

Eigenschaften so völlig als Gegensatz gegenübersteht. Offenbar ist eine ganze Zahl von Ursachen vorhanden, die das für die Experimentaltechnik 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 Kolophonum 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, finden, ist unvermeidbar. Die Methode ist also gewissermaßen eine Anreicherungsmethode, 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. Ztbl. 1931, I, 672, nach Landwirtsch. Jahrbuch Schweiz 44, 430 [1930]. *Bertels* u. *Elmanowitsch*, Chem. Ztbl. 1930, I, 1029, nach *Shurnal chimitscheski promitschlenosti* 6, 221 [1929]. *Deem*, New Zealand Journ. of Agriculture 43, 105 [1931], usw.

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

beobachtet haben, daß Natriumbromat 20—30mal giftiger wirkte als Chlorat. Wir haben deshalb gleichzeitig mit unseren Untersuchungen über verschiedene Chlorat-gemische<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%  $\text{NaClO}_3$  mit 3%  $\text{NaBrO}_3$ , 4%  $\text{KJO}_3$ ,  $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  und 5,5%  $\text{NaJO}_3$ , 5 $\text{H}_2\text{O}$ ). 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 Unkrautvernichtungsmittel, Chem.-Ztg. 57, 641 ff. [1933].

Tabelle I.

Ver- suchs- Nr.	Datum der Besprengung	Art der Lösung	Liter pro $\text{m}^2$	Beschaffenheit des Geländes	Wetter	E r g e b n i s
1 a	20. VI. 32	2% $\text{NaClO}_3$	1,2	Fester Sandboden mit Gras, Klee, Wegerich wie in Versuch 3, Tabelle II, der IV. Mitt. über Chlorate als Unkrautvernichtungsmittel <sup>6)</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% $\text{NaBrO}_3$	1,2			Innerhalb 24 Stunden vollständige Vernichtung des Pflanzenwuchses. Nach 2 Monaten ist wieder alles bewachsen.
1 c		4% $\text{NaJO}_3$	1,0			Nach 10 Tagen sind einzelne schwächere Kräuter gebräunt.
2 a	1. VIII. 32	2% $\text{NaClO}_3$	1,2			Nach 4 Tagen ist der Klee weitgehend vernichtet, bei den anderen Pflanzen beginnt die Vernichtung. Nach 6 Wochen noch alles zerstört.
2 b		3% $\text{NaBrO}_3$	1,2			Pflanzen nur teilweise vernichtet.
2 c		2% $\text{NaBrO}_3$	1,2	Nasse Wiese mit Gras, Klee, Hahnenfuß, Wegerich	Am 1. abends Regen, sonst trüb, trocken	Außer Hahnenfuß weitgehend vernichtet. Pflanzen nur teilweise vernichtet. } Wirkung hält nur 14 Tage vor
2 d		1% $\text{NaBrO}_3$	1,2			
2 e		1% $\text{NaClO}_3$	1,2			
		+1% $\text{NaBrO}_3$	1,2			
2 f		1% Feldmühlelös. +1% $\text{NaBrO}_3$	1,2			Nach 4 Tagen fast alles zerstört, ebenso nach 6 Wochen.
						Vollständige Vernichtung, nach 6 Wochen wieder etwas Pflanzenwuchs.

zeigte und in der Vollständigkeit der Wirkung ihm ungefähr gleichkam, war in den folgenden Versuchen (Nr. 2 b—d und den nicht wiedergegebenen Reihen) die Bromatwirkung der des Chlorats keineswegs überlegen, im Gegenteil deutlich weniger nachhaltig. Andererseits erwies sich ein Gemisch, das 1%  $\text{NaClO}_3$  und 1%  $\text{NaBrO}_3$  enthielt, als erheblich wirksamer als eine 2%ige Lösung von  $\text{NaClO}_3$  (Versuch 2 e). Um zu einer Klärung dieser Unterschiede zu kommen, wurden weitere Versuche mit Wasserlinsen (*Lemna minor*) und mit Raygras (*Lolium perenne*) im Laboratorium vorgenommen. Die Behand-

