

abscheiden und mit Luftsauerstoff bei Gegenwart von Ammoniak in lösliche Kobaltkomplexe zurückverwandeln, sodann dem Reaktionsraum zur Berieselung wieder zuführen.

Hier ist uns wohl die Frage gestellt worden, ob Spuren von Kobaltsulfat, welche etwa im Ammoniumsulfat verblieben sind, die Wirkung dieses Salzes als

Düngemittel beeinträchtigen könnten. Wir haben in diesem Frühjahr eine Reihe von Kulturversuchen, teils in Töpfen, teils im freien Felde mit kobalthaltigem Ammoniumsulfat angestellt (0,01 bis 1% Co enthaltendes $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 150 bis 400g für 5 m²) und konnten nicht die geringste Schädigung beim Keimen und Wachsen von Hafer, Sommerweizen und Rüben nachweisen. [A. 74.]

Über die Normung des Schweinfurtergrüns für den Pflanzenschutz.

Von Reg.-Rat Dr. G. HILGENDORFF, Berlin-Dahlem.

(Prüfstelle für Pflanzenschutzmittel der Biologischen Reichsanstalt für Land- und Forstwirtschaft.)

(Eingeg. 7. April 1930.)

Die bekannten Vorschläge zur Normung des Schweinfurtergrüns für den Pflanzenschutz¹⁾ stützten sich auf eine Untersuchung der chemischen und physikalischen Eigenschaften solcher Grünpräparate, deren Brauchbarkeit durch umfangreiche biologische Prüfungen des Deutschen Pflanzenschutzdienstes nachgewiesen worden war. Die Vorschläge lauteten:

Schweinfurtergrün soll sich im Sulfurimeter in nicht kürzerer Zeit als 45 Minuten absetzen und nicht unter 30 Chancelgrade zeigen. Wasserlösliche arsenigsäure Verbindungen sollen nach der amerikanischen Bestimmungsmethode nicht mehr gefunden werden, als 3,5% As_2O_3 entsprechen. In wässriger Aufschwemmung sollen mindestens 98,5% ein 6400-Maschen-Sieb durchlaufen. Der Gehalt an As_2O_3 soll zwischen 55–58,6%, an CuO zwischen 30–31,4%, an Wasser nicht über 1% liegen.

Es erwies sich als notwendig, die vorgeschlagenen Bedingungen einer Überprüfung zu unterziehen.

Bekanntlich zeigt das Schweinfurtergrün neben der ausgezeichneten insektiziden Wirksamkeit, der leichten Anwendbarkeit auch in Verbindung mit anderen Mitteln den Nachteil, zuweilen beträchtliche Beschädigungen an den Pflanzen hervorzurufen. Diese Erscheinung wird teils auf die in den Grünen vorhandenen geringen Mengen wasserlöslicher Arsenverbindungen, teils auf die nachträgliche Bildung von arseniger Säure infolge Hydrolyse zurückgeführt. Der Einfluß des Wassers wird durch Kohlensäure und kohlensaure Salze oder auch durch im Tau enthaltene alkalische Substanzen noch verstärkt. Die Entstehung der stark ätzenden arsenigen Säure ist bei allen Schweinfurtergrünpräparaten gegeben, immerhin in recht verschiedenem Maße. Man nimmt an, der Grad der Hydrolisierbarkeit des Schweinfurtergrüns steige mit zunehmendem Feinheitsgrad. Um hierüber Klarheit zu gewinnen, wurden Schweinfurtergrüne verschiedener Herkunft einer Prüfung auf Feinheits- und Hydrolyserungsgrad unterzogen.

Für die Bestimmung des Feinheitsgrades dient das Sulfurimeter²⁾.

