

## Die chemische Prophylaxe und Therapie im Weinbau.

Von Dr. KARL MÜLLER, Direktor des Badischen Weinbauinstitutes in Freiburg i. Br.

Mitteilung Nr. 67 des Badischen Weinbauinstitutes.

(Eingeg. 8.4. 1923.)

Seit etwa zwei Jahrzehnten erfreut sich der Pflanzenschutz in Deutschland größerer Beachtung, weil die Schädigungen, die an unseren Kulturpflanzen, vor allem durch tierische und pflanzliche Organismen angerichtet werden, mit der zunehmenden Volksdichte und der dadurch notwendigen Ertragssteigerung der Kulturpflanzen, nicht mehr übersehen werden durften. In fast allen Ländern sind darum seit ein bis zwei Jahrzehnten Forschungssstellen für Pflanzenschutz errichtet, denen die Aufgabe zufällt, nicht nur die Biologie der Krankheitserreger, sondern auch deren zweckmäßigste und rationellste Unterdrückung zu erforschen und diese Forschungsergebnisse weitesten Kreisen der Praxis zugänglich zu machen.

Bei der Vielheit der Pilze und Insekten, die Krankheiten oder Beschädigungen an Kulturpflanzen hervorrufen, haben aber nicht immer alle Forscher die wirtschaftlich bedeutungsvollsten Krankheiten, sowie deren Bekämpfung zum Gegenstand ihrer Studien gemacht, sondern sich vielfach auf das einfache und mehr Neues bietende Studium von Krankheitserregern geringerer wirtschaftlicher Bedeutung geworfen. Nur so ist es zu verstehen, daß wir, trotz emsiger Aarbeit, doch erst in allerletzter Zeit über die Biologie mancher Pflanzenkrankheiten genügend aufgeklärt wurden und darum jetzt erst die Grundlage besitzen, auf der wir eine wirksame Bekämpfung aufbauen können, wenigstens gegen einige Krankheitserreger, während die Biologie der meisten anderen noch vielfach in Dunkel gehüllt bleibt.

Über die Wirkung der Bekämpfungsmittel gegenüber den wichtigsten Krankheiten sind wir meist noch schlechter unterrichtet, und wenn wir die Pflanzenprophylaxe und Therapie auf eine wissenschaftliche Grundlage zurückführen wollen, dann wird man sich erst bewußt, wie wenig wir bisher über die Empirie hinausgekommen sind. Das ist aber auch nicht verwunderlich, ging es doch in der Bekämpfung und Heilung der menschlichen und tierischen Krankheiten kaum viel anders. Durch intensive Forschungstätigkeit, an der sich der Chemiker ebensowohl wie der Mediziner und Bakteriologe beteiligten, ist es hier allerdings inzwischen anders geworden. Die Bekämpfung der Pflanzenkrankheiten steckt eben noch im Vergleich zur Menschen- und Tiertherapie in den Kinderschuhen.

Im Weinbau hat der Pflanzenschutz ganz zweifellos die größte Bedeutung erlangt unter allen Kulturen. Es sind hier in der Hauptsache 4 Schädigungen, durch die alljährlich, zumal in den europäischen Weinaugebieten Milliardenwerte vernichtet werden: zwei Pilzkrankheiten (Peronospora- oder Blattfalkkrankheit und Oidium- oder Mehltaukrankheit) und zwei Insekten (Traubenwickler oder Heu- und Sauerwurm und Reblaus).

Die Biologie dieser Schädiger ist genau studiert, und dadurch der Weg für eine erfolgreiche Bekämpfung geebnet. Info'gedessen werden ungeheure Mengen von geeigneten Bekämpfungsmitteln alljährlich benötigt. Da die Rebfläche der Welt fast 10 Mill. ha beträgt, wo an allein 93% in Europa liegen, wird man z. B. den jährlichen Kupfervitriolbedarf zur Bekämpfung der Peronosporakrankheit der Reben auf 500 Mill. kg schätzen dürfen und den jährlichen Schwefelbedarf zur Bekämpfung des Mehltaus auf 100—200 Mill. kg. Der Winzer benötigt also ganz gewaltige Mengen schon von den beiden genannten Bekämpfungsmitteln.

