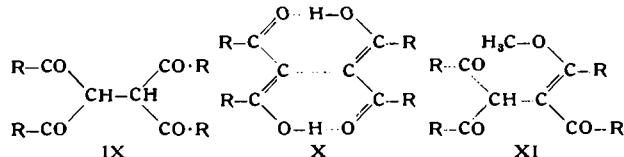


katalytische Hydrierung des Tetrabenzoyl-äthylens<sup>2)</sup> und wird durch Tillmans-Reagens wieder zu letzterem dehydriert.



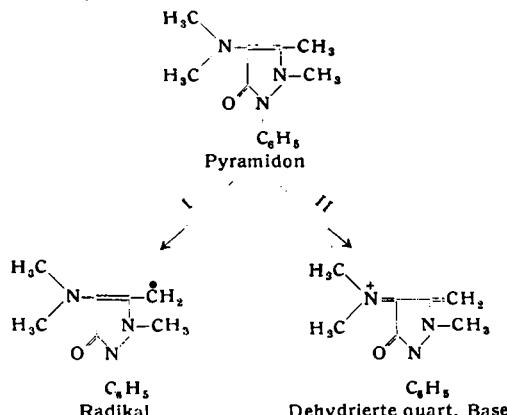
Das Diendiol X ist durch zwei 7-Ring-Chelatsysteme in der trans-Konfiguration stabilisiert; cis-6-Ring-Chelate sind hier störisch behindert. Beim Aufbrechen eines Chelatringes ketisiert es: Mit Diazomethan bildet sich langsam der Mono-Methyläther XI. [VB 667]

### Chemisches Kolloquium an der T. H. Braunschweig

am 22. November 1954

W. AWE und E. GEILICH, Braunschweig: Untersuchungen auf dem Pyrazol-Gebiet.

Der blaue Farbstoff, der sich vorübergehend bildet, wenn Oxydationsmittel auf 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-(dimethyl-amino)-pyrazol-(5)on (Pyramidon) einwirken, kann keine „Einschlußverbindung von Jod in Pyramidon“ sein<sup>3)</sup>, sondern entsteht allgemein als Folge einer Dehydrierungsreaktion, die weitere oxydative Veränderungen<sup>4)</sup> einleitet. Pyramidon reduziert in saurer Lösung  $\text{JO}_3^-$  und  $\text{BrO}_3^-$  so stark, daß Jod und Brom elementar auftreten und auf dem Phenyl-Kern schon in der Kälte so stark substituierend einwirken, daß unter Zerstörung des Pyrazol-Kernes 2,4,6-Trijodphenol, 2,4,6-Tribromphenol, Tetrabromchinon entstehen können<sup>5)</sup>. Milde Oxydationsmittel führen zu Zwischenprodukten, die nach Abspaltung der Dimethylamino-Gruppe den Zusammenschluß von 2 Pyrazol-Kernen zur Voraussetzung haben, von denen einer oder beide aber z.T. abgebaut sein können ( $\text{C}_{21}$ ,  $\text{C}_{18}$ ,  $\text{C}_{15}$ ). Die Reaktionen laufen in verschiedenen Richtungen, da Stoffe entstehen, denen entweder die  $\text{C}-\text{CH}_3$ - oder die  $\text{N}-\text{CH}_3$ -Gruppe fehlt. Eigenartig ist die Abspaltung von Formaldehyd, die nicht aus der Dimethylamino-Gruppe eingetreten sein kann (auch aus 4-Oxy-antipyrin entsteht  $\text{HCHO}$ ). Der Zusammenschluß von 2 Pyrazol-Kernen ist über Zwischenstufen von Radikalcharakter denkbar (I); als Primärreaktion kommt jedoch auch eine Dehydrierungsreaktion nach II in Betracht, der auch die Konstitution des blauen Farbstoffes entsprechen könnte und die andererseits die Abspaltung von  $\text{HCHO}$  plausibel erscheinen ließe. Eine Dehydrierungsreaktion als einleitenden Vorgang beweisen der Eintritt der Reaktion unter Stickstoff und die Inhibition der durch  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen hervorgerufenen blauen Farbreaktion in Gegenwart einer genügenden Menge  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen.



am 7. Februar 1955

W. AWE und CHR. ENGELKING, Braunschweig: Struktur und Bildungsweise von Cumarano-2,3-cumaranen (vorgetr. von Chr. Engelking).