Dieses wird mit 5 g Schweinfurtergrün und mit reinem, über Natrium destilliertem Äther bis nahe zur Marke beschickt, 8 min lang geschüttelt und sodann $\frac{1}{2}$ h im Wasser von 17,5° stehengelassen. Der Apparat wird bis zur Marke mit Äther gefüllt, 2 min lebhaft geschüttelt und darauf durch ein Stativ senkrecht in Wasser von 17,5° unter Vermeidung jeder Erschütterung gehalten. Die Zeit des Absetzens und Endhöhe der Substanz (Chancelgrade) werden festgestellt, die als erreicht zu erachten sind, wenn eine Veränderung innerhalb 5 min nicht mehr erfolgt. Es empfiehlt sich, aus mehreren Versuchen das Mittel zu ziehen.

Die Hydrolysenwerte wurden mit Hilfe der zur Bestimmung „des Gehaltes des Schweinfurtergrüns an arseniger Säure“ in Deutschland eingeführten,

sogenannten amerikanischen und einer anderen, sich an eine holländische Vorschrift anlehrende Methode ermittelten:

Amerikanische Methode.

1 g der Probe wird in 1 l frisch ausgekochtem, auf 32° abgekühltem destilliertem Wasser in einem Schottischen 2-l-Erlenmeyerkolben verteilt. (Größenverhältnis entsprechend der von der Prüfungskommission der Fachgruppe für chemisches Apparatewesen aufgestellten Norm: ganze Höhe 280 mm, größter Durchmesser 155 mm, Halslänge 50 mm, äußerer Halsdurchmesser 40 mm³). Die frische Suspension wird bei geschlossenem Kolben 2 min lang geschüttelt und 24 h in einem Thermostaten bei 32° stehengelassen. In den ersten 8 h wird achtmal je $\frac{1}{2}$ min lang in Abständen von je 1 h und nach 24 h nochmals $\frac{1}{2}$ min geschüttelt. Unmittelbar darauf wird filtriert und in 200 cm³ des vollständig klaren Filtrates nach Zugabe von 4 bis 5 g Natriumbicarbonat und etwas Stärkelösung der Gehalt an arseniger Säure durch Titration mit $n/20$ -Jodlösung bestimmt. Aus drei Parallelbestimmungen wird das Mittel gezogen.

Methode II.

Eine Suspension von 6 g Schweinfurtergrün in 600 cm³ frisch ausgekochtem und auf 27,5° abgekühltem destilliertem Wasser wird in einer 1-l-Thermosflasche 1 h lang auf der Schüttelmaschine bewegt. Unmittelbar darauf wird filtriert und in 200 cm³ des vollständig klaren Filtrates nach Zugabe von ungefähr 4 bis 5 g Natriumbicarbonat und etwas Stärkelösung die in Lösung gegangene arsenige Säure mit $n/10$ -Jodlösung titriert.

Tabelle 1.

Präparat-Nr.	Feinheitsgrade		In Lösung gegangenes As_2O_3 in Proz. nach der amerik. Methode	In Lösung gegangenes As_2O_3 in Proz. nach Methode II
	Chancel-grade	Zeit-werte		
1	33	85	8,75	3,42
2	31	55	5,48	1,15
3	30	45	5,25	1,20
4	32	45	5,25	1,20
5	38	70	4,12	1,00
6	36	33	4,10	0,94
7	30	33	3,50	0,72
8	27	18	3,40	0,68
9	36	40	3,37	0,86
10	29	55	3,13	0,66
11	38	90	3,12	0,85
12	36	110	2,88	0,65
13	24	10	2,88	0,78
14	42	70	2,45	0,57
15	32	48	2,00	0,53

Um festzustellen, wie weit die in Lösung gebrachten Arsenverbindungen auf die im Schweinfurtergrün von vornherein vorhandenen geringen Mengen wasserlöslicher Arsenite zurückzuführen sind, ließ man einige Proben, die nach Methode II mit Wasser behandelt waren, auf dem Filter bei gewöhnlicher Temperatur trocknen und schüttelte sie nach Feststellung ihres Gewichtes erneut mit ausgekochtem Wasser durch; das Ausschütteln wurde

¹⁾ Nachrichtenblatt für den Deutschen Pflanzenschutzdienst VII, 5 [1927].

²⁾ Landwirtsch. Vers.-Stat. 68, 80 [1908].