Seit nun Kupfer und Schwefel sehr rar und teuer geworden sind, lag es nahe, Präparate, die weniger Gehalt an Kupfer und Schwefel, dafür aber in wirksamerer Form aufweisen, zur Schädlingsbekämpfung anzuwenden, also vor allem kolloidale Präparate, die ja neuerdings in der Menschen- und Tiertherapie außerordentliche Bedeutung gewonnen haben<sup>1)</sup>. Die chemische Großindustrie gibt sich seit einigen Jahren mit diesen Problemen ab. Manche Ergebnisse hat die intensive Arbeit in den Fabrikatorien auch schon zutage gefördert, es darf aber nicht übersehen werden, wie schwer es ist, auf einem Gebiete zu günstigen Resultaten zu kommen, auf welchem Chemie und Biologie in gleich starkem Maße berücksichtigt werden müssen.

<sup>1)</sup> Vgl. auch Berend, Pflanzenpathologie u. Chemotherapie. Angew. Botanik 3, 241 ff. [1921].

Da sich immer mehr Fabriken mit der Herstellung von Pflanzenschutzmitteln befassen, und die Zahl der alljährlich zur Prüfung eingesandten Präparate immer unübe sehbarer wird, dürfte es den Chemiker interessieren, vom Biologen und Weinbaufachmann auf Wunsch der Redaktion dieses Blattes einige Winke zu erhalten über das, was für den Weinbau an Bekämpfungsmitteln von Wert ist, und was weniger bedeutungsvoll erscheint.

Jedes neue Mittel, das im Weinbau Absatz finden soll, muß zum mindesten so wirksam sein, wie die bisher angewandten, ohne den Rebstock zu schädigen. Daneben muß es im Gebrauch billiger zu stehen kommen. Viele neue Mittel sind aber weder wirksamer als allbekannte, noch billiger. Es wäre darum eine vergebliche Mühe aus Bestandteilen, aus welchen sich der Winzer eine wirksame Brühe leicht selbst schaffen kann, ein Präparat herzustellen, dessen ganzer Vorteil nur in der einfacheren Handhabung besteht. Der Gebrauch eines derartigen Präparates würde die Schädlingsbekämpfung nur verteuern, statt zu verbilligen, ohne daß mit den höheren Kosten eine bessere Wirkung verbunden wäre. Solche unwirtschaftliche Mittel eingehend in Freilandversuchen durchzuprüfen, wäre unnütze Arbeit, die sich vermeiden ließe, wenn der Chemiker mit dem Kaufmann Fühlung genommen, oder wenn die weinbauliche Versuchsanstalt über den Preis des Mittels aufgeklärt worden wäre.

Ein neues Mittel muß sich ferner mindestens ebenso bequem handhaben lassen, wie die bisherigen und darf den Wein in keiner Weise ungünstig beeinflussen. Auch in dieser Hinsicht haben wir schon recht schlechte Erfahrungen gemacht. Dem Chemiker, der tagaus, tagein in der Atmosphäre chemischer Dünste lebt, fallen unangenehme Gerüche der Mittel vielleicht gar nicht so sehr auf. Der Weinstock ist aber dafür überaus empfänglich. Selbst Reben, in deren Nachbarschaft unangenehm riechende Mittel angewandt wurden, können geschmacklich nicht einwandfreien Wein liefern.

Neue Mittel müssen sich auch durch ebenso gute Benetzungs- und Haftfähigkeit an den grünen Teilen des Rebstocks auszeichnen, wie die bisher verwendeten, und der Spritzbelag muß auch nach dem Eintröcknen noch erkennbar bleiben, damit der mit Personal arbeitende Weingutbesitzer jederzeit nachprüfen kann, ob das Bespritzen ordentlich ausgeführt wurde.

Seit die chemische Großindustrie sich der Herstellung prophylaktischer und therapeutischer Mittel zugewandt hat, besteht nun auch Hoffnung auf gründliche Untersuchung der wirksamen Bestandteile der einzelnen Mittel, damit wir uns endlich aus dem Dunkel der Empirie herausarbeiten. Die Versuchsanstalten in den Weinaugebieten können sich leider dieser Aufgabe wegen anderer Arbeiten und geringen Personalstandes nicht hinreichend widmen. Es wäre aber eine glückliche Lösung, wenn sich die eine oder andere Fabrik entschließen könnte, einen von ihr bezahlten Assistenten an ein Weinbauinstitut zur Bearbeitung derartiger Fragen abzukommunizieren. Dann wären die Versuchsanstalten in der Lage, ihre reichen praktischen Erfahrungen zur Verfügung zu stellen, und es wäre vielleicht auf diesem Wege eine raschere Lösung der schwierigen Probleme zu erwarten als auf dem bisher von der Industrie eingeschlagenen.

