

daraus folgt ohne weiteres die angeschriebene Gleichung. Das sind also die Definitionsgleichungen für die beiden Grenzbegriffe, Reaktionen, unterschieden nur durch Affinität, und Reaktionen, unterschieden nur durch Trägheit.

*Michael* hat vor mehr als 30 Jahren einen Satz aufgestellt, den er das Additions-Abspaltungsgesetz nannte und den man etwa so aussprechen kann: Bei Addition an eine ungesättigte Verbindung spaltet derjenige Stoff, der am schnellsten entsteht, auch am schnellsten die Addenden wieder ab. Zwei von den Beispielen *Michaels* seien erwähnt: Propylen liefert bei der Addition von Jodwasserstoff mehr Isopropyljodid als Propyljodid, und das Isopropyljodid spaltet auch schneller wieder Jodwasserstoff ab. Bromaddition an Isobutylen geht schneller als an Propylen und am langsamsten an Äthylen, und die Geschwindigkeit der Bromabspaltung ist am schnellsten am Isopropylendibromid, am langsamsten am Äthylendibromid. Auch von *Smith* stammen Versuche ähnlicher Art. Bei den Versuchen von *Michael* liegen allerdings keine Messungen von Geschwindigkeiten vor, sondern nur Schätzungen, und gewiß sind das keine exakt quantitativen Beziehungen; hier dürfte es sich um Vorgänge handeln, deren Geschwindigkeits-

quotienten im wesentlichen nicht durch Affinität, sondern durch Trägheitsunterschiede veranlaßt sind.

Der dritte Faktor, welcher die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmen kann, ist die Aktionskonstante, und so kommt man zu dem dritten Grenzfall, zu Reaktionen, welche bei gleicher Affinität und gleicher Trägheit sich nur durch die Aktionskonstante unterscheiden. Vielleicht gehören manche sterischen Hinderungen im wesentlichen in diese Gruppe.

Der Organiker vergleicht ständig, wenn auch nur in grober Schätzung, Reaktionsgeschwindigkeiten miteinander. Wenn wir Körperklassen durch Gruppenreagenzien charakterisieren, so ist das ja letzten Endes nichts anderes als die Feststellung größenordnungsmäßiger Unterschiede von Reaktionsgeschwindigkeiten. Es ist schon öfter gesagt und besonders von *Hückel* betont worden, daß man klarer sehen würde, wenn man feststellte, ob solche Unterschiede der Geschwindigkeit durch die Aktionskonstante oder die Aktivierungswärme bedingt sind. Ich gehe einen Schritt weiter: man würde noch klarer sehen durch die Feststellung, ob die Unterschiede der Aktivierungswärme von Unterschieden der Affinität innerhalb einer dynamisch homologen Reihe oder der Trägheit stammen. [A. 72.]

## Gewinnung definierter Harzbestandteile.

Von Dr. WERNER NAGEL, Berlin-Siemensstadt.

(Eingeg. 29. Juni 1933.)

Forschungslaboratorium des Siemens-Konzerns, Organische Abteilung.