Bei der Dehydrierung von 2,2'-Dioxy-hydrobenzoinen I ( $\text{R}_1=\text{H}$ )<sup>6)</sup> entstehen alkaliunlösliche Verbindungen, denen Tieemann und Harries<sup>8)</sup> sowie Gie<sup>7)</sup> und Sisido<sup>9)</sup> die Formel eines Cum-

<sup>2)</sup> H. v. Halban u. Mitarb., Helv. chim. Acta 31, 1905 [1948].

<sup>3)</sup> F. Cramer, diese Ztschr. 64, 445 [1952].

<sup>4)</sup> W. Bockmühl u. Mitarb., Abhandl. Med.-chem. Forschungsstätten I.G.-Farben-Ind., III, 294 [1936].

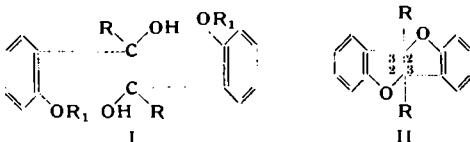
<sup>5)</sup> W. Awe, Naturwiss. 37, 452 [1950].

<sup>6)</sup> F. Tiemann u. C. D. Harries, Ber. dtsch. chem. Ges. 24, 3169 u. f. [1891].

<sup>7)</sup> G. J. Gie, Arkiv Kemi, Mineral. Geol. 19A, Nr. 11, 1-15 [1945].

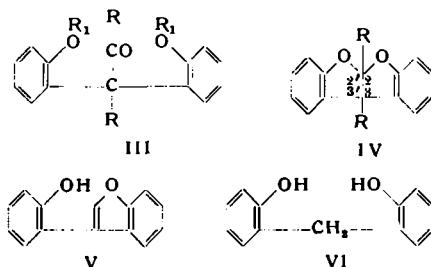
<sup>8)</sup> K. Sisido, H. Nozaki u. T. Iwako, J. Amer. chem. Soc. 71, 2037 [1949].

marano-3',2':2,3-cumarans (II) zuschreiben. Widersprüche in der Literatur veranlaßten eine experimentelle Nachprüfung der Struktur II.



Das durch Pinakolin-Umlagerung aus I ( $\text{R}_1, \text{R}=\text{CH}_3$ ) erhaltenen Keton III ( $\text{R}_1, \text{R}=\text{CH}_3$ ) ergab durch Entmethylierung und Dehydrierung in einer Reaktion die Verbindung  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2$ , der Gie – ausgehend von I ( $\text{R}_1=\text{H}, \text{R}=\text{CH}_3$ ) – Formel II ( $\text{R}=\text{CH}_3$ ) zugeschrieben hatte, die aber auf Grund ihrer Bildung aus dem intermediären III ( $\text{R}=\text{CH}_3, \text{R}_1=\text{H}$ ) als dessen Phenolacetal und damit zwangsläufig als Cumarano-2',3':2,3-cumarane IV ( $\text{R}=\text{CH}_3$ ) angesehen werden muß.

Aus I ( $\text{R}_1, \text{R}=\text{H}$ ) wurde durch Dehydrierung über eine intermedäre Pinakolin-Umlagerung IV ( $\text{R}=\text{H}$ ) in 2 Isomeren erhalten, von denen sich die vermutliche cis-Form mit Säuren zum 3-(o-Oxy-phenyl)-cumaron V und die vermutliche trans-Form mit KOH zum Di-(o-oxy-phenyl)-methan VI aufspalten ließ.