Gegen die Peronosporakrankheit wendet man zurzeit nur Kupferverbindungen an, weil man die heftige Wirkung der Kupferionen gegen die nackten Schwämbsporen der Peronospora kennt. Selbst ein Teil Kupfersulfat in 1,5 Mill. Teilen Wasser tötet schon die Schwämbsporen. Daß diese Wirkung chemischer Art ist und nicht etwa auf Strahlung beruht, wie neuerdings Wortmann und Killing angegeben haben, scheint festzustehen. Auch Silbersalze und Cervebindungen (im „Perozid“ der Auergesellschaft enthalten) sind gegen die Peronospora wirksam, wenn auch in geringerem Maße wie Kupferionen. Des Preises wegen kommen aber diese Metalle jetzt in Deutschland nicht mehr in Frage. Sollten aber nicht auch billigere Metallsalze zur Peronosporabekämpfung brauchbar sein? Mit Zinksalzen hat man mehrfach Versuche angestellt, die aber nicht befriedigten, ebenso wie Aluminiumsalze.

Neuerdings verwendet man Kupfer in feinerer, sogenannter kolloidaler Form und bezweckt damit die Bekämpfung zu verbilligen. Geht man aber mit dem Kupfergehalt in den Brühen zu stark herunter, so liest dann meistens die Haftfähigkeit der Brühe, zumal an den Traubenbeeren, und der Bekämpfungserfolg ist darum nur gering.

Daß die Peronospora nur prophylaktisch bekämpft werden kann, darüber ist man sich einig. Ob man aber Spritzmittel oder pulverförmige Mittel zur Peronosporabekämpfung anwenden soll, wird verschieden beurteilt. Von jeher vertrete ich auf Grund jahrelanger

vergleichender Versuche die Anschauung, dort wo reichlich Niederschläge niedergehen und demzufolge die Peronosporakrankheit besonders gefährlich aufzutreten pflegt<sup>2)</sup>), nur Spritzmittel zu verwenden. Pulverförmige Mittel haben bei allen unseren Versuchen immer dann versagt, wenn eine Wirkung am nötigsten gewesen wäre, wenn also der Pilz epidemisch auftritt. Diese Beobachtung ist so allgemein, daß man die Industrie nicht genug warnen kann mit der Anpreisung pulverförmiger Peronosporamittel überaus vorsichtig zu sein, um nicht durch etwaige Mißerfolge das Zutrauen der Winzer zu neuen Präparaten zu zerstören. Gewiß hat man durch rasches Arbeiten mit pulverförmigen Mitteln Zeitersparnis und dadurch eine Verbilligung. Eine solche Kalkulation wäre aber falsch im Hinblick auf den Schaden, der bei Anwendung pulverförmiger Mittel entstehen kann. Spritzmittel haften nach dem Eintrocknen viel besser an den Rebteilen und wirken darum auch längere Zeit nach, während die wissamen Bestandteile in pulverförmigen Mitteln durch einen starken Regen abgewaschen werden können und dann meist nur das unwirkliche Haftmittel zurückbleibt.

Gegen den Mehltau wirken nach unseren bisherigen Erfahrungen nur Schwefelverbindungen nachhaltig genug, und zwar prophylaktisch wie auch therapeutisch, zumal wenn die Krankheit noch nicht stark um sich gegriffen hat. Wie allerdings diese Wirkung zu erklären ist, weiß man mit Sicherheit noch nicht. Nur so viel ist bekannt, daß bei hohen Temperaturen und bei Sonnenschein der Schwefelstaub besonders heftig wirkt, mitunter so heftig, daß Blätter und Trauben zerstört werden, wenn man an heißen Tagen beim Schwefeln nicht besondere Vorsicht walten läßt.

