

setzung  $\text{AlO}_2\text{H}$ . Heiß gefälltes Aluminiumhydroxyd enthält Bauxit, indem es beim Altern unter Wasser bei über  $100^\circ$  vollkommen übergeht. Kalte Fällungen sind amorph. Als künstlicher Hydrargillit erwies sich das Aluminiumhydroxyd, das sich nach *Bonsdorf*<sup>21)</sup> aus mit kalt gefälltem Hydroxyd übersättigten Aluminiumlösungen bei tagelangem Stehen ausscheidet.

Willstätter und Kraut fanden auch in den Aluminiumhydroxydgelen, wenn man sie mit wässrigem Ammoniak im Einschlußrohr unter rascher Temperatursteigerung auf  $250^\circ$  erhitzt, das *Metahydroxyd*<sup>22)</sup>  $\text{AlO}_2\text{H}$ . Es ist dann ein graustichiges, eher plastisches als flockiges Gel, das weder basische noch saure Eigenschaften hat. Es löst sich weder kalt noch warm in verdünnter oder konzentrierter Salzsäure und ebensowenig in 4%iger Natronlauge. Diese chemische Indifferenz beruht nicht auf dem Dispersitätsgrad, da andere gröber disperse Aluminiumhydroxyde viel reaktionsfähiger sind. Das Wasser ist chemisch gebunden, denn das Hydroxyd ist im trockenen Luftstrom in einem Bereich von über  $200^\circ$  (bis  $221^\circ$ ) beständig. Seine spezifische Adsorptionsfähigkeit ist aufs höchste ausgebildet. Aus einer Saccharose und Maltaselösung adsorbiert es Maltase 5mal schlechter, Saccharase aber 25mal schlechter als gewöhnliches Tonerdegel. Beim Erhitzen im trockenen Luftstrom zeigen auch die anderen Sorten von Aluminiumhydroxydgelen über  $210^\circ$  in den Entwässerungskurven Stufen von etwa  $30^\circ$  bei Zusammensetzungen, die dem Metahydroxyd sehr nahe kommen, wobei anscheinend Aluminiumoxyd oder Polyhydroxyde nebenher entstehen.

Viel komplizierter liegen die Verhältnisse bei den *Ortho-aluminiumhydroxyd* enthaltenden Gelen<sup>23)</sup>. Man erhält sie durch Ausfällen bei äußerst schwacher Hydroxylionen-Konzentration. Das erste

<sup>21)</sup> Ann. Physik Chem. 27, 275 [1833].

<sup>22)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 2458 [1925].

<sup>23)</sup> Ebenda 58, 2448 [1925].

Produkt, bei schnellem Auswaschen nach der Fällung bei  $58^\circ$  erhalten, hat acetontrocken die Zusammensetzung  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Man fällt mit viel Ammoniak, wobei die Hydroxylionen-Konzentration durch Ammonsalze niedrig gehalten wird. Bei Verwendung von weniger Ammoniak behält das Gel auch gegenüber Aceton noch Wasser. Diese erste Fällung wird als  $\alpha$ -Form bezeichnet. Bald verwandelt sie sich unter Wasserverlust in eine  $\beta$ -Form, weswegen es auf große Schnelligkeit bei der präparativen Darstellung ankommt. Hierbei wird aus einer flockigen Suspension ein gelbstichiges, kompaktes, plastisches Gel. Nach Monaten hat sich schließlich aus der  $\beta$ -Form eine dritte Art gebildet, die als  $\gamma$ -Form bezeichnet wird. Dieses Gel ist wieder weiß, flockig und nur etwas plastisch. Beim Erwärmen mit Ammoniak werden  $\alpha$  und  $\gamma$  grobdispers, also mineralisiert, unter Erhaltung der Zusammensetzung,  $\beta$  liefert ein wasserärmeres, graustichig gelbliches, ziemlich kompaktes, plastisches Gel,  $4\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Bei der Umwandlung  $\alpha \cdot \beta \rightarrow \gamma$  nehmen die basischen und sauren Eigenschaften stark ab.  $\alpha$  ist in 0,1%iger Salzsäure und 0,4%iger Natronlauge kalt löslich,  $\gamma$  sogar in 20%iger Salzsäure und 4%iger Natronlauge unlöslich. Dies kann nicht auf dem verschiedenen Dispersitätsgrad beruhen, da die drei Formen Invertin ungefähr gleich adsorbieren, was bei sehr verschiedenem Dispersitätsgrad nicht möglich wäre. Das Tetraaluminiumhydroxyd ist noch reaktionsunfähiger als  $\gamma$ .  $\beta$  ist wahrscheinlich ein Hydrat eines Polyaluminiumhydroxydes,  $\alpha$  und  $\gamma$  entsprechen der Zusammensetzung  $\text{Al}(\text{OH})_3$  und sind entweder auf Isomerie oder Polymorphie zurückzuführen.  $\gamma$  ist die beständigste Form, aus  $\beta$  entsteht sie offenbar durch Hydrolyse.