Der Aldehyd III ( $\text{R}_1, \text{R}=\text{H}$ ) konnte durch Pinakolin-Umlagerung aus I ( $\text{R}_1, \text{R}=\text{H}$ ) mit Benzoylchlorid über sein Dibenzoylderivat III ( $\text{R}=\text{H}, \text{R}_1=\text{CO-C}_6\text{H}_5$ ) dargestellt und direkt zu IV ( $\text{R}=\text{H}$ ) cyclisiert werden, womit die Acetal-Struktur von IV bestätigt ist. Die gegenüber IV ( $\text{R}=\text{H}$ ) erheblich größere Beständigkeit der Acetal-Gruppierung bei IV ( $\text{R}=\text{CH}_3$ ) (keine Aufspaltung mit Säure oder Alkali) wird auf die 2,3ständigen  $\text{CH}_3$ -Gruppen zurückgeführt. – Auf die strukturelle Analogie von Dischendorfers<sup>10)</sup> „Inneren Acetale des Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-acetaldehyds“, die ebenfalls als Cumarano-2',3':2,3-cumarane anzusehen sind, mit IV wurde hingewiesen. [VB 661]

### Unkrautbiologie und -bekämpfung

8. März 1955 in Hohenheim

Auf Einladung des land- und forstwirtschaftlichen Forschungsrates, Fachausschuß Pflanzenbau, fand unter Vorsitz von Prof. Dr. Rademacher in Hohenheim eine Arbeitstagung über Fragen der Unkrautbiologie und -bekämpfung statt.

B. RADEMACHER, Hohenheim: 2. British Weed Control Conference in Harrogate (2.-4. 11. 1954).

Im Vordergrund der Tagung standen die Herbizide, bes. die Wuchsstoffpräparate. Der Weltverbrauch an 2,4-D- und MCP-Mitteln betrug 1954 25000 t, die für eine Flächenbehandlung von 40 Mill. ha ausreichen.

Die im Ausland, vornehmlich in England und den USA zur Unkrautbekämpfung verwendeten Herbizide und ihre gebräuchlichen Abkürzungen sind:

2,4-D	2,4-Dichlor-phenoxyessigsäure
MCP	2-Methyl-4-chlor-phenoxyessigsäure
2,4,5-T	2,4,5-Trichlor-phenoxyessigsäure
2,4-DAS oder SES	Natrium-2,4-dichlor-phenoxyäthylsulfat
2,4-DB	2,4-Dichlor-phenoxybuttersäure
MCPB	$\gamma$ -(4-Chlor-2-methylphenoxy)-buttersäure
MCPP	$\gamma$ -(4-Chlor-2-methylphenoxy)-propionsäure
IPC oder Propane	Isopropyl-N-phenylcarbamat
CIPC (Chlor 1PC)	Isopropyl-N-(3-chlorphenyl)carbamat
DNC	3,5-Dinitro-o-cresol
Dinoseb (DNBP)	2,4-Dinitro-6-sec-butylphenol
KOCN (oder KCN)	Kallumcyanat
PCP	Pentachlorphenol
Endothal	Na-3-6-endoxo-hexahydrophthalat
MH	Maleinhydrazid
PMAS	Phenyl-quecksilberacetat

<sup>10)</sup> O. Dischendorfer, Mh. Chemie 73, 45 [1941].

TCA	Trichloressigsäure (Salze)
CMU	3-(p-Chlorphenyl)-1,1-dimethylharnstoff
NaClO <sub>3</sub>	Natriumchlorat
Dalapon	Na-Salz der 2,2-Dichlor-propionsäure

Man unterscheidet Mittel, die in der Pflanze unbeweglich sind und lediglich durch Berührung wirken, wie PCP (Kontaktherbizide) und solche, die in den Pflanzen transportiert werden (translokale Herbizide). Hierher gehören z. B. IPC, TCA, Dalapon und sämtliche Wuchsstoffe. Sie werden entweder nur durch die Blätter aufgenommen, wie z. B. die 2,2-Dichlor-propionsäure, oder nur durch die Wurzeln (TCA und IPC) oder vornehmlich durch die Wurzeln (CMU und Endothal). Die Mittel wirken teilweise selektiv auf bestimmte Pflanzenarten. Neuerdings sind auch Mittel entwickelt worden, die sich erst in der Pflanze bzw. im Boden zu hochwirksamen Wuchsstoffen umwandeln. Die Umwandlung zu Wuchsstoffen ist in den Pflanzen nur dann möglich, wenn die Pflanze bestimmte, zur  $\beta$ -Oxydation befähigte Enzyme besitzt.