Unter normalen Witterungsverhältnissen ist fein gemahlener Schwefel besonders wirksam, weil er an den jungen Traubenbeeren, welchen der Mehltau besonders gefährlich werden kann, viel besser haftet als Flüssigkeiten. In regenreichen Sommern ist aber diese Art der Mehltaubekämpfung wenig erfolgreich. Dann bewähren sich schwefelhaltige Flüssigkeiten, zumal wenn sie so beschaffen sind, daß sie an der Wachshaut der Beeren auch gut haften.

Da man nun solche schwefelhaltigen Flüssigkeiten den Kupferbrühen meist ohne weiteres zusetzen kann, ist die Anhängerschaft für eine kombinierte Bekämpfung von Peronospora und Mehltau unter den Winzern nicht gering, weil gründliches einmaliges Bespritzen mit einem Mittel, das prophylaktisch und therapeutisch gegen beide Pilze wirkt, immer noch billiger ist als getrenntes Spritzen und Schwefeln.

Durch Verwendung sogenannter kolloidalen Schwefelpräparate, von denen nur ganz geringe Mengen benötigt werden, kann man die Bekämpfungskosten weiter verringern.

Auch mit Schwefel in Dampfform hat man neuerdings den Mehltau zu bekämpfen versucht, doch haben derartige Versuche im freien Weinberg bisher versagt, möglicherweise weil die dazu verwendeten Apparate noch nicht vollkommen genug waren.

Gegen den Heu- und Sauerwurm, wie die Räupchen des Traubenwicklers genannt werden, wirken eine größere Anzahl von Mitteln, und zwar teils als Kontakt-, teils als Magen- oder Atemgifte. Die Rentabilität und der Umstand, daß der Wein geschmacklich nicht beeinflußt werden und natürlich auch nicht schädliche Mengen von Giften aufnehmen darf, beschränkt natürlich die Zahl der in Betracht kommenden Stoffe. Am wirksamsten müßte ein Mittel sein, das als Kontakt-, Atem- und Magengift wirkte. Die früher vielfach gebräuchliche, jetzt aber zu teuere Nikotinschmierseifenbrühe wirkte in der Hauptsache als Kontakt- und Atemgift. Die Arsenverbindungen sind Magengifte, daneben aber offenbar auch Kontaktgifte. Eine Kombination beiderlei Gifte müßte die Wirksamkeit erhöhen. Statt Nikotin käme vielleicht auch das neuerdings sich sehr gut bewährte Pyrethrum-extrakt in Verbindung mit Arsen in Betracht. Pyrethrum, jene das Insektenpulver liefernde Komposite, ließe sich wohl leicht in größerer Menge zwecks Gewinnung des Extraktes bei uns anbauen. Diesbezügliche Versuche habe ich bereits eingeleitet<sup>3)</sup>.

<sup>2)</sup> Auf die Biologie der Peronosporakrankheit näher einzugehen, ist hier nicht der Platz. Zum Verständnis der Bekämpfung der Krankheit ist es aber nötig, die biologischen Eigenschaften des Pilzes zu kennen. Wer sich für dieses Kapitel näher interessiert, findet das Nötige in meinem Buche „Rebschädlinge und ihre neuzeitliche Bekämpfung“, 2. Auflage, 1922. Verlag Th. Fisher, Freiburg i. Br.

<sup>3)</sup> Über die Kultur von Pyrethrum vgl. besonders Faes, *Le Pyréthre et sa culture*. „Terre Vaudoise“ 1918 und *La culture indigène du Pyréthre*. „Progrès agricole et viticole“ 78, 394 [1922]. Über die Herstellung der Pyrethrumseife gibt eine neue Arbeit mit Literaturzitaten Auskunft Juillet, *A propos de l'oleo-resine du Pyréthre et du Savon-Pyréthre*. *Revue de Viticulture* 1923, Nr. 1497 vom 8. März. Den toxischen Wert verschiedener Pyrethonensorten behandelt eine neue Arbeit von Dr. J. Chavalier, *Le pyréthre insecticide, ses préparations, son activité*. *Revue de viticulture* Bd. 58 [1923] Nr. 1504 p. 320.