Die Isolierung einzelner Stoffe aus Harzen, die vorläufig den einzigen Weg darstellt, um deren chemische Natur zu charakterisieren, wird bekanntlich in erster Linie durch fraktionierte Lösung, Ausfällung und Ausschüttelung erreicht. *A. Tschirch* hat bei seinen umfangreichen Untersuchungen diese Methode immer angewandt und damit die bekannten, für die weiteren Harzforschungen richtunggebenden Resultate erzielt. Spätere Nacharbeiter des *Tschirchschen* Verfahrens haben aber immer wieder die Erfahrung machen müssen, daß die Resultate nicht oder nur zu einem geringen Grade reproduzierbar sind. Abgesehen von natürlichen Verschiedenheiten der untersuchten Materie, die sich in den meisten Fällen berücksichtigen ließ, liegt dieses offenbar in der Natur der Isolierungsmethodik. Die Löslichkeit der Harze ist in fast allen Fällen eine kolloide und sowohl katalytisch wie adsorptiv stark zu beeinflussen. Wir machten die Erfahrung in früheren Jahren, als versucht wurde, das Reinharz des Schellacks durch selektive Extraktion sowie durch Fällung zu reinigen. Dreißigmaliges Umfällen der alkoholischen Lösung des Reinharzes durch das zehnfache Volumen Äther ergab immer noch einen nicht unbeträchtlichen Prozentsatz löslicher Materie, die aber nach dem Verdampfen des Fällungsmittels völlig die Eigenschaften des ausgefällten Teiles hatte, also als kolloid-suspendierte Reinharzpartikelchen angesprochen werden mußte. — Bekannt sind ferner die teils gelungenen, teils fruchtlosen Versuche, den Farbstoff aus Akaroidharz zu entfernen. Früher hier durchgeführte Untersuchungen ergaben, daß dieser offenbar adsorptiv an der Oberfläche des Harzsäuremoleküls festgehalten wird und mit den in Patenten festgelegten Mitteln nicht abgetrennt werden kann.

Ein weiterer Nachteil des Ausfällungsverfahrens ist der, daß aus Harzbestandteilen, die nach unserer heutigen Auffassung durchaus einheitlich sind, scheinbar verschiedene Fällungen ausgeschieden werden, deren große Zahl völlig von der Gewissenhaftigkeit des Experimentators abhängt, und die zum großen Teil verschuldet hat, daß die schon an und für sich recht verwickelte Harzchemie

völlig unübersehbar geworden ist, und daß jeder, der auf diesem Gebiete anfängt zu experimentieren, es mit dem entsagenden Vorsatze tun muß, die Experimentalarbeiten der Vorgänger nicht zu würdigen, sondern selbst zu sehen, was er herausbringt, und jedenfalls auf eigene Verantwortung zu handeln.

Die gewissenhafte Durchführung von Ausschütteln oder Fällen macht eine solche Summe von Wiederholungen nötig, daß rein technisch die weitaus meisten Harzlaboratorien eine wirklich vorbildliche (in dem obigen Sinne vorbildliche) Harzuntersuchung nicht ausführen können; mit ein Hauptgrund, weshalb greifbare Ergebnisse in der Harzchemie so wenig vorliegen.

Zweck dieser Zeilen ist es, auf ein Verfahren aufmerksam zu machen, das zwar streng genommen auch in die alte Arbeitsmethodik hineingehört, das aber schnell und leicht ausgeführt werden kann und jedenfalls nicht zu unreproduzierbaren Scheinresultaten führt. Es handelt sich um die Auflösung des gereinigten und umgefällten Naturharzes mit konzentrierter Kalilauge (die notwendige Höhe der Konzentration ist experimentell leicht zu ermitteln, in den hier untersuchten Fällen erwies sich fünffach normale wäßrige Kalilauge stets als besonders geeignet). Wie wertvoll sie sein kann, sei besonders im Falle des Schellacks erwähnt. — Es ist eine vorläufig noch nicht recht zu erklärende Tatsache, daß fast alle Harze Stoffe enthalten, die in Kalilauge höherer Konzentration als Kalisalze entweder löslich oder nichtlöslich sind. Die Größe des Moleküls spielt offenbar nicht die ausschlaggebende Rolle hierbei, denn das Kaliumsalz der Aleuritinsäure sitzt in einem Molekül, das 16 Kohlenstoffatome enthält, und ist praktisch unlöslich, während die Schellolsäure, die 15 C-Atome enthält, ein sehr leicht lösliches Kalisalz ergibt. Auch der chemische Habitus ist für dieses Verhalten allein nicht verantwortlich zu machen, wie wiederum das eben erwähnte Beispiel zeigt, bei dem es gewissermaßen als Kuriosum anmutet, daß das Salz einer Trioxysäure dem einer Dioxysäure in seinen

Eigenschaften so völlig als Gegensatz gegenübersteht. Offenbar ist eine ganze Zahl von Ursachen vorhanden, die das für die Experimentalkunst so wichtige Resultat: Löslichkeit und Unlöslichkeit im Gefolge haben.