Man ersieht schon aus den hier kurz wiedergegebenen Resultaten, wie auch auf dem Gebiete der Erforschung der Hydroxyde drei- und vierwertiger Elemente die Wiederaufnahme der Bearbeitung alter Probleme mit neuen und verfeinerten Methoden zu den schönsten Ergebnissen geführt hat. [A. 185.]

## Geht Quecksilber aus Saatgut-Beizmitteln in das geerntete Korn und in das Mehl über?

Von Professor Dr. ALFRED STOCK und Dr. WILHELM ZIMMERMANN.

Chemisches Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.

(Eingeg. 30. November 1928.)

Auf diese Frage führte uns die Beobachtung<sup>1)</sup>, daß sich gelegentlich Spuren Quecksilber — wenige hunderttausendstel Milligramm (hundertstel  $\gamma$ ) täglich — in den Ausscheidungen von Personen fanden, welche keine Amalgam-Zahnfüllungen besaßen und auch sonst keine erkennbare Gelegenheit zum Aufnehmen von Quecksilber hatten. Es blieb nur die Annahme, daß sie es sich mit der Nahrung einverleibten. In der Tat konnten wir in manchem käuflichen Mehl und Backwerk Quecksilber nachweisen; z. B. ergab die Analyse einiger Proben: in 60 g Weizenmehl kein Hg; in 85 g Roggenbrot kein Hg; in 100 g anderem Roggenbrot 0,01  $\gamma$  Hg; in 50 g Weizenbrot 0,005  $\gamma$  Hg; in 81 g desgl. kein Hg; in 100 g desgl. 0,02  $\gamma$  Hg; in 57 g Zwieback kein Hg. Der Zusammenhang mit den quecksilberhaltigen Saatgut-Beizmitteln, die von der Landwirtschaft zur Verminderung der Schäden durch Steinbrand usw. in immer steigendem, heute schon überaus großem Umfange angewendet werden, lag nahe.

<sup>1)</sup> Vgl. A. Stock, Ztschr. angew. Chem. 41, 670 u. 671 [1928].

Bei der experimentellen Prüfung der Frage unterstützte uns die Badische Landwirtschaftskammer, wofür wir besonders Herrn Oberlandwirtschaftsrat *Meisner* zu Dank verpflichtet sind. Sie stellte uns Gerste (G.) und Hafer (H.) zur Verfügung, die auf ihrem Versuchsfeld in Forchheim bei Karlsruhe aus gebeiztem Saatgut im Sommer 1928 gezogen wurden.

Zur Quecksilberbestimmung dienten die jüngst beschriebenen Verfahren<sup>2)</sup>; über 0,05  $\gamma$  Hg wurde mit Diphenylcarbazon<sup>3)</sup> kolorimetriert, noch kleinere Mengen, bis hinab zu 0,005  $\gamma$ , in Form von  $\text{HgJ}_2$  unter dem Mikroskop geschätzt. An der Grenze der Bestimmbarkeit sind die quantitativen Angaben natürlich mit einer erheblichen Unsicherheit behaftet. Am *Vorhandensein* des Quecksilbers ließ die unmittelbare Beobachtung der Metallkügelchen oder des ebenso unverkennbaren roten Jodides in keinem Falle Zweifel. Die pflanz-

<sup>2)</sup> A. Stock u. W. Zimmermann, Ztschr. angew. Chem. 41, 547 [1928].

<sup>3)</sup> Das Präparat ist jetzt von E. Merck, Darmstadt, oder von Dr. Fraenkel u. Dr. Landau, Berlin N 54, zu beziehen.

lichen Stoffe wurden zunächst, um das Quecksilber in Lösung zu bringen, in zerkleinertem Zustande bei 50° unter Wasser mit Chlor behandelt; die Beizmittel nach *Carius* mit Salpetersäure oxydiert<sup>4)</sup>.

Zu einer Analyse verwendeten wir im allgemeinen 150 g, beim Stroh 50 g. Die angeführten Analysenzahlen beziehen sich durchweg auf 100 g Substanz.