sich bei den Natriumsalzen, für die uns Angaben über die Bildungswärme nicht vorlagen, in der gleichen Richtung bewegen. Das Bromat als das unbeständigste der Salze reagiert am raschesten und greift die Pflanzen zuerst an. Durch seine Unbeständigkeit ist seine Wirkung aber nur von geringer Dauer, nur empfindliche Pflanzen können vollständig zerstört werden. Dem langsamer reagierenden Chlorat kommt den zähen Gewächsen gegenüber infolgedessen die zwar langsamere, aber nachhaltige Wirkung zu. Auch die dem Chlorat und Bromat überlegene Wirkung des Chlorat-Bromat-Gemisches ist da-

Tabelle II.

Art und Menge des Zusatzes	Anzahl der überlebenden Pflanzen an den einzelnen Versuchstagen <sup>1)</sup>									Bemerkungen
	0. Tag	1. Tag	2. Tag	3. Tag	4. Tag	5. Tag	6. Tag	7. Tag	8. Tag	
Kontrolle	30	30	32	—	39	45	47	48	51	66
$\frac{1}{4}0\%$ $\text{NaClO}_3$	30	43	—	49	28 (20)	19 (34)	18 (34)	31 (21)	3 (46)	
$\frac{1}{2}0\%$ $\text{NaClO}_3$	30	50	51	—	26 (29)	13 (45)	5 (56)	3 (56)	1 (48)	
$\frac{1}{4}0\%$ $\text{NaBrO}_3$	30	53	70	—	17 (51)	17 (48)	10 (45)	8 (46)	5 (44)	
$\frac{1}{2}0\%$ $\text{NaBrO}_3$	30	63	76	—	15 (54)	21 (41)	17 (39)	11 (46)	4 (43)	
$\frac{1}{4}0\%$ $\text{NaBrO}_3$	30	51	66	—	13 (51)	15 (39)	13 (37)	8 (42)	6 (37)	
$\frac{1}{4}0\%$ $\text{NaJO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	30	30	—	30	30	32	35	35	34	
$\frac{1}{2}0\%$ $\text{NaJO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	30	30	—	34	33	34	34	34	34	

1) Die eingeklammerten Zahlen geben an, wieviel Pflanzen jeweils schon stark angegriffen, aber noch etwas grün waren.

lung der Wasserlinsen erfolgte in derselben Weise wie in den früheren Versuchen mit Natriumchlorat<sup>9</sup>), d. h. die Pflänzchen wurden in Aquarien mit Leitungswasser, Sand und Erde im Freien gehalten und täglich gezählt. Zur Kontrolle diente ein Gefäß, dessen Wasser keines der untersuchten Salze enthielt. Die Ergebnisse von einer der vier Versuchsserien, die sämtlich gleichartig verliefen, sind in Tabelle II wiedergegeben. Das  $\text{NaJO}_3$  hat eine Vernichtung des Pflanzenwuchses nicht bewirkt. Eine Hemmung der Entwicklung und Vermehrung der Pflanzen war aber trotzdem in allen Versuchen mit Jodat deutlich zu erkennen. Natriumchlorat und Natriumbromat wirkten in den ersten Tagen auf die Entwicklung, soweit sie sich an der Vermehrung der Pflanzen ablesen läßt, stimulierend. Bei 0,5- und 1%igen Lösungen von Natriumchlorat haben wir das bereits früher<sup>8</sup>) beobachtet. Es wäre wohl denkbar, daß den kleinsten nicht giftigen Dosen des Natriumchlorats und -bromats diese stimulierende Wirkung noch zukäme, wie das ja vom Perchlorat bekannt ist<sup>7</sup>). Die Vernichtung der Pflanzen setzt beim Bromat offenbar energischer ein als beim Chlorat, erreicht aber rascher ein Ende, so daß in den Bromatversuchen etwas mehr Pflänzchen ganz unangegriffen bleiben als in denen mit Chlorat.

In den Topfversuchen mit Raygras (*Lolium perenne*) wurde mit 2- und 3%igen  $\text{NaBrO}_3$ -Lösungen bereits in 10 Tagen eine vollständige Vernichtung des Grases erzielt, während von 2%iger  $\text{NaClO}_3$ -Lösung nach 20 Tagen erst etwa drei Viertel des Raygrases zerstört worden war.