Um die Anzahl der Fälle, in denen das geschilderte Verfahren zu Resultaten führt, zu vermehren, sei fernerhin auf das Verhalten der Kalisalze der Kolophensäuren von *Fahrion* im amerikanischen Kolophonium aufmerksam gemacht. Von besonderer Wichtigkeit erwies sich die Methode ferner bei der Untersuchung des Manilakopals, über die aber erst später im Zusammenhang berichtet werden soll.

Verfehlt würde es sein, wenn man an die Methode den Maßstab einer quantitativen Trennung legen würde.

Derartige Kriterien sind in der organischen Chemie meistens zu scharf und in der Harzchemie schon gar nicht am Platze. Man muß zufrieden sein, wenn das ja stets ein Gemisch darstellende Naturharz einigermaßen gut zerlegt wird; daß sich dabei Teile der einen Fraktion, die eigentlich in eine andere gehörte, vorfinden, ist unvermeidbar. Die Methode ist also gewissermaßen eine Anreicherungs-methode, wie sie in der Enzymchemie Anwendung findet, jedoch muß sich jeder Harzchemiker darüber klar sein, daß Wiederholung hier nicht zu absoluter Reinheit der zu isolierenden Substanz führt, daß vielmehr nur die Anwendung verschiedenartiger Isoliermethoden schließlich zur Darstellung eines einheitlichen Produktes führt. [A. 67.]

## Die Wirkung von Chlorat, Bromat und Jodat auf Pflanzenwuchs.

Von Prof. Dr. MAX HESSENLAND, Dr. FRITZ FROMM und Dipl.-Handelslehrer LEO SAALMANN.

(Technologisch-warenkundliches Institut der Handelshochschule Königsberg/Pr.)

(Eingeg. 24. Mai 1933.)

Die Unkrautbekämpfung mit Chemikalien ist in den letzten Jahren des 19. Jahrhunderts zuerst mit Erfolg versucht worden. Um dieselbe Zeit war auch die pflanzenschädigende Wirkung des Perchlorats im Chilesalpeter bereits bekannt<sup>1)</sup>. Der naheliegende Versuch, auch die noch wirksameren Chlorate zur Vernichtung des Unkrauts heranzuziehen, ist aber erst nach dem Kriege gemacht worden<sup>2)</sup>. Die Chlorate haben sich sehr rasch in die Praxis eingeführt; Veröffentlichungen<sup>3)</sup> aus allen Erdteilen und Kulturländern zeigen, daß man die Chlorate zur radikalen Vernichtung des Unkrauts überall schätzt.

Es lag darum nahe, die Frage aufzuwerfen, wie es mit der pflanzenphysiologischen Wirkung der Bromsäure und der Jodsäure steht. Die Untersuchung erschien um so verlockender, als *Santesson* und *Wickberg*<sup>4)</sup> an Tieren

<sup>1)</sup> *Sjollema*, Chem.-Ztg. 20, 1002 [1896].

<sup>2)</sup> Übersicht über die ältere Literatur s. b. *Aslander*, Journ. agricult. Res. 36, 915 [1928].

<sup>3)</sup> U. a. *Rabaté*, La destruction des mauvaises herbes, Paris 1927, S. 71. *Hopper*, Scient. Agriculture 10, 128 [1929]. *Ruttan*, Canad. Engin. 62, Heft 19, S. 17. *Neuweiler*, Chem. Ztrbl. 1931, I, 672, nach Landwirtsch. Jahrbuch Schweiz 44, 430 [1930]. *Bertels* u. *Elmanowitsch*, Chem. Ztrbl. 1930, I, 1029, nach Shurnal chimitscheski promitschenosti 6, 221 [1929]. *Deem*, New Zealand Journ. of Agriculture 43, 105 [1931], usw.

