

sind mit den von Törnebohm an Klinkerdünnschliffen beobachteten Alit, Belit usw.

Prof. v. Glasenapp, welcher 1913 die Törnebohmsche Arbeit eingehend nachprüfte, hat leider seine Dünnschliffe nicht mit den Farbstoffreaktionen qualitativ untersucht, aber er kommt zu dem, wohl jetzt allgemein als richtig angenommenen Schluß, daß die Hauptmasse des aktiven Klinkers aus einer Doppelverbindung von Kalksilicat und Kalkaluminat, dem Alit, besteht, eingebettet in einer glasigen Masse, aus der das Alit auskristallisiert ist. Das Vorhandensein von Belit leugnet er nicht. Er betrachtet dasselbe aber nur als ein Produkt ungenügend feiner Aufbereitung der Rohmaterialien, namentlich des Aluminiumoxyds und des Eisenoxyds. Diese Vorstellung ist begreiflich, wenn man bedenkt, daß in den nur bis zur Sinterung gebrannten Rohmassen die freie Beweglichkeit der Moleküle (wie beim Schmelzfluß) beschränkt ist, und nicht jedes Tonpartikelchen die ihm zustehende Kalkmenge erreicht, um Alit zu bilden. Als Beweis führt v. Glasenapp ein von Natur unendlich fein aufbereitetes Rohmaterial von Noworossisk am Schwarzen Meer an, in welchem Ton, Eisenoxyd und Kieselsäure in staubförmig feiner Verteilung überaus gleichmäßig in der Kalksteinmasse eingelagert sind. Der daraus erbrannte Klinker zeigt im Dünnschliff nur Alit, eingebettet in einer glasigen Masse.

Unter dem Eindruck dieser Erkenntnisse bewegen sich die neuesten Forschungen ausschließlich auf dem Gebiet des Dreistoffsystems Kalk, Kieselsäure, Tonerde, unter teilweise Ersatz der letzteren durch Eisenoxyd.

Unendlich viele Versuche sind angestellt, um fast alle aus dem Dreistoffsystem möglichen Mischungen der Rohstoffe zu vermahlen, zu brennen und die erzielten Klinker auf ihre Eignung, als hydraulisches Bindemittel zu dienen, zu untersuchen. Immer mehr wurde die Zahl der möglichen Rohmischungen eingeschränkt, immer mehr näherte man sich dem schon empirisch ziemlich sicher festgelegten Endprodukt, nämlich, daß die quantitative Zusammensetzung des Klinkers nur schwanken dürfe für

Calciumoxyd	von 58 %	bis 66 %
Kieselsäure	„ 18 %	„ 23 %
Tonerde	„ 6 %	„ 9 %
Eisenoxyd	„ 2 %	„ 3 %

Dazu kommen noch einige Stoffe, welche in einer Pauschalanalyse auf Seite 266 angegeben sind, und welche teils als Verunreinigung oder als Zusatz zur Regulierung der Bindezeit (Gips) anzusehen sind.

Für die Portlandzement-Industrie ist die Auswertung chemisch wissenschaftlicher Arbeiten, wie aus den obigen Ausführungen erhellt, zwar noch gering. Aber das weiß man doch jetzt positiv sicher, in welchen Grenzen sich die vier Hauptkomponenten bewegen dürfen. Deshalb sind die vorliegenden Rohmaterialien genau darauf zu untersuchen, ob die angegebenen Grenzwerte mit denselben erreicht werden können. Es hat z. B. gar keinen Zweck, weitere Vorversuche anzustellen, wenn das Kalkmaterial nicht über 75 % Calciumcarbonat enthält, oder wenn im Ton das Verhältnis von  $\text{SiO}_2$  zu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nicht ungefähr 2 : 1 ist.