Arsenverbindungen haben außer ihrer großen Giftigkeit noch den Nachteil, häufig Verbrennungen hervorzurufen. Gerade kolloidale Formen, die man jetzt vielfach bevorzugt, können, wenn die Säure nicht entsprechend abgesättigt ist, unter Umständen schwere Verbrennungsschäden anrichten. Trotzdem wird man auch hier mit kolloidalen Verbindungen am ehesten in der Lage sein, ein wirtschaftlich brauchbares Mittel zu erhalten.

Zur Heu- und Sauerwurmbekämpfung sind neben Spritzmitteln auch pulverförmige arsenhaltige Mittel mit Erfolg anzuwenden, wenn sich der Arsenstaub auf den Blütenständen (Gescheinen) der Rebe bereits vorfindet, wenn die Eier abgelegt werden, weil sich dann die aus dem Ei ausschlüpfenden Räupchen durch die Arsenbeschicht hindurchfressen müssen, um den Blütenstand zu erreichen und dabei den Tod finden. Der Arsenstaub kann aber auch schon als Kontaktgift auf das Ei wirken. So einfach und wirksam nun auch die Bekämpfung mit staubförmigen arsenhaltigen Mitteln in Gegenden mit wenig Niederschlägen sein mag, so unsicher ist das Ergebnis, wenn häufige Niederschläge sie gleich nach der Bestäubung wieder abwaschen und man nicht Zeit findet, alsbald erneut zu bestäuben. Wir befürworten deshalb die staubförmigen Mittel für regenarme Gebiete, für regenreiche dagegen die Spritzmittel, die nach dem Eintrocknen längere Zeit an Blüten und Beeren haften und den Vorteil bieten mit den Peronosporaspritzbrühen zusammen verspritzt werden zu können.

Das Verlangen der Winzer ist groß, mit einem Mittel gleichzeitig Peronospora, Mehltau und Heu- oder Sauerwurm bekämpfen zu können. Ein derartiges Präparat, das als Spritzmittel beispielsweise Kupfer, kolloidalen Schwefel und kolloidales Arsen enthalten könnte, erscheint auf den ersten Blick als Ideal, aber nur für den, der mit der Rebschädlingsbekämpfung und der wirtschaftlichen Not der Winzer nicht eingehend vertraut ist. Es kommt ja allerdings vor, daß man alle drei Rebkrankheiten gleichzeitig bekämpfen muß, z. B. vor der Rebblüte, Anfang Juni. Dann wäre ein solches kombiniertes Mittel erwünscht und es wird, reichlich angewandt, auch Erfolge zeitigen. Derartige Fälle sind aber selten. Es wäre deshalb eine unrentable und in der jetzigen Zeit unverantwortliche Verschwendug, wollte man, ohne daß z. B. der Heuwurm auftritt, ein Mittel verwenden, das das teurere Arsen enthielte. Es hat auch keinen Zweck, in die abgehende Rebblüte (meist Ende Juni) mit einem Mittel zu spritzen, das gegen den Heu- und Sauerwurm wirkt, wenn z. B. nur der einbindige Traubenwickler vorkommt, der um jene Zeit verpuppt ist. Die kombinierten Mittel werden darum in der Praxis nur dann Verwendung finden, wenn sie so geliefert werden können, daß der Winzer die einzelnen Bestandteile selbst zusammenmischen kann, je nachdem, ob er gegen zwei oder drei Krankheiten oder Schädiger vorgehen will. Von fertigen kombinierten Mitteln verspreche ich mir dagegen ihrer Unwirtschaftlichkeit wegen nicht viel.

Gegen die an den Rebwurzeln lebende Reblaus kommen als therapeutische Mittel überhaupt nur Flüssigkeiten in Frage, die leicht verdampfen und deren Dämpfe die Rebläuse abtöten. Als billigstes Mittel diente hierzu bisher der Schwefelkohlenstoff, dessen Dämpfe ihres spezifischen Gewichtes wegen im Erdboden immer tiefer sinken und darum auch tiefer sitzende Rebläuse abtöten. Die Geschwindigkeit der Verdampfung kann man durch Nitrobenzolzusatz („Horlin“) oder durch Fischtranzusatz („Natol“) verringern. Da nun Schwefelkohlenstoff auch überaus teuer geworden ist, wäre es für den Weinbau von größtem Wert, wenn die chemische Industrie ein billigeres Reblausbekämpfungsmittel finden könnte, dessen Dämpfe, in geringeren Dosen gegeben, ebenfalls die Rebläuse abtöten, in stärkeren Dosen dagegen gleichzeitig den Rebstock vernichten würden, wie es bei dem Vernichtungsverfahren gegen die Reblaus gefordert wird. Das Vernichtungsverfahren wird noch durch Zugabe von 2 l 10–15%ige Kresolseifenlösung an jeden Stock vervollkommen. Auch dieses Mittel ist jetzt so teuer geworden, daß man es, wenn möglich durch ein billigeres ersetzen sollte.