Die Präparate werden entweder vor oder nach dem Auflaufen der Kulturen angewandt. Die Vorauflaufbehandlung wird im Ausland bereits wesentlich häufiger angewandt als bei uns. Die Mittel dieser Art wirken teils direkt, teils durch ihren Rückstand im Boden. Ihre Wirkung ist stark von der Löslichkeit und vom Witterungsverlauf abhängig.

Wie in Deutschland werden auch in England die Herbizide vorwiegend im Getreide angewandt. Schäden durch Wuchsstoffe traten bei Gerste vornehmlich dann auf, wenn es vor der Spritzung regnete und anschließend warmes Wetter herrschte. War es bei der Spritzung warm und hinterher kalt, beobachtete man keine Schäden. Frostwetter nach der Spritzung soll im Gegensatz zu den in Deutschland gemachten Erfahrungen keine Schäden zur Folge haben.

Die Wuchsstoffschäden am Getreide nehmen in Deutschland von Süden nach Norden zu. Vermutlich ist im Norden die Empfindlichkeit des Getreides gegenüber 2,4-D-Mitteln größer; in England, Holland und Dänemark wurden sie wegen der stärkeren Schädigung von vornherein abgelehnt. Aus diesem Grunde verdrängt MCPA auch im nördlichen Deutschland die 2,4-D-Mittel mehr und mehr.

Holländer konnten im unkrautfreien Getreide (Winterroggen und Winterweizen) bei Spritzung im 4-Blattstadium eine Ertragssteigerung durch DNC bis 20% feststellen. Die Stimulation wird nicht durch Stickstoff oder durch einen fungiziden Effekt bewirkt.

**Gemüsebau:** In Spargel-, Karotten-, Petersilie- und Kerbelkulturen wurden gute Ergebnisse mit Petroleumpräparaten und Kalkstickstoff, bei Erdbeeren mit SES und J. P. C. erzielt. Möhren nehmen allerdings bei zu später Anwendung des Petroleummittels Altersgeschmack an; außerdem geht der Samenertrag zurück. Bei Zwiebeln werden auch Flammenwerfer verwendet, mit denen man die Reihen abflammt. Außerdem wendet man K-Cyanat und Ammonium-DNC an. Bei Zwiebeln und Salat bewährten sich PCP-Mittel. Man wendet sie am besten an, wenn die Unkräuter eben aufgelaufen sind. Die Mittel sind etwa 5 mal so giftig wie DNC, reißen in Staubform die Schleimhaut und als Flüssigkeitsrückstand die Haut. Lauch wird nur, solange die Pflanzen im Saatbeet stehen, mit Flammenwerfer oder Cyanat behandelt. Bei Erbsen soll i. a. das Hacken wirtschaftlicher sein als eine chemische Unkrautbehandlung. Bei Versuchen zur Flughäferbekämpfung wurden mit IPC und Chlor-IPC befriedigende Erfolge erzielt, vorausgesetzt, daß die Herbizide, die unbedingt den Wurzelbereich der Unkräuter erfassen müssen, vor dem Drillen 9 cm tief in den Boden eingearbeitet wurden. CMU im „Preemergence“-Verfahren wirkt gut bei starkem Hederichbesatz.

**Hackfrüchte:** Bei Zuckerrüben konnten die Engländer mit PCP, das als „Preemergence“-Mittel mit Scheibeneggen eingebracht wurde, gute Erfolge gegen Flughäfer und Vogelmiere erzielen. Bei Kartoffeln, die vor dem Auflaufen mit Hormonen behandelt wurden, traten zwar keine Ertragsdepressionen, jedoch schwere, zur Abkennung führende Blattdeformationen auf.

**Futterpflanzenbau:** Hauptproblem sind in England grasartige Unkräuter, gegen die bisher keine sicher und selektiv wirkenden Mittel bekannt sind. Im Grassamenbau wirkt 2,4-D ungünstig auf junge Gräser (Mißbildungen, Ertragsdepressionen), daher sind Spritzungen nur in späteren Entwicklungsstadien möglich. Rotklee ist sehr empfindlich gegen Wuchsstoffe, besonders gegen 2,4-D. 800 g MCPA-Wirkstoff auf den ha gelten für alle Entwicklungsstadien als ungefährlich.

Weißklee ist allgemein weniger empfindlich, aber reagiert als Keimpflanze stärker auf MCPA als auf 2,4-D.