Erst wenn diese chemischen Vorbedingungen erfüllt sind, kann man daran gehen, die mechanischen Eigenschaften der Rohstoffe zu studieren, d. h. ob und wie sich dieselben im großen mischen (aufbereiten) lassen, welche Öfen, welche Mühlen die passendsten sind. In dem maschinellen Teil einer Zementfabrik sind in letzter Zeit so große Fortschritte gemacht, daß vielfach Umbauten älterer Fabriken notwendig wurden. Vielleicht berichte ich darüber in einer späteren Abhandlung. [A. 51.]

## Über die Ausmittlung eines Pflanzenschutzmittels und seine fungizide Bewertung.

Von Dr. E. W. SCHMIDT, Hannover.

(Eingeg. 30. 3. 1924.)

Die Auswertung eines neuen Mittels auf seine Brauchbarkeit für den Pflanzenschutz nahm bisher beträchtliche Zeit in Anspruch; manchmal konnten Jahre darüber hingehen, ehe man aus den vielfach widerspruchsvollen Ergebnissen der Freilandversuche zu einem einigermaßen klaren Urteil kam. Ungleichmäßigkeiten im Auftreten der zu bekämpfenden Schädlinge und klimatische Faktoren, insbesondere die so überaus wichtigen Niederschläge sind die Hauptgründe für diese Verzögerung. Ich habe deshalb versucht, durch Ausbildung entsprechender Methoden zur Auswertung eines Pflanzenschutzmittels den bisher üblichen langen Weg wesentlich abzukürzen, in der Absicht, daß nunmehr der Freilandversuch nur noch die Richtigkeit des durch die Laboratoriumsversuche sich ergebenden „voraussichtlichen Wir-

kungswertes“ eines Mittels zu bestätigen hat, oder aber nur noch sekundäre Fehler nachweist, die dem Mittel für die große Praxis anhaften. Nach dieser Methode ist es unmöglich, daß ein Mittel zu Freilandversuchen gelangen kann, welches nicht die Wahrscheinlichkeit für sich hat, wirksam zu sein, geschweige denn, daß Mittel zur Prüfung kommen, welche bei vollständiger Unwirksamkeit gegen den zu bekämpfenden Schädling obendrein noch beträchtliche Schädigungen an der zu schützenden Kulturpflanze hervorrufen. Ähnliche Bestrebungen liegen vor für die Schaffung einer Methodik zur möglichst exakten und schnellen Normierung von Saatbeizmitteln. Binz und Bausch<sup>1)</sup> und neuestens Gassner<sup>2)</sup> haben durch Einführung des chemotherapeutischen Index auf diesem Gebiete wichtige Arbeit geleistet. Für Pflanzenschutzmittel im allgemeinen hat Falck<sup>3)</sup> auf „die Ausbildung möglichst genauer Prüfungsmethoden für die exakte Bewertung eines Pflanzenschutzmittels“ hingewiesen. Falck hat auch mit seiner Methode 2 — Kultur seiner Testpilze (*Penicillium*, *Citromyces*, *Botrytis*) in Bierwürzeagar — Wertziffern für die absolute Hemmung durch Bordeauxbrühe, Kupferhydroxyd, Kupfersulfat und Resinol festgestellt, in der Weise, daß er die zu prüfenden Gifte in steigenden Dosen im Reagensglase zu Bierwürzeagar hinzufügte und die Konzentration des Giftes nachwies, bei welcher eine Entwicklung der Pilze unterblieb (absolute Hemmung, germizide Wirkung Falcks). Falck bemerkt dazu: „Umgekehrt wie beim Holzschutz genügen hier für den praktischen Pflanzenschutz offenbar viel niedrigere Werte, als sie der absoluten Hemmung auf vergifteten Bierwürzeagarsubstrat nach Methode 2 entsprechen. Wir haben noch keine germiziden Wertzahlen feststellen können, die den nach Methode 5 gewonnenen mykoziden Werten an die Seite gestellt werden können. Wir wissen jetzt aber, daß die hier nach Methode 2 festgestellten Zahlen für die absolute Hemmung erheblich höher liegen, als sie unter natürlichen Verhältnissen erfordert werden. Unter dieser Voraussetzung kann das Wertmaß nach Methode 2 zugrunde gelegt werden, bis wir adäquatere Methoden ausgebildet haben.“