Der Schlüssel zum Verständnis dieser Wirkungen dürfte in der verschiedenen Beständigkeit der drei Säuren liegen, die in der Bildungswärme zum Ausdruck kommt. Bei der Bildung von  $\text{HClO}_3$  werden 23,9 kcal, bei  $\text{HBrO}_3$  12,4 kcal und bei  $\text{HJO}_3$  55,8 kcal<sup>10</sup>) frei, wobei noch für Br 3,84 und J 3,0 kcal Verdampfungswärme abzuziehen sind. Bromsäure ist also die unbeständigste, Jodsäure die beständigste der drei Säuren. Genau so liegen die Verhältnisse bei den Kalisalzen. Sie dürften

<sup>8)</sup> Hessenland u. Fromm, Die Wirkung von Natriumchlorat auf Wasserpflanzen, Chem.-Ztg. 56, 326 [1932].

<sup>7)</sup> Ein Hinweis dafür findet sich bei Semper u. Michels, Ztschr. Berg-, Hütten-, Salinenwesen 52, 411 [1904].

<sup>9)</sup> Landolt-Börnstein, S. 1493, nach Messungen von Thompson.

mit erklärt als eine rasche Vorarbeit des Bromats, die dann durch die längere Chloratwirkung besser vervollständigt wird, als wenn Chlorat allein die unangegriffenen Pflanzen vernichten soll<sup>9</sup>). Die Unwirksamkeit des Jodats schließlich steht in guter Übereinstimmung mit seiner hohen Beständigkeit.

Für die Beurteilung der Anwendbarkeit der Chlorate und Chloratgemische hat sich die Kenntnis ihrer eventuellen korrodierenden Wirkung und ihres

Tabelle III.  
Brenndauer von Baumwolle in Sekunden.

Reine Baumwolle <sup>1)</sup>	Lösung	Getränk t			
		1 mal	2 mal	3 mal	4 mal
13,0	$\text{NaClO}_3$ 2%ig	9,1	8,5	8,0	7,1
13,0	$\text{NaBrO}_3$ 3%ig	8,1	7,2	6,0	6,0

<sup>1)</sup> Gewebe mit 24 Schuß- und 28 Kettfäden je  $\text{cm}^2$ , Leinenbindung.

<sup>2)</sup> Brennt sehr heftig.

Tabelle IV.  
Brenndauer von Baumwolle in Sekunden.

Reine Baumwolle <sup>1)</sup>	Lösung	Getränk t			
		1 mal	2 mal	3 mal	4 mal
12,6	$\text{NaClO}_3$ 2%ig	7,2	6,1	5,8	5,6
12,6	$\text{KBrO}_3$ 3%ig <sup>2)</sup>	7,0	7,2	6,9	6,6
12,6	$\text{KJO}_3$ 3%ig	7,7	7,5	6,9	5,6

<sup>1)</sup> Gewebe mit 28 Kett- und 26 Schußfäden je  $\text{cm}^2$ , Leinenbindung.

<sup>2)</sup> Diese Proben brennen sehr heftig ab. <sup>3)</sup> Flamme erstickt von selbst.

Einflusses auf die Brenndauer von Textilien als wichtig erwiesen<sup>8</sup>). Wir haben darum neben unseren Feldversuchen auch Bestimmungen dieser Eigenschaften vorgenommen. Die Untersuchung der Brenndauer erfolgte nach der in der III. Mitteilung über Chlorate als Unkrautvertilgungsmittel entwickelten Methode<sup>10</sup>). Natriumbromat, Kaliumbromat und Kaliumjodat hatten auf die Brenndauer von Baumwollgewebe ungefähr denselben Einfluß wie äquivalente Lösungen von Natriumchlorat (Tabellen III u. IV).

<sup>8)</sup> Die Anwendung von Bromat und Bromat-Chlorat-Gemischen ist zum Patent angemeldet.