Bei Luzerne wurde mit Chlor-IPC bzw. IPC gegen Flughäfer wegen der Einbringungsschwierigkeiten kein oder bei sehr hohen Dosierungen nur ein geringer Erfolg erzielt.

**Grünland:** Die Anwendung der Wuchsstoffherbizide wird in England kritisch betrachtet. Sie dürfen nur zur Unterstützung der Kultur- und Pflegemaßnahmen dienen. Nur ausnahmsweise werden sie ganzflächig angewandt, so z. B. als Vorbehandlung zur umbruchlosen Narbenverbesserung. Nachdem ein großer Teil der im Überschluß vorhandenen Kräuter zerstört worden ist, wird Weißklee nachgesät. Man macht die Erfahrung, daß sich auf den behandelten Parzellen die Narbe mit der Egge leichter aufbrechen läßt. Die Entwicklung der cingesäten Pflanzen verlief gut und auch der wilde Weißklee erholte sich schnell. Unter den Gräsern nahmen oft unerwünschte Arten zu. Bei der Bekämpfung horstwüchsiger Binsen wurden mit 2,4-D-Aminen gute Erfolge erzielt. Befriedigende, auf Wiesen und Weiden brauchbare Bekämpfungsmitte gegen minderwertige Gräser sind bislang nicht bekannt.

In Narzissen-, Tulpen-, Iris- und Gladiolenkulturen wurden Kalkstickstoff und verschiedene Wuchsstoffe (insbes. MCPA und 2,4-D) mit gutem Erfolg verwendet.

Gräser auf Brache und Wegrändern werden mit Na-Chlorat (200 kg/ha) und spezifischen Antigräsermitteln TCA (99 proz.), 100 und 50 kg/ha und Dalapon (25 und 50 kg/ha) bekämpft. In Schweden arbeitet man fast nur noch mit Dalapon, weil es im Boden schneller als TCA, das eine über 2-3 monatige Karenzzeit besitzt, abgebaut wird. Dalapon, im Frühjahr aufgebracht, zeigte im Gegensatz zu TCA keine schädigende Wirkung mehr auf Winterweizen und Winterraps. Empfohlen werden die Mittel möglichst nur zur nesterweisen Behandlung von Quecke und kriechendem Straußgras. Die Wirkung ist gut, wenn die Herbizidbehandlung mit Bodenbearbeitungs- und allgemeinen Pflanzenschutzmaßnahmen kombiniert wird. TCA ist bei der Queckenbekämpfung dem Na-Chlorat überlegen, jedoch teurer.

**W. RICHTER**, Oldenburg: *Probleme der Unkrautbekämpfung im nordwestdeutschen Grünland.*

Nach ganzflächiger Anwendung von Wuchsstoffherbiziden auf Flächen mit gestörtem Wasserhaushalt oder kranken Böden kann es trotz guter Unkrautwirkung zu einer erheblichen Wertminderung des Bestandes kommen.

**F. KERSTING**, Meschede: *Zur Frage der Ertragsbeeinflussung bei Gräsern durch chemische Unkrautbekämpfungsmittel.*

Je nach Art, Mittel und Anwendungszeitpunkt wurden verschiedene starke Minderungen des Grün- und Korngewichtes beobachtet. Von den Mitteln verursachten allgemein 2,4,5-T-haltige die stärksten Samenertragsdepressionen. Eine absolute Resistenz gegen Wuchsstoffherbizide gibt es bei keiner Gräserart.

**H. ORTH**, Neuß-Lauvenburg: *Zur Bekämpfung von Allium vineale im Grünland.*

Das auf Überschwemmungswiesen am Niederrhein verbreitete Unkraut kann mit Wuchsstoffherbiziden gut bekämpft werden. Am besten wirken Ester, vor allem der Butylglykolester, der auch noch bei niedriger Temperatur wirksam ist. Bei 4 kg/ha und sehr früher Spritzung wurden, vorausgesetzt, daß die Fläche nach der Behandlung zusätzlich gedüngt wurde, 90% der Zwiebeln vernichtet. Nach Richter ist das Unkraut bisher in Nordwestdeutschland noch nicht beobachtet worden. Der ebenfalls zu den *Monozykledonen* gehörige Kalmus, der in Nordwestdeutschland wesentlich häufiger ist als sonst, ist gegen Wuchsstoffe empfindlich und läßt sich ebenfalls durch Butylglykolester am besten bekämpfen.