Die Erfolge in der Prophylaxe oder Therapie der Pflanzenkrankheiten hängen aber nicht nur von der Wirksamkeit der verwendeten Präparate ab, sondern ganz wesentlich auch von den Apparaten, die zur Verstäubung und zum Verspritzen der Mittel verwendet werden. Im letzten Jahrzehnt haben unsere Maschinenfabriken die Apparate so weitgehend verbessert, daß sie jetzt für alle Fälle in geeigneter Form zur Verfügung stehen, die die Bekämpfungsmittel möglichst sparsam, gleichmäßig und in feinster Form verteilen. Um nicht nur das, sondern auch ein Durchdringen des ganzen Rebstockes mit dem Bekämpfungsmittel zu erreichen, ist bei Flüssigkeiten natürlich ein mehratmosphärischer Druck nötig. In Südfrankreich und in anderen Ländern mit ähnlichen Weinbauverhältnissen benutzt man fahrbare Spritzen, für deutsche Verhältnisse wären diese weniger geeignet, schon deshalb, weil unser für das Auftreten der Peronospora günstig

stiges Klima eine individuellere und gründlichere Behandlung der Rebstücke nötig macht, als es mit fahrbaren Spritzen jemals möglich ist.

Auch über die Bekämpfungsmethodik muß hier noch einiges gesagt werden, weil davon in vielen Fällen der Erfolg oder Mißerfolg der chemischen Mittel abhängt, der Praktiker aber zu gerne für alle durch Nachlässigkeit in der Bekämpfung erzielten Mißerfolge immer zuerst das Bekämpfungsmittel verantwortlich macht.

Ein Erfolg ist auch mit den besten Bekämpfungsmitteln nur dann zu erzielen, wenn die Bekämpfung zur richtigen Zeit und in richtiger Weise durchgeführt wird. Die Zeitpunkte für die Bekämpfung der wichtigsten Rebkrankheiten sind jetzt genau bekannt und die Winzer werden zudem alljährlich noch auf die richtige Bekämpfungszeit hingewiesen. Grundsätzliche Fehler können darum kaum mehr gemacht werden. Zumal für die Bekämpfung der wichtigsten Krankheit des Weinstocks, für die Peronosporakrankheit ist es durch Erforschung der Biologie des Pilzes und seiner Abhängigkeit von Witterungsverhältnissen geglückt, nach der von mir angegebenen Inkubationskalender- und Inkubationskurvenmethode eine Woche bis mehrere Tage vor dem Ausbruch der Krankheit anzugeben, wann die prophylaktische Bespritzung einsetzen muß<sup>4)</sup>. Dadurch ist natürlich eine viel größere Sicherheit in die ganze Bekämpfungsarbeit gebracht; der zufällige Erfolg wird zu einem regelmäßigen, auf der Kenntnis der Krankheit beruhenden. Der Winzer kann jetzt seine Zeit besser einteilen, weil er bei rechtzeitiger Bekämpfung auch einen Erfolg erwarten darf.