<sup>4)</sup> Chem. Ztrbl. 1914, I, 909, nach Skand. Arch. Physiol. 30, 337 [1913].

beobachtet haben, daß Natriumbromat 20—30mal giftiger wirkte als Chlorat. Wir haben deshalb gleichzeitig mit unseren Untersuchungen über verschiedene Chloratgemische<sup>5)</sup> fünf Serien von Feldversuchen durchgeführt, um die Wirkung der Bromate und Jodate mit derjenigen der Chlorate zu vergleichen. Von diesen Versuchsreihen sind zwei typische in Tabelle I dargestellt. Es wurden jeweils auf demselben gleichartig bewachsenen Feld gleichgroße Flächen mit je einem der angeführten Reagenzien besprengt. Die Versuche wurden auf verschiedenen Geländestücken während der Sommermonate wiederholt. Soweit nichts anderes angegeben ist, kamen äquivalente Lösungen zur Anwendung (äquivalent sind 2% NaClO<sub>3</sub>, mit 3% NaBrO<sub>3</sub>, 4% KJO<sub>3</sub>,  $\frac{1}{2}$  H<sub>2</sub>O und 5,5% NaJO<sub>3</sub>, 5H<sub>2</sub>O). Jodat wurde nur im ersten Versuch als Kalisalz angewendet, für alle weiteren Versuche wurde das Natriumsalz gebraucht, um einen besonderen Einfluß des Kaliumions auszuschließen. Die Wirkung des Jodats war praktisch belanglos; nur wenige zartere Pflanzen wurden angegriffen. Beim Bromat schienen die Ergebnisse zunächst widerspruchsvoll; während im Versuch vom 20. Juni 1932 (Nr. 1 b) sich das Bromat dem Chlorat in der Geschwindigkeit der Vernichtung deutlich überlegen

<sup>5)</sup> IV. Mitteilung über Chlorate als Unkrautvertilgungsmittel, Chem.-Ztg. 57, 641 ff. [1933].

Tabelle I.

Ver- suchs- Nr.	Datum der Besprengung	Art der Lösung	Liter pro m <sup>2</sup>	Beschaffenheit des Geländes	Wetter	E r g e b n i s
1 a	20. VI. 32	2% NaClO <sub>3</sub>	1,2	Fester Sandboden mit Gras, Klee, Wegerich wie in Versuch 3, Tabelle II, der IV. Mitt. über Chlorate als Unkraut- vertilgungsmittel <sup>5)</sup>	Nachts vom 20.—21. Regen, am 22. u. 23. den ganzen Tag Regen	Nach 14 Tagen sind alle Pflanzen braun, stehen aber noch aufrecht.
1 b		3% NaBrO <sub>3</sub>	1,2			Innerhalb 24 Stunden vollständige Vernichtung des Pflanzenwuchses. Nach 2 Monaten ist wieder alles bewachsen.
1 c		4% NaJO <sub>3</sub>	1,0			Nach 10 Tagen sind einzelne schwächere Kräuter gebräunt.
2 a	1. VIII. 32	2% NaClO <sub>3</sub>	1,2	Nasse Wiese mit Gras, Klee, Hahnenfuß, Wegerich	Am 1. abends Regen, sonst trübe, trocken	Nach 4 Tagen ist der Klee weitgehend vernichtet, bei den anderen Pflanzen beginnt die Vernichtung. Nach 6 Wochen noch alles zerstört.
2 b		3% NaBrO <sub>3</sub>	1,2			Pflanzen nur teilweise vernichtet. Außer Hahnenfuß weitgehend vernichtet. Pflanzen nur teilweise vernichtet. } Wirkung hält nur 14 Tage vor
2 c		2% NaBrO <sub>3</sub>	1,2			
2 d		1% NaBrO <sub>3</sub>	1,2			Nach 4 Tagen fast alles zerstört, ebenso nach 6 Wochen. Vollständige Vernichtung, nach 6 Wochen wieder etwas Pflanzenwuchs.
2 e		1% NaClO <sub>3</sub> + 1% NaBrO <sub>3</sub>	1,2			
2 f		1% Feldmühlleö. + 1% NaBrO <sub>3</sub>	1,2			