**K. HÄRTEL**, Gendorf: *Untersuchungen über die Dampfphase verschiedener 2,4-D- und MCP-Ester.*

Niedermolekulare Äthylester von MCP und 2,4-D sind im Gegensatz zu hochmolekularen leicht flüchtig. Mit einer Schädigung benachbarter und empfindlicher Kulturen ist daher zu rechnen. Bei 23-33 °C und Einwirkzeiten von 8-24 h können sie in geschlossenem Raum die Pflanzen sogar so stark wie eine direkte Behandlung schädigen. Durch leichtflüchtige Lösungsmittel, wie Aceton und Methanol wird die Dampfphasenwirkung nicht erhöht. Doch kann z. B. durch Methanol eine Umesterung eintreten und dadurch eine starke Dampfphasenwirkung vorgetäuscht werden. Die Gefahr einer Schädigung von benachbarten und empfindlichen Kulturen durch Dampfphasenwirkung ist bei den weniger flüchtigen, wie den Butylglykolestern nur bei geeigneten Wetterbedingungen (warm, windstill) gegeben.

**K. HÄRTEL**, Gendorf: *Dinitro-o-sec-butylphenol-Wirkungsweise und Anwendungsmöglichkeiten zur Unkrautbekämpfung.*

DNBP ist ein ausgesprochenes Kontakttherbizid. Die Wirkung der Verbindungen nimmt in der Reihenfolge Amin-, Natrium-, Ammoniumsalz, Säure zu. DNBP besitzt einen hohen Dampfdruck und ist daher bei hoher Temperatur besonders wirksam.

Gegenüber dem DOK besitzt es eine 2-3 mal so starke Phytoxizität. Für den Erfolg der Spritzungen mit diesem Mittel ist das Fehlen oder Vorhandensein einer Wachs-Schutzschicht entscheidend. Bei der Behandlung ist die Größe der Kulturpflanzen wichtig.

**F. EBERHARDT, Tübingen: Wurzelausscheidungen bei Getreide.**

Von Wüstenpflanzen ist bekannt, daß sie Substanzen aus ihren Blättern ausscheiden, die auf andere Gewächse giftig wirken. Sie halten sich dadurch Konkurrenten fern. Die Frage ist, ob die von Getreide, z. B. Haferwurzeln ausgeschiedenen Stoffe eine ähnliche Wirkung ausüben können. Mit Hilfe der Fluoreszenzmikroskopie und der Papierchromatographie wurden Stoffe gefunden, die auf andere Pflanzen, z. B. *Pheum pratense* starke Wachstumshemmungen ausüben. Besonders wichtig scheinen Lactone wie Skopuletin zu sein, die ähnlich wie das Cumarin stark keimhemmend wirken. Die Stoffe können durch Bodenmikroben schnell zersetzt werden.

**E. KÖHLER, Hohenheim: Wirkung einer 2,4-D- und MCP-Behandlung auf die Anfälligkeit der Pflanzen gegen pilzliche Parasiten.**

Nach Berichten aus dem Ausland wurde nach Wuchsstoffbehandlung ein stärkerer Befall mit *Cladosporium spec.*, *Puccinia spec.* und *Claviceps purpurea* beobachtet, während andere Autoren von einer Verminderung des Befalls berichten. Nach den Untersuchungen des Vortr. haben Wuchsstoffe in geringen Konzentrationen auf die meisten Mikroben in Reinkultur keinen Einfluß. Herbizide in der üblichen Konzentration wirken auf Pilze vorwiegend giftig. Die Wirkung der Wuchsstoffe auf pilzkrank Wirtschaftspflanzen wurde untersucht bei: *Erysiphe graminis*, *Ustilago zea*, *Ophiobolus graminis*, *Tilletia tritici* und *Helminthosporium graminis*. Die herbizide Konzentration des Butylesters hatte eine schwach fungizide Wirkung, die sich aber bald verlor. Obgleich in ihrem Wachstum gehemmte Weizenpflanzen von *Tilletia tritici* bevorzugt befallen werden, riefen unzeitgemäß angewandte Wuchsstoffe, die deutliche Wachstumsdepressionen im Gefolge hatten, keine Infektionssteigerung hervor. 2,4-D-Ester in der herbiziden Konzentration verhinderten sogar den Befall. Die parasitische Phase von *Ophiobolus graminis* wurde selbst bei groben Anwendungsfehlern nicht beeinflußt. Bodenbehandlungen hatten bei *Helminthosporium* durch Keimlingsschädigung einen höheren Befall zur Folge, spätere Spritzungen waren ungefährlich.