Ebenso wichtig ist aber auch die Art und Weise, wie die Bekämpfung ausgeführt wird, denn auch davon hängt der Erfolg der Bekämpfungsarbeiten ab. Jedes flüchtige Arbeiten rächt sich meistens rasch durch einen Minderertrag. Seit man weiß, wie gespritzt und gestäubt werden muß, um Erfolge gegen die einzelnen Schädiger zu erzielen, hat sich die Bekämpfung der Krankheiten immer mehr gelohnt. Heutzutage wird nur noch der ganz unwissende und der Nutzbarmachung jeder neuen Erfahrung sich verschließende Winzer grobe Fehler in dieser Hinsicht begehen. Die Rebschädlingsbekämpfung kann darum als Musterbeispiel für wissenschaftlich und praktisch durchdachte und darum erfolgreiche Bekämpfung der Pflanzenkrankheiten überhaupt angesehen werden. Sie zeigt uns aber, so begrüßenswert alle Bestrebungen sind durch Züchtung krankheitswiderstandsfähiger Sorten oder durch zweckmäßige den Weinstock gesünder erhaltende Kulturmethode die Krankheiten zu unterdrücken, oder durch Zucht von Nützlingen gegen die schädlichen Insekten vorzugehen, daß man augenblicklich gegen die hauptsächlichsten Krankheiten eben doch nur mit den chemischen Mitteln vorwärts kommt.

Für die deutsche chemische Industrie ist darum die Verbesserung der Schädlingsbekämpfung durch Herstellen besserer oder zumindest aber billigerer Bekämpfungsmittel eine dankbare Aufgabe, an deren Lösung sich die wissenschaftlichen Weinbauinstitute gern mit beteiligen werden.

[A. 76.]

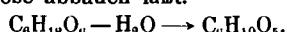
## Der heutige Stand der Celluloseforschung.

Von E. DÖRR, Leipzig.

(Eingeg. 18./4. 1923.)

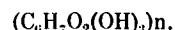
Emil Fischer war der erste, der uns mit seinen klassischen Arbeiten über den Abbau der Eiweißstoffe zu Aminosäuren und ihren Aufbau zu den Polypeptiden, den eiweißähnlichen Stoffen, den erfolgreichen Weg zur organisch-analytischen Untersuchung hochmolekularer Stoffe zeigte. In ähnlicher Weise ist nun auch das Problem der Konstitution der Cellulose in Angriff genommen worden.

Die Cellulose ist die wichtigste Gerüstsubstanz des Pflanzenreiches. Wir fassen sie als ein Anhydrid der d-Glucose auf, da sie sich fast quantitativ zu d-Glucose abbauen läßt.



Dieses Symbol entspricht jedoch nicht der Molekulargröße der Cellulose. Die zahlreichen Versuche, ihr Molekulargewicht zu bestimmen waren bisher ergebnislos, da wir kein Lösungsmittel kennen, das die Cellulose unverändert molekular dispergiert. Sie ist kryptokristallin, wie aus den röntgenspektographischen Untersuchungen von Herzog und Janke<sup>1)</sup> hervorgeht.

Kennzeichnend für die Chemie der Cellulose ist die Hydroxylgruppe eines aliphatischen Alkohols. Sie enthält in ihrem kleinsten Baustein, dem Glucoseanhydrid, mindestens drei Hydroxylgruppen. Wir können darum die Cellulose als einen dreiwertigen, aliphatischen Alkohol komplizierter Art auffassen und ganz allgemein schreiben:



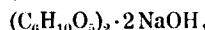
<sup>1)</sup> Näheres darüber in meinem Buche „Rebschädlinge und ihre neuzeitliche Bekämpfung“, 2. Auflage (1922), 4. Vortrag.

<sup>1)</sup> B. 53, 2162 [1920].

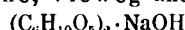
So zeigt die Cellulose auch die typischen, allgemeinen Reaktionen eines Alkohols.

Wir können die Hydroxylgruppe eines aliphatischen Alkohols als amphoteric betrachten. Einmal reagiert der Alkohol als Säure und bildet mit Alkali die Alkoholate, anderseits wirkt er ähnlich einer Base und bildet mit Säuren die Ester.

Zunächst die Alkoholate. Behandeln wir Cellulose mit starker Natronlauge, so quillt die Cellulosefaser auf, es entsteht die sogenannte Alkalicellulose. Der nichtssagende Name deutet schon darauf hin, daß wir über die Alkalicellulose noch nicht im klaren sind. Eine Gruppe von Forschern, unter ihnen Hübner, Thieß, Miller, leugnen überhaupt, daß Cellulose und Alkali in stöchiometrischen Verhältnissen zusammentreten; sie fassen die Alkalicellulose als Adsorptionsverbindung auf. Eine andere Gruppe, Thiele, Cross und Bevan, Gladstone und Vieweg und Karrer, betrachten sie jedoch als Additionsverbindung. Einigkeit herrscht aber auch unter diesen Forschern nicht. Die einen schreiben

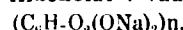


die andern, wie Gladstone, Vieweg und Karrer, dagegen:



Welches die richtige Schreibweise ist, ist vorläufig noch nicht entschieden.