³⁾ Ztschr. angew. Chem. 35, 151 [1922].

vier- bis fünfmal wiederholt. Das Ergebnis gibt Tabelle 2 wieder:

Tabelle 2.

Präparat-Nr.	Feinheitsgrade		In Lösung gegangenes As_2O_3 in Proz.				
	Chancel-grade	Zeit-werte	I.	II.	III.	IV.	V. Ausschüttelung
2	31	55	1,15	1,03	0,84	1,03	0,85
6	36	33	0,94	0,63	0,58	0,57	—
8	27	18	0,68	0,37	0,34	0,33	—
12	36	110	0,65	0,47	0,48	0,48	—
14	42	70	0,57	0,40	0,47	0,41	—

Mit den Ergebnissen unter Übersicht 2 wird bewiesen, daß die durch Schütteln des Schweinfurtergrüns mit Wasser in Lösung gebrachte arsenige Säure nur zum geringen Teil von vornherein in den Präparaten vorhanden ist, sondern erst während des Analysenganges entsteht. Im übrigen ist aus den Übersichten 1 und 2 zu schließen, daß die Mengen der in Lösung gehenden arsenigen Säure nur zum Teil von dem jeweils höheren Feinheitsgrad der Präparate abhängig sein können. Worauf das verschiedene Verhalten der Grüne sonst zurückzuführen ist, erscheint nicht ganz klar. Die Präparate mit erheblicherer Neigung zur Hydrolyse scheinen sich nach dem mikroskopischen Bild leichter zusammenzuballen und sich schwerer in Einzelteilchen zu trennen. Sichere Anhaltspunkte für die verschiedenen Eigenschaften der Grüne gewährt aber das mikroskopische Bild nicht. Es ist anzunehmen, daß sich die Zersetzbartigkeit mancher Präparate in erheblichem Maße unabhängig von ihrem Feinheitsgrad infolge ihrer eigenartigen, durch die eine oder andere Darstellungsweise vielleicht bedingten lockeren oder aus anderen Gründen zur Zersetzung neigenden Beschaffenheit erhöht. Wahrscheinlich besitzt das Einzelkorn des Schweinfurtergrüns eine verhältnismäßig widerstandsfähige Außenschale, dagegen im Innern ein nur lockeres oder zerklüftetes Gefüge. Vielleicht ist das Innere des Schweinfurtergrünkorns nicht ganz einheitlich und enthält z. B. zum geringen Teil das mit Wasser leichter zersetzbliche Scheele'sche Grün (Kupferarsenit). Somit müssen Schweinfurtergrünpräparate, die nach der eigentlichen Herstellung zwecks Erreichung eines bestimmten Feinheitsgrades einer nachträglichen Mahlung unterzogen werden, besonders leicht der Einwirkung des Wassers unterliegen. Es empfiehlt sich darum, die Normung des Schweinfurtergrüns hinsichtlich des zu fordern Feinheitsgrades so weit wie möglich zu fassen, damit der Hersteller nicht gezwungen ist, seine Präparate zur Erreichung eines bestimmten Feinheitsgrades nachträglich zu mahlen.

Die Feinheitsgrade biologisch für brauchbar befunder Schweinfurtergrünpräparate bewegten sich zwischen den Zeitwerten 10 bis 90 min bzw. 23,9 bis 38,0° Chancel. Wenn bei den 1927 formulierten Normungsvorschlägen als untere Grenze der Feinkörnigkeit etwa die mittlere Linie innerhalb der vorstehenden Wertgrenzen gezogen wurde, so geschah das in Rücksicht auf die Gewohnheit einzelner Praktiker, Schweinfurtergrün in Gemeinschaft mit Kalkmilch zu benutzen, einer Aufschwemmung mit an sich schon recht mangelhafter Schwebefähigkeit der Kalkteilchen, die sich naturgemäß bei Zugabe weniger feiner Schweinfurtergrünpräparate noch ungünstiger gestalten muß. Inzwischen ist aber diese Anwendungsform durch die im Pflanzenschutz allgemein verbreitete Arbeitsweise, Schweinfurtergrün in Mischung mit Kupferkalkbrühe anzuwenden, so gut wie

ganz verdrängt worden. Einen Überblick darüber, wie weit die Schwebefähigkeit des Schweinfurtergrüns durch die Kupferkalkteilchen der Kupferkalkbrühe beeinflußt wird, gewährt eine mit fünf Schweinfurtergrünen von verschiedenem Feinheitsgrad angestellte Untersuchung bei folgender Versuchsanordnung:

In Kalkmilch aus 5 g Calciumoxyd und 25 cm³ Wasser wurden 4 g Schweinfurtergrün (anstatt der im Pflanzenschutz üblichen 2 g zwecks Gewinnung eines deutlicheren Analysenbefundes) verteilt und zu dieser auf 500 cm³ gebrachten Aufschwemmung langsam 500 cm³ 2%ige Kupfervitriollösung gegeben. Die so bereitete Kupferkalk-Schweinfurtergrünbrühe wurde in einem 2-l-Erlenmeyerkolben ½ min geschüttelt, darauf bei schräggestelltem Kolben ¼ h stehengelassen und durch dreimaliges gelindes Bewegen des Kolbens das sich absetzende Grün größtenteils auf eine Seite bis zur Biegung des Glases hinbewegt. Darauf wurde bis auf etwa 15 cm³ dekantiert, in wenig verdünnter Salzsäure gelöst, auf 75 cm³ verdünnt, mit 25 cm³ Salzsäure (1,19) versetzt und das Schweinfurtergrün mit n/10-KBrO₃-Lösung titriert. 1 cm³ n/10-KBrO₃ = 0,0090 g Schweinfurtergrün.

Tabelle 3.

Präparat-Nr.	Feinheitsgrade		Verbrauchte cm ³ n/10 KBrO ₃	Schweinfurtergrün im Bodensatz in Proz. der Gesamtmenge
	Chancel-grade	Zeit-werte		
1	38	90	31,3	7,0
2	30	45	31,6	7,1
3	28	15	41,0	9,1
4	24	10	47,8	10,6
5	21	2,5	96,1	21,4

Die Zahlen zeigen, daß Schweinfurtergrünpräparate von verschiedener Schwebefähigkeit diese Verschiedenartigkeit in Mischungen mit Kupferkalkbrühe anscheinend infolge Unterstützung ihrer Körnchen durch die etwa nur 3 μ großen, aber dennoch gut tragen den Teilchen der Kupferkalkbrühe fast vollkommen verlieren. Erst bei Schweinfurtergrünen, die den Sulfurimeter-Zeitwert 2,5 bzw. 21° Chancel zeigen, tritt unter den gegebenen Verhältnissen eine beträchtliche Beschleunigung der Absetzung ihrer Teilchen ein.

Der Hydrolysenwert ist also der bei weitem wichtigste Faktor für die Normung des Schweinfurtergrüns. Grünpräparate mit zu hohem Hydrolysenwert geben erhebliche Mengen stark ätzend wirkender arseniger Säure an Wasser ab und sind darum für die Pflanzen überaus gefährlich. Für die Bestimmung dieser Zahl dient die sogenannte amerikanische Methode. Wegen der bisherigen Unklarheit hinsichtlich der Ausführung dieser Arbeitsweise wurden hierfür die Form des zu verwendenden Gefäßes sowie die Schüttelzeit gemäß der obigen Beschreibung genau festgelegt. Der aus der Praxis gegebenen Anregung, die amerikanische Vorschrift durch eine bestimmte holländische Methode zu ersetzen, konnte nicht entsprochen werden, weil sich bei der teilweise in Zusammenarbeit mit zwei Firmen durchgeführten Prüfung der Frage ergeben hat, daß die nach der holländischen Arbeitsweise erhaltenen Werte allzusehr von Nebenumständen insbesondere der Art des Schüttelns abhängen. Die amerikanische Methode ist überdies der holländischen insofern überlegen, als sie einen deutlicheren Wertmesser für den Grad der Hydrolyserbarkeit der Schweinfurtergrünpräparate vorstellt. Wie aus zahlreichen, bei der Prüfung der amerikanischen Methode durchgeführten