Es sei nunmehr eine Ausmittlung, wie ich sie ausgearbeitet habe, an dem Beispiel der Auswertung eines Spritzmittels zur Bekämpfung pilzparasitärer Schädlinge durchgeführt. Die Vornahme einer solchen Auswertung vollzieht sich dabei nach folgendem Arbeitsschema:

1. Feststellung der physiologischen Wertziffern
  - a) Verbräunungen,
  - b) Theoretischer Giftwert,
  - c) Praktischer Giftwert,
  - d) Schattenwirkung.
2. Feststellung physikalischer Wertziffern
  - a) Haftfähigkeit,
  - b) Schwebefähigkeit,
  - c) Spritzfähigkeit,
  - d) Sichtbarkeit.
3. Praktische Wertziffern, aus 1 und 2 sich ergebend; im engeren, die Summe vom praktischen Giftwert und Haftwert.

Ehe überhaupt irgendeine neue Untersuchung eines für Schädlingsbekämpfungszwecke bei Pflanzen vorgesehenen Mittels vorgenommen wird, ist festzustellen, ob dieses zu prüfende Mittel Verbräunungen (1 a) hervorruft. Es ist zu dem Zwecke in der für die Verwendung geplanten Konzentration oder, wenn diese noch nicht festliegt, in mindestens 1%iger Lösung auf Blätter zu spritzen, die erfahrungsgemäß für Verbräunungen besonders empfindlich sind. Als wertvolles Reagens auf Verbräunungen durch Spritz- und Staubmittel hat sich mir<sup>4)</sup> das Bohnenblatt (*Phaseolus*) erwiesen, aber auch Stachelbeerblätter und besonders Apfelblätter sind von relativ hoher Empfindlichkeit. Treten bei diesen Vorversuchen Verbräunungen größeren Umfanges auf, so erübrigt sich schon ohne weiteres eine nähere Prüfung. Ist dieses nicht der Fall, so wird zur Feststellung der physiologischen Wertziffern geschritten.

Der theoretische Giftwert (1 b) setzt sich zusammen aus dem Tötungswerte eines Giftes und dem Hemmungswert; der Hemmungs-

<sup>1)</sup> Binz u. Bausch, Versuch einer Chemotherapie des Gerstenbrandes. Z. f. ang. Ch. 35, 241 [1922].

<sup>2)</sup> Gassner, Biologische Grundlagen der Prüfung von Beizmitteln zur Steinbrandbekämpfung. Arb. a. d. Biol. R. A. H. V. Bd. 11, 1923. Gassner u. Esdorn, Beiträge zur Frage der chemotherapeutischen Bewertung von Quecksilberverbindungen als Beizmittel gegen Weizensteinbrand; ebenda.

<sup>3)</sup> R. Falck, Über die Bewertung von Holz- und Pflanzenschutzmitteln im Laboratorium und über ein neues Spritzmittel für den Pflanzenschutz. Z. f. ang. Bot. 1, 177 [1919].

<sup>4)</sup> E. W. Schmidt, Über die Voraussetzungen zu einer erfolgreichen Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten. Z. f. Pflanzenkrankheiten 32, 203 [1922].

wert wiederum unterteilt sich außerdem in den absoluten Hemmungswert (germizide Wirkung Falcks) und den relativen Hemmungswert (mykozide Wirkung Falcks). Als Testobjekt dienen Sporen von *Botrytis cineria*, und zwar für sämtliche Versuche die gleichen Mengen (10 000 Sporen pro Kubikzentimeter). Zur Heranzucht der benötigten Sporenmenngen werden Pflaumengelatinekulturen in Petrischalen angelegt bei 18–20°. Zur Verwendung gelangen 10 Tage alte Kulturen.