<sup>10)</sup> Hessenland, Fromm u. Saalmann, Chem.-Ztg. 56, 502 [1932].

Die Korrosion wurde nur für Lösungen von Natriumbromat und Mischungen von Natriumchlorat und Natriumbromat bestimmt. Untersucht wurde die Einwirkung auf blank geschmirgelte Zink-, Kupfer-, Messing- und Stahlbleche derselben Zusammensetzung wie bei den Korrosionsversuchen der IV. Mitteilung<sup>5</sup>). Wie dort wurden die Bleche von 68,5—70 mm Länge und 24,0—25,5 mm Breite so in die Lösungen eingestellt, daß sie von dieser völlig bedeckt waren und während der Dauer des Versuches, der bei 45° durchgeführt wurde, bedeckt blieben. Die Gewichtsänderungen wurden in Abständen von einem bis mehreren Tagen während rund drei Wochen verfolgt. Vor dem Wägen wurden die Bleche mit einem Wasserstrahl und einer weichen Bürste kräftig abgespült, mit Fließpapier abgedrückt und getrocknet. Die Befunde sind in Tabelle V wiedergegeben. Die Gewichtszunahmen und -abnahmen wurden immer auf das Ausgangsgewicht der Proben berechnet.

#### Der Angriff durch die Bromate

war von dem durch die verschiedenen reinen Chlorate nur in quantitativer Hinsicht verschieden. Zink wurde in allen Fällen am stärksten korrodiert, die Größe der Gewichtsverluste übertraf allerdings die entsprechenden Verluste durch Natrium- und Calciumchlorat um ein Vielfaches. Die anderen Metalle wurden kaum angegriffen; eine Ausnahme machte nur das Eisenblech in der verdünntesten NaBrO<sub>3</sub>-Lösung, dessen Korrosion die Größenordnungen der Zinkzerstörungen erreichte. Diese Wirkung erscheint um so erstaunlicher, wenn man sieht, daß die 2- und

Tabelle V. Gewichtsänderung in mg.

Lösung	Untersuchtes Metall	Nach Tagen					Oberfläche Beschaffenheit	cm <sup>2</sup>
		3	6	10	14			
NaBrO <sub>3</sub> , 1/2%ig	Zink	— 20	— 38	— 1082	— 1144		Lochfraß	34,5
	Kupfer	+ 4	+ 4	+ 12	+ 14		gleichmäßig	34,0
	Messing	0	+ 4	+ 8	+ 16		angefressen	33,6
	Stahl	— 532	— 600	— 706	— 830		Lochfraß	33,6
NaBrO <sub>3</sub> , 2%ig	Zink	— 186	— 330	— 470	— 840		gleichmäßig	34,9
	Kupfer	+ 2	— 22	+ 48	+ 52		angefressen, Belag	33,3
	Messing	— 2	+ 8	+ 34	+ 36		gleichmäßig	33,6
	Stahl	— 4	— 8	— 4	— 2		stellenweise angefressen	33,6
NaBrO <sub>3</sub> , 3%ig	Zink	— 784	— 1374	— 1470	— 1810		gleichmäßig	34,9
	Kupfer	+ 6	+ 24	+ 44	+ 34		angefressen, Belag	33,8
	Messing	+ 4	+ 4	+ 32	+ 34		gleichmäßig	34,3
	Stahl	+ 2	— 2	0	+ 2		stellenweise angefressen	33,6
NaClO <sub>3</sub> , 1%ig + NaBrO <sub>3</sub> , 1%ig	Zink	+ 34	+ 18	— 252	—		zerbrochen, vollständig korrodiert	33,8
	Kupfer	+ 2	+ 4	0	+ 2	0	+ 2	34,7
	Messing	+ 2	+ 6	0	0	+ 2	+ 2	34,3
	Stahl	0	+ 2	— 2	— 2	— 2	— 2	34,4

3%igen Natriumbromatlösungen keine nennenswerte Schädigung des Eisenblechs verursachen. Diese Beobachtung stimmt aber gut mit (unveröffentlichten) Erfahrungen überein, die wir bereits mit Chlorat-Chlorid-Gemisch an Zinkblech machten. Während Zink von 2%igen chloridhaltigen Chloratlösungen rasch zerstört wird<sup>5</sup>), ist es gegen eine Lösung von 10% Calciumchlorat und 10% Calciumchlorid praktisch vollkommen beständig, so daß eine solche Lösung, die jene Bestandteile zu 30% enthält, sogar in Zinkkanistern versandt werden kann. [A. 56.]