Analysen hervorgeht, zeigen Parallelbestimmungen nicht selten Spannungen bis zu 0,3% As_2O_3 . Man muß daher aus drei Parallelbestimmungen das Mittel ziehen. Bei einem einzigen sonst einwandfreien Präparat wurden auffallenderweise Differenzen der Analysenwerte bis 0,9% gefunden. Durch sehr sorgfältige Mischung der Farbe ließ sich die Differenz bei weiteren Parallelbestimmungen auf 0,3% herabdrücken. Erheblichere Differenzen bei Parallelbestimmungen des Hydrolysenwertes nach der amerikanischen Methode sind also nicht auf ein Versagen dieser Arbeitsweise, sondern auf uneinheitliche Präparate zurückzuführen.

Die Arbeiten über die Normung des Schweinfurtergrüns für den Pflanzenschutz haben somit zu der Aufstellung der nachfolgenden Bedingungen geführt. Dabei sind Wünsche aus der Praxis tunlichst berücksichtigt worden. So wurde auch die obere Grenzzahl für den Siebrückstand auf dem 6400-Maschen-Sieb⁴⁾, ein Wert, der nicht eigentlich als Maßstab für den Feinheitsgrad eines Präparates anzusehen ist, sondern gröbere, über 75 μ große Bestandteile und Verunreinigungen anzeigt, von 1,5 auf 5,0% heraufgesetzt. Mit den neuen, den früheren Vorschlägen gegenüber erheblich einfacher und weiter gefaßten Vorschriften wird die Herstellung des Schweinfurtergrüns für den Pflanzenschutz wesent-

⁴⁾ Bezugsquelle: Chemisches Laboratorium für Tonindustrie, Berlin NW 21, Dreysestr. 4.

lich erleichtert. Es ist zu erwarten, daß sich auf diese Weise Beschädigungen der Pflanzen durch fehlerhaftes Schweinfurtergrün vermeiden lassen.

Die Bedingungen des Deutschen Pflanzenschutzes für die Beschaffenheit des Schweinfurtergrüns lauten hinför: Der Feinheitsgrad des Schweinfurtergrüns soll nicht unter 25% Chancen fallen, im übrigen aber niedrig gehalten sein. Wasserlösliche arsenigsäure Verbindungen sollen gemäß der angegebenen Methode nicht mehr gefunden werden, als 3,5% As_2O_3 entsprechen. In wässriger Aufschwemmung sollen mindestens 95,0% ein 6400-Maschen-Sieb durchlaufen. In dem Siebrückstand dürfen größere Partikel und Verunreinigungen, die Verstopfungen der Spritzgeräte verursachen können, nicht vorhanden sein. Bei der Analyse des Schweinfurtergrüns sollen mindestens 55,0% As_2O_3 , mindestens 30,0% CuO , mindestens 10,0% Essigsäure⁵⁾ und höchstens 1,0% Wasser gefunden werden⁶⁾. [A. 52.]

⁵⁾ Reinem Schweinfurtergrün entsprechen 58,6% As_2O_3 , 31,4% CuO , 11,6% CH_3COOH .

⁶⁾ Methoden für die Untersuchung von Schweinfurtergrün finden sich im Nachrichtenblatt für den Deutschen Pflanzenschutzes X, 28 [1930].

Die Fortschritte der organischen Chemie 1924—1928. III.

Von Dr. ERICH LEHMANN,

Chemisches Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule Berlin.

(Eingeg. 28. Februar 1930.)

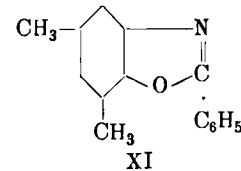
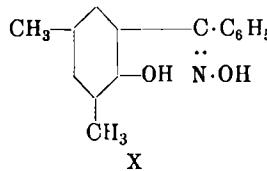
(Fortsetzung aus Heft 28, S. 642.)