Anderseits kennen wir aber auch Reaktionen der Cellulose, die die Auffassung als echtes Alkoholat voraussetzen:



Diese Reaktionen sind:

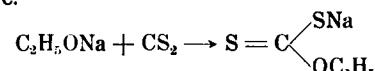
1. Die Esterbildung nach der Schotten-Baumannreaktion.
2. die Xanthogenatbildung.
3. Die Ätherbildung.

Auf diese Reaktionen komme ich noch zu sprechen. Wir können hier nur feststellen, daß die Alkalicellulose eine sehr unbeständige Verbindung ist, die beim Behandeln mit Wasser oder Alkohol leicht in Cellulose, allerdings in die hydratisierte Form, die sogenannte quollene Cellulose (Schwalbe) und Natronlauge gespalten wird.

Die Ester der Cellulose sind wohl die beststudierten Derivate, da sie durch ihre Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln für die Technik von großer Bedeutung sind. Wir kennen eine große Zahl von Celluloseestern, so die der Salpetersäure und Schwefelsäure, also die Nitrate und Sulfate, aber auch Acetate, Formate, Benzoate, Oxalate, Xantogenate und die Ester der Fettsäuren.

Die Darstellung der Ester erfolgt durch Zusammenbringen der Cellulose mit der Säure und wasserentziehenden Mitteln oder nach der Schotten-Baumannschen Reaktion.

Behandelt man Natriumalkoholat mit Schwefelkohlenstoff, so entsteht das Natriumsalz der Xanthogensäure oder der Äthylester der Dithiokohlenstoffe.



Die gleiche Reaktion tritt beim Behandeln der Cellulose mit Natronlauge und Schwefelkohlenstoff ein. Der Alkylrest ist dann lediglich durch den Celluloserest ersetzt.

Halogenide, also die Ester der Halogenwasserstoffsäuren und Amine der Cellulose kennen wir nicht. Dagegen sind Äther der Cellulose bekannt. Dieses Gebiet der Cellulosechemie ist erst seit einigen Jahren in Angriff genommen worden. Denham und Woodhouse<sup>2)</sup> haben die grundlegenden Arbeiten dafür geleistet. Sie behandelten Cellulose mit Natronlauge und Dimethylsulfat und erhielten ein Produkt, das vorwiegend den Trimethyläther der Cellulose darstellte. Nach einem Patent von Bayer & Co.<sup>3)</sup> wird Cellulose zur Darstellung der Äther mit Natronlauge und Alkyljodiden behandelt. Ein interessantes Cellulosederivat entsteht nach einem Patent der Deutschen Celluloidfabrik Eilenburg<sup>4)</sup> durch Behandeln von Cellulose mit Natronlauge und Monochloressigsäure. Es stellt Celluloseätheressigsäure dar und ist in Wasser löslich. Die Alkylgruppen lassen sich nach der Methode von Zeisel und Stritar durch Jodwasserstoffsäure wieder abspalten.

Auch die Oxydation des Alkohols zum Aldehyd ist mit der Cellulose durchgeführt worden. Behandelt man Cellulose mit Oxydationsmitteln wie Salpetersäure, alkalische Kaliumpermanganatlösung, Perhydroxyl u. a., so entsteht die sogenannte Oxycellulose. Sie zeigt typische Aldehydreaktionen, wir müssen in ihr also Aldehydgruppen annehmen. Sie reduziert Fehlingsche Lösung, rötet fuchsin schweißende Säure, bildet ein, allerdings nicht kristallines Osazon, ist löslich in Natronlauge und zeigt starke Tendenz zur Bildung basischer Farb-

<sup>2)</sup> Journ. of soc. of chem. industry 1913, S. 1735.

<sup>3)</sup> D. R. P. 322586 Kl. 120. 26. 1. 1912.

<sup>4)</sup> D. R. P. 332203 Kl. 120.