Man unterscheidet Naßbeizen, mit deren Lösung das Saatgut getränkt wird, wobei verhältnismäßig große Quecksilbermengen ins Innere des Kornes gelangen, und Trockenbeizen, mit denen das Saatgut nur äußerlich bestäubt wird. Früher wurden jene bevorzugt; jetzt treten sie hinter den Trockenbeizen mehr und mehr zurück. In einigen uns von der Landwirtschaftskammer überlassenen Saatgutbeizmitteln fanden wir die folgenden Quecksilbergehalte: „Uspulun-Naßbeize“ 16,8%, „Germisan“ 16,1%, „Agfa-Saatbeize“ 13,8%, „Abavit B“ 6,7%, „Tillantin R“ 3,4%, „Tillantin-Naßbeize“ 3,3%. Das für unsere Versuche dienende Saatgut war mit „Abavit B“ nach Vorschrift trockengebeizt.

**Analysenergebnisse:**

1. Ungebeiztes Getreide. In 150 g Körnern von Winterroggen 1928 war kein Hg nachzuweisen; ebensowenig in 50 g Stroh desselben Roggens.

2. Ackererde. a) Noch nicht mit gebeiztem Saatgut in Berührung gewesene Erde: in 150 g kein Hg. b) Dieselbe Erde zwei Monate nach dem Aussäen des gebeizten Getreides: auch jetzt in 150 g keine nachweisbare Menge Hg. Das Wetter war während des Auflaufens der Saat sehr regnerisch.

3. Gebeiztes säeferdiges Saatgut. G. I. 20,0 mg Hg, II. 19,5 mg Hg; d. i. je Gerstenkorn etwa 10  $\gamma$  Hg. H. I. 20,0 mg Hg, II. 20,0 mg Hg; d. i. je Haferkorn etwa 7  $\gamma$  Hg.

4. Wachsendes Getreide, zwei Monate nach dem Aussäen, 30 bis 40 cm hoch. a) Grüne Teile, ungetrocknet. G. I. 0,7  $\gamma$  Hg, II. 0,6  $\gamma$  Hg. H. I. 0,01  $\gamma$  Hg, II. 0,01  $\gamma$  Hg. b) Wurzeln, von Erde befreit, ohne Keimling. G. (Analyse mit 7½ g ausgeführt) I. 0,9  $\gamma$  Hg, II. 0,9  $\gamma$  Hg. H. (3 g) I. 0,4  $\gamma$  Hg, II. 0,4  $\gamma$  Hg.

5. Geerntetes, trockenes Getreide. a) Körner. G. I. 0,02  $\gamma$  Hg, II. 0,02  $\gamma$  Hg. H. I. 0,04  $\gamma$  Hg, II. 0,05  $\gamma$  Hg. Ein im Vorjahr aus gebeiztem Saatgut geernteter Hafer enthielt 0,02 bis 0,03  $\gamma$  Hg. b) Stroh. G. I. 0,02  $\gamma$  Hg, II. kein Hg nachzuweisen. H. I. 0,02  $\gamma$  Hg, II. 0,02  $\gamma$  Hg.

6. Mahlgut. Von den bei 5. benutzten Körnern wurden je 150 g im Institut für Müllerei an der staatlichen Versuchs- und Forschungsanstalt für Getreideverarbeitung und Futterveredelung in Berlin vermahlen. Es ergaben sich:

	Gerste	Hafer
Mehl . . . .	57,5%	50,0%
Kleie . . . .	40,0%	12,0%
Spelzen . . . .	—	35,0%
Verlust . . . .	2,5%	3,0%

a) Mehl. G. 0,01  $\gamma$  Hg. H. 0,05  $\gamma$  Hg. b) Kleie. G. 0,04  $\gamma$  Hg. H. In 18 g, die nur zur Verfügung standen, kein Hg nachzuweisen. c) Spelzen. H. 0,03  $\gamma$  Hg.

7. Brot. Wir ließen aus gekauftem Hg-haltigen Weizen- und Hafermehl Brot backen. a) „Weizenmehl 00“. Mehl: I. 0,01  $\gamma$  Hg, II. 0,01  $\gamma$  Hg; Brötchen: I. 0,005  $\gamma$  Hg, II. Hg nicht nachzuweisen. b) „Hafermehl Knorr“. Mehl: I. 0,02  $\gamma$  Hg, II. 0,03  $\gamma$  Hg. Brot: I. 0,01  $\gamma$  Hg, II. 0,02  $\gamma$  Hg.

Die vorstehenden, noch etwas unsystematischen Versuche, die mit den allein verfügbaren kleinen Substanzmengen ausgeführt werden mußten und nur ein

<sup>4)</sup> Kolorimetrische und gewichtsanalytische (als HgCl) Bestimmung führten zum gleichen Ergebnis. Eine titrimetrische Bestimmung des Quecksilbers in Saatgutbeizmitteln beschrieben kürzlich J. Bodnár, L. E. Róth und J. Tergina, Ztschr. analyt. Chem. 74, 81 [1928]; sie geben auch einen Überblick über die verschiedenen quecksilberhaltigen Beizmittel.

Beizmittel behandelten, können bloß einen ersten Überblick geben<sup>5)</sup>. Doch beweisen sie schon:

1. Selbst aus dem Trocken-Beizmittel gehen nachweisbare Mengen Quecksilber in die wachsende Pflanze und in die Ernte über<sup>6)</sup>.

2. Es handelt sich dabei nur um einen kleinen Teil des dem Saatgut ursprünglich anhaftenden Quecksilbers.

3. Aus dem Getreide kommt Quecksilber auch in das Mahlgut und Backwerk.

Die von uns hier gefundenen Quecksilbermengen sind so klein, daß sie zu gesundheitlichen Bedenken kaum Anlaß geben. Immerhin liegt es angesichts der uns heute bekannten Wirkung winzigster, dauernd zugeführter Quecksilbermengen durchaus im Bereiche der Möglichkeit, daß bei weiterer Ausdehnung der Quecksilberbeizung Gesundheitsstörungen verursacht werden können. Auch verdient Aufmerksamkeit, wieweit unsere tierischen Nahrungsmittel auf dem Wege über das Tierfutter quecksilberhaltig werden. Damit sind wir bei einer schon jetzt drängenden Frage: der Verfütterung oder Vermahlung von gebeiztem, nicht zur Aussaat benutztem Saatgut.

Zwar wird vorgeschrieben, daß gebeiztes Saatgut zum Verfüttern nur nach gründlichem Waschen und nach Vermischen mit ungebeiztem Futter, zum Vermahlen überhaupt nicht verwendet werden darf. Aber wer überwacht das unter den Verhältnissen, wie sie auf dem Lande, z. B. bei kleinen Bauern herrschen? Das Institut für Müllerei schrieb uns kürzlich: „Es kommt leider doch manchmal vor, daß die Landwirte sich verleiten lassen, Restmengen gebeizten Weizens an die Mühle zu liefern, wodurch ganze Posten von Mehl gefährdet werden können.“ Wir selbst fanden in einer Gerste der Ernte 1927 40  $\gamma$  Hg! Das sind Mengen, die nicht allein hinsichtlich der Vermahlung, sondern auch der Verfütterung Bedenken erregen müssen. Zweifellos werden selbst sehr kleine Quecksilbermengen, die akute Erkrankungen noch nicht hervorrufen, dauernd einwirkend beim Tier ebenso Störungen verursachen wie beim Menschen. Was bisher über die Ungefährlichkeit der Verfütterung quecksilbergebeizten Getreides veröffentlicht wurde, kann wenig überzeugen, weil die Versuche nicht lange genug fortgesetzt sind und nur ernsterer Erkrankung der Versuchstiere berücksichtigten.

Durch das vorgeschriebene Abwaschen des gebeizten Saatgutes wird das Quecksilber keineswegs restlos entfernt. Die Analyse eines uns ebenfalls von der hiesigen Landwirtschaftskammer überlassenen, mit „Abavit B“ gebeizten, nach Vorschrift durch dreimaliges sorgfältiges Waschen mit Wasser behandelten Materials, das also verfüttert werden durfte, ergab:

G. I. 400  $\gamma$  Hg; II. 380  $\gamma$  Hg.  
H. I. 200  $\gamma$  Hg; II. 220  $\gamma$  Hg.

d. h. es waren noch 1–2% des ursprünglichen Quecksilbers vorhanden.

Auch dieser Teil des Kapitels „Quecksilber“ erfordert die ernsteste Aufmerksamkeit der verantwortlichen Stellen.

Wir danken der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die uns die Mittel für die Untersuchungen zur Verfügung stellte. Fräulein *Hertha Rothermel* unterstützte uns bei den Analysen. [A. 218.]

<sup>5)</sup> Wie wir hören, sind umfassendere Versuche an anderen Stellen (I. G. Farbenindustrie; Institut für Müllerei) im Gange.

<sup>6)</sup> Bei Naßbeizung mögen die Verhältnisse ungünstiger sein. Doch scheint sie ja allmählich zu verschwinden.