Durch den Tötungsversuch wird festgestellt, in welcher Zeit bei optimaler Temperatur (24°) 10 000 Sporen pro Kubikzentimeter von *Botrytis cineria* von 1 % des zu prüfenden Giftes (Pflanzenschutzmittel) in zweimal destilliertem Wasser abgetötet werden. Die Tötungszahl 100 gibt die Abtötung der Sporen an nach einer Stunde, die Tötungszahl 1000 eine solche nach  $\frac{1}{10}$  Stunde = 6 Minuten, die Tötungszahl 1 die Abtötung in 100 Stunden. Sämtliche anderen Zwischenwerte lassen sich, wie ersichtlich, hiernach leicht festlegen. Der Tötungswertversuch selbst wird in der Weise vorgenommen, daß Reagensrohre mit dem zu prüfenden Mittel in 2 ccm Wasser, 1%ig, beschickt und sterilisiert werden. (Falls die Eigenart des Mittels eine Sterilisation zuläßt.) Darauf werden mit steriler Pipette aus einer vorher gezählten Aufschwemmung von Botrytissporen in sterilem destilliertem Wasser 20 000 Sporen zugefügt (d. h. also aus einer Aufschwemmung von 1 Million Sporen pro Kubikzentimeter 0,02 ccm). Die Zählung wird vorgenommen mit der Thoma-Zeisschen Zählkammer. Die fertigen Röhren werden bei 24° wechselnde Zeiten, bei dem ersten Versuche 10 Stunden, stehengelassen. Nach dieser Zeit müssen die Sporen der Einwirkung des Giftes entzogen werden. Da es sich zumeist bei Pflanzenschutzmitteln nicht um echte Lösungen, sondern um Suspensionen verschiedenen Dispersitätsgrades handelt, so werden die 2 ccm wässriger Gitaufschwemmung auf etwa 5 ccm aufgefüllt und nach gutem Durchschütteln kurz zentrifugiert. Die nach dem Zentrifugieren überstehende klare Flüssigkeit enthält jetzt noch den größten Teil der Sporen mit dem Anteil des Giftes, der wasserlöslich ist. Einfacher gestaltet sich das Verfahren bei allen Kupferpräparaten, wie der Bordeauxbrühe und den modernen Mitteln, wie Ciprin, Kurtakol, Nospéral, indem man zu der Suspension soviel einer 0,25%igen Salzsäure setzt, bis alles Kupfer und eventuell beigesetzter Kalk gelöst sind, worauf filtriert wird.

Diese Lösung oder die durch Zentrifugieren von festen Teilchen befreite Flüssigkeit wird nunmehr zur vollständigen Trennung der Sporen von der Giftlösung auf Membranfilter gebracht. Die Membranfilter nach Zsigmondy-Bachmann eignen sich, wie ich an anderer Stelle<sup>5)</sup> mitgeteilt habe, für die Zwecke der Pilzsporenfiltration ausgezeichnet. Man kann zwar diese Filtration auch mit gehärteten Filtern vornehmen, ist dann aber gezwungen, entweder die ganzen Filter zwecks Auswaschenlassen der auf ihnen befindlichen Sporen in Nährflüssigkeit (Reagensrohr) zu bringen, oder aber die Filter auf Nährgelatine oder Nähragarplatten aufzulegen; manchmal gelingt es auch, indem man die mit Sporen bedeckte Seite der Agar- oder Gelatineoberfläche andrückt und dann die Filter abzieht, daß die Sporen auf der Oberfläche des Nährbodens haften bleiben. Wesentlich besser eignen sich jedoch die Membranfilter, weil ihre porzellanglatte Oberfläche die Abnahme feinsten Sporen mit Hilfe der Platinöse oder ähnliches ohne die geringsten Schwierigkeiten erlaubt. Zudem sind selbst geringe Mengen eines Sporenniederschlags leicht zu erkennen. Da das Filter sterilisierbar ist, kann unter aseptischen Kautelen abgesaugt werden. Nach dem Absaugen (mittels Wasserstrahlpumpe) werden die Sporen