**H. BÖRNER, Hohenheim: Ausscheidungen keimender Getreidesamen.**

Vortr. ließ Roggenkörner in Wasser quellen und untersuchte die ausgeschiedenen Stoffe papierchromatographisch, nachdem die Samen zuvor mit 1% Bromsäure sterilisiert worden waren. Nachgewiesen wurden: Asparaginsäure, Glutamin, Alanin, Valin, Leucin, Glucose und Xylose. Die Aminosäuren hemmen das Wachstum der Kressewurzeln. Sie und die ausgeschiedenen Kohlehydrate fördern das Pilzwachstum im Wurzelbereich, wodurch vielleicht die Pflanze konkurrenzüchtiger wird. Bei dem häufigen Roggenunkraut *Matricaria* wurden allerdings bisher keine Schäden beobachtet, was vielleicht darauf beruht, daß der Roggen vorwiegend im Winter, wenn die Bodenmikroben untätig sind, unterdrückt wird.

**G. LOESCHKE, Hohenheim: Wirkungssteigerung bei Herbiziden durch vorherige Verletzung der Unkräuter.**

Je größer der Anteil der verletzten Blattmasse (durch Walzen, Zertreten, Schlagen mit Weißdorn- und Stacheldrahttruten) vor der Behandlung mit Herbiziden war, desto bessere Erfolge wurden gegen *Colchicum autumnale* erzielt. Auch bei *Anthriscus sylvestris* wurde eine Verminderung des Besatzes beobachtet. Durch Wuchsstoffinjektion mit einer Injektionslanze (je Stoß 9 cm<sup>3</sup> in die Zwiebel) wurde der *Colchicum*-Besatz stark vermindert. [VB 672]

**GDCh-Ortsverband Süd-Württemberg, Tübingen**

am 14. Januar 1955

**H. SCHÜLER, Hechingen: Organische Moleküle in der Glimmentladung.**

Die Anwendung einer vom Vortr. früher beschriebenen Entladungsröhre, die das Leuchten organischer Substanzen in der positiven Säule zu beobachten gestattet, ist methodisch weiter durchgebildet worden<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Vgl. auch H. Schüler u. L. Reinebeck, *Spektrochimica Acta* 6, 288 [1954]; H. Schüler, L. Reinebeck u. A. Michel, *Z. Naturforsch.* 9a, 279 [1954]; H. Schüler, A. Michel u. A. E. Grän, ebenda 10a, 1 [1955] sowie diese *Ztschr. 63, 438 [1951]* u. 64, 82 [1952].

- 1.) Steuerung der Energiezufuhr an die Moleküle durch Änderung des Mischungsverhältnisses des Trägergases und der Untersuchungssubstanz.
- 2.) Kondensatorenladungen, deren zeitlicher Ablauf durch vorgeschaltete variable Widerstände reguliert wird.
- 3.) Zusätzliche Erwärmung des Entladungsraumes (bis 300 °C).
- 4.) Beobachtung des Leuchtens bei höherem Substanzdruck (100–300 mm Hg) mit Hilfe der Hochfrequenzanregung.

Bei Anwendung dieser Methoden lassen sich bereits eine Anzahl von Vorgängen in angeregten Molekülen beschreiben.

Das Auftreten identischer Spektren bei verschiedenen Substanzen weist auf das Leuchten von Bruchstücken (Radikalen) hin. So konnten z. B. das Benzyl-, das Benzal-Radikal und ähnliche Radikale mit neuen Spektren eindeutig in Verbindung gebracht werden.

