 2 Platten von je 240 qcm Größe aus 1 bis 2 mm starkem Kupfer-, Zink- oder Eisenblech gebracht, so daß auf die Lösung insgesamt 960 qcm Metallfläche wirkte. Die Platten wurden vor dem Hineinbringen in die Lösung gründlich gereinigt. Nach Verlauf einer Stunde wurden die Platten aus der Lösung herausgenommen. Lose anhaftende Teilchen wurden durch Schwenken in der Lösung abgespült. Der entstandene Niederschlag wurde auf Papierpülpe abfiltriert und dann samt der Papierpülpe mit Schwefelsäure und Hydroperoxyd oxydiert. Die Bestimmung des Quecksilbers erfolgte nach

der von Hilgendorff²⁾ angegebenen Methode. Die Trennung von Kupfer und Quecksilber wurde nach dem von Classen³⁾ beschriebenen Verfahren durchgeführt. Zink wurde als Zinkammoniumphosphat, Eisen als Fe_2O_3 bestimmt. Der Nachweis von Quecksilber, Zink, Kupfer und Eisen im Filtrat erfolgte nach denselben Methoden. — Zur Feststellung der fungiziden Wirkung der Lösungen wurden Weizensteinbrandsporen in den vom Deutschen Pflanzenschutzdienst für die einzelnen Beizmittel vorgeschriebenen Tauchzeiten gebeizt, abfiltriert, getrocknet und dann auf Boden ausgestrichen, der vorher getrocknet, gesiebt und dann mit einer bestimmten Wassermenge angefeuchtet war. Die Kontrolle erfolgt am 5., 7. und 10. Tag. In den Tabellen bezeichnet 0 = keine Keimung, × = schwache, ×× = stärkere, ××× = starke, ×××× = sehr starke Keimung. Um festzustellen, ob in Lösung gegangenes Metall die Keimfähigkeit beeinflusst, wurden Keimfähigkeitsbestimmungen mit gebeiztem Weizen nach den „Technischen Vorschriften“⁴⁾ ausgeführt.

Germisan. Von dem Präparat wurde eine 0,25%ige Lösung, 30 Minuten Tauchzeit, verwandt. Das Präparat löst sich vollkommen. Die mit Kupfer behandelte Lösung zeigt keinen, die mit Zink und Eisen behandelte einen geringen Niederschlag, der sich absetzt.

Behandlung	Filtrat		Niederschlag		Fungizide Wirkung	Keimfähigkeit
	Hg in g	Metall in g	Hg in g	Metall in g	10. Tag	10. Tag (Mittel)
Unbehandelt	0,4264	—	—	—	0	91,0
Zink	0,3444	0,0126	0,0252	—	0	94,0
Kupfer . . .	0,4166	0,0910	—	—	0	90,5
Eisen	0,3964	0,0842	0,0180	0,0152	0	92,0
Ungebeizt .	—	—	—	—	××××	94,0

Die niedergeschlagene Menge von Quecksilber ist im Verhältnis zu der in der Lösung vorhandenen Menge gering. Ebenfalls sind die in der Lösung bzw. im Niederschlag festgestellten Mengen der Metalle nicht so erheblich, daß eine starke Abnutzung der Geräte zu befürchten

²⁾ Ztschr. angew. Chem. 1926, S. 377.

³⁾ Ausgewählte Methoden der analytischen Chemie, Bd. I, S. 63.

⁴⁾ Landwirtschl. Vers.-Stat. **89**, 364 [1917].

¹⁾ Pommernblatt 1925, S. 1227.