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Colloquium des Kaiser Wilhelm-Instituts für Metallforschung.

16. Juni 1933, Harnackhaus, Berlin-Dahlem.

Vorsitz: Prof. Dr.-Ing. e. h. O. Bauer.

In seiner Begrüßungsansprache wies der Direktor des Instituts, Prof. Bauer, darauf hin, daß es aller Voraussicht nach das letztemal sei, daß das Institut zu einer Vortragsreihe in Dahlem eingeladen habe, da seine Verlegung nach Stuttgart beabsichtigt sei. Rückblickend stellte er den zahlreichen aus ganz Deutschland und einigen Nachbarländern erschienenen Zuhörern noch einmal Entwicklung und Leistungen des Instituts vor Augen und dankte allen Mitarbeitern des Instituts für ihre in nunmehr fast 300 Veröffentlichungen vorliegenden vielseitigen und erfolgreichen Arbeiten. —

P. Zunker, Berlin: „Die Dichte von Zink in Abhängigkeit von der Verformung durch Kalt- und Warmwalzen“ (gemeinsam mit O. Bauer).

Gegossenes Elektrolytzink mit 0,015% Pb hatte eine Dichte von 7,134; gegossenes Raffinadezink mit 1,12% Pb eine solche von 7,161. Beim stufenweisen Warmwalzen nahm die Dichte des Elektrolytzinkes allmählich bis auf 7,086 bei 32% Verformung ab. Die Dichte des Raffinadezinkes sank bei Warmverformung dagegen viel weniger. Diese Dichteabnahme zu Beginn des Walzens beruht wohl auf Bildung von Spalten im groben Gußgefüge. Beim Raffinadezink kann Blei in diese Spalten hineingedrückt werden, so daß die Dichteabnahme geringer

wird. Bei weiterer Verformung änderte sich das spezifische Gewicht nur unwesentlich. Erst nach einer Höhenabnahme von etwa 70% trat erneute Dichteabnahme ein. Bei 98% Verformung hatte das Elektrolytzink eine Dichte von 7,116; das Raffinadezink eine solche von 7,149. Diese Dichteabnahme nach starker Verformung wurde auch bei warm vorgewalzten und kalt weiter verformten Proben beobachtet. —

G. Sachs, Frankfurt a. M.: „Versuche über Tiefziehen: a) Grenzen der Tiefziehfähigkeit, b) Gleichrichtung der Kristalle im gezogenen Becher“ (gemeinsam mit L. Hermann).

In den Arbeiten des Vortr. zur mechanischen Analyse des Tiefziehvorganges sind weitere Einblicke in den Einfluß der wichtigsten Einzelfaktoren (Ausbildung des Werkzeuges, Haltekraft, Blechdicke) auf den im Anschlag erreichten Tiefziehgrad gewonnen. Die Röntgenanalyse ergab wertvolle Aufschlüsse über die komplizierten inneren Fließvorgänge bei der Umformung. Die Drucktextur des Becherrandes (Faserachse tangential) geht über eine der Walztextur ähnende Orientierung der Kristallitenrümmer in eine Zugtextur im Becherboden (Faserachse radial) über. —

G. Wassermann, Berlin: „Über Kristallgleichrichtung bei der Kaltverformung (Texturen).“

Eine mit H. Tanimura ausgeführte Untersuchung der beim Ziehen von Drähten aus eutektischen Legierungen in sich einstellenden Ziehtextur zeigte, daß eine gegenseitige Beeinflussung der beiden Bestandteile des Eutektikums im Hinblick auf die Kristallorientierung im allgemeinen nicht eintritt. Nur bei einem Draht aus Aluminium-Silicium-Eutektikum (Silumin) stellte sich, im Gegensatz zu reinem Aluminium, eine