Das Aufsprengen des Benzol-Ringes bei Benzol, gewissen Benzol-Derivaten, Naphthalin usw. führt zu einem Spektrum, das auf Grund seiner Schwingungen und der Isotopenverschiebung (bei Ersatz von H durch D) als ein neues Spektrum des Diacetylens gedeutet wird.

Für ein im H<sub>2</sub>O (D<sub>2</sub>O)-Dampf beobachtetes Spektrum werden Hinweise gefunden, daß es sich um ein Leuchten des OH<sup>-</sup> (OD<sup>-</sup>)-Ions handelt.

Neue Banden in der Ammoniak-Entladung deuten auf den Aufbau einer Konfiguration N<sub>4</sub>H<sub>4</sub> hin.

Chemische Umsetzungen in der Glimmentladung sind etwas genauer untersucht worden, und zwar im Fall der Entstehung des Hydrazins in einer Ammoniak-Entladung.

[VB 669]

**Verein Deutscher Eisenhüttenleute**

4.–5. November 1954, Düsseldorf

**G. TRÖMEL, Düsseldorf und W. OELSEN, Clausthal: Grenzen der Entphosphorung mit Kalk.**

Zunächst gilt es die Reaktionen zu erfassen, die im System Eisen-Phosphor-Sauerstoff-Kalk bei der Stahlerzeugung ablaufen. Dies ist schwierig, da bei 1600 °C und höher die üblichen Tiegelwerkstoffe mit den Schlacken des Systems z.T. heftig reagieren und ein Gleichgewicht nicht erreicht werden kann. Es wurden nunmehr Tiegelwerkstoffe verwendet, deren Zusammensetzungen im System Kalk-Phosphor liegen. Die Ergebnisse wurden in einem Schaubild dargestellt, das die Grenzen der Entphosphorung umfaßte. Es sind auf der einen Seite die kalkfreien Schlacken aus Eisenoxyd und Eisenphosphat und im anderen Grenzgebiet die jeweils mit Kalk gesättigten Schlacken. Bei Verwendung der letztgenannten Schlacken konnten nach Einstellung des Gleichgewichtes bei etwa 1600 °C im Eisen regelmäßig Phosphor-Gehalte von etwa 0,009 bis 0,012 % ermittelt werden. Ein Gehalt, der z.T. niedriger liegt als die normal in Thomas- und Siemens-Martin-Stählen erreichbaren Phosphor-Gehalte. Der Einfluß der Temperatur zwischen 1550 und 1725 °C auf die Lage des Gleichgewichtes läßt erkennen, daß mit zunehmender Temperatur der Phosphor-Gehalt im Eisen eine mäßig steigende Tendenz aufweist.

**WALTER KOCH, Düsseldorf: Über den spektralen Charakter der Konverterflamme und der Badstrahlung im Hinblick auf die Überwachung des Thomasprozesses.**

Mit dem zeitlichen Ablauf der verschiedenen metallurgischen Vorgänge während des Blasprozesses ändert sich das Spektrum der Konverterflamme. Die Veränderung kann durch aufzeichnende Spektralapparate während des ganzen Prozesses verfolgt werden. Charakteristisch ist die Verschiebung des Verhältnisses Blau- zu Rotstrahlung im kontinuierlichen Anteil des Spektrums gegen Ende des Blasvorganges. Es werden Kurven registriert, die die Reaktionsänderungen in den einzelnen Abschnitten des Thomasprozesses wiedergeben.

Da die Temperaturstrahlung des Bades im Konverter der schwarzen Strahlung nahe kommt, kann sie mit hinreichender Genauigkeit photometrisch gemessen werden. Hierfür wird ein Gesamtstrahlungsempfänger unter Schutzmaßnahmen in den Konverter eingeführt. Die ermittelte Temperatur wird durch ein auf Celsiusgrade geeichtetes Schreibergerät unmittelbar registriert. Durch Auswertung von Spektrogramm und Temperaturkurve ist eine Überwachung des Prozesses möglich. Somit kann der Blasvorgang hinsichtlich rechtzeitiger Zugabe von Kühl- oder Aufheizmitteln gelenkt werden. Gleichzeitig läßt sich der günstigste Zeitpunkt zur Beendigung des Vorganges ermitteln.