Inhaltsübersicht:

2. Aromatische Verbindungen: Oxy-oxo-verbindungen (Oxyketone, Chinone, Thioverbindungen), Carbonsäuren und Carbonsäurederivate, Stickstoffhaltige Monophenylverbindungen.

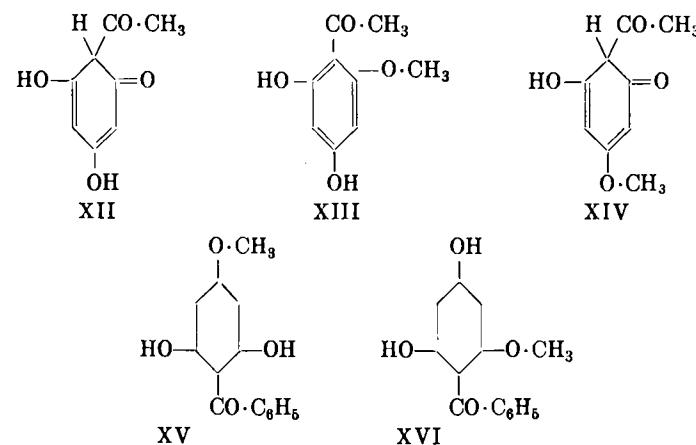
Oxy-oxo-verbindungen.

Oxyketone. Bei der Nitrierung und Bromierung von 4-Methylbenzophenon geht nach W. Blakely und Mitarbeitern¹⁵⁸⁾ der erste Substituent stets in *o*-Stellung zur Methylgruppe, der zweite in die 3'-Stellung, der dritte in die 5-Stellung. Beim Methoxyderivat erfolgt die Substitution in derselben Reihenfolge. Oxybenzophenon wird erst in beiden *o*-Stellungen zum OH substituiert, bevor Substitution im zweiten Kern erfolgt, der Methyläther aber nur in einer *o*-Stellung. — J. Meisenheimer und Mitarbeiter¹⁵⁹⁾ können die Beobachtung von K. v. Auwers und Mitarbeitern¹⁶⁰⁾ bestätigen, wonach *m*-ständiges Methyl auf die anti-Form von Benzophenonoximen stabilisierend wirkt. Oxim X ist nur in anti-Form isolierbar, denn es geht bei der Beckmannschen Umlagerung in XI über. Beider-



seitige *o*-Substitution in Benzophenonoximen ermöglicht die Gewinnung beider Oximformen, die sich durch die Cyclisierungsprodukte und die Produkte der Beckmannschen Umlagerung unterscheiden lassen. Dabei ergeben sich bezüglich der Anziehungskraft der *o*-Sub-

stituenten auf das Oxim-OH die Regeln: Hal und $COOH > OH, O \cdot CH_3 > NH_2 > CH_3$ ¹⁶¹⁾. Nach A. Sonn und Mitarbeitern¹⁶²⁾ bildet Phloracetophenon, dem Formel XII erteilt wird, keine Chalkone mit Aldehyden, wohl aber der Monomethyläther XIII; der isomere Äther XIV gibt keine Aldehydkondensation. P. Karrer



und Mitarbeiter¹⁶³⁾ bestätigen die von E. Späth und F. Wessely¹⁶⁴⁾ für das Cotoin angenommene Formel XV und geben dem Isocotoin die Formel XVI. — F. Mauthner¹⁶⁵⁾ stellt Gallacetophenon und Resacetophenon aus den entsprechenden Phenolmethyläthern

¹⁵⁸⁾ Journ. chem. Soc. London 1928, 2489.

¹⁵⁹⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 119, 315.

¹⁶⁰⁾ Chem. Ztrbl. 25, I, 1186.

¹⁶¹⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 1736. Vgl. Teil A u. B. Kap. Oxime. ¹⁶²⁾ Ebenda 58, 1691.

¹⁶³⁾ Helv. chim. Acta 11, 789. ¹⁶⁴⁾ Monatsh. Chem. 49, 229.

¹⁶⁵⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 115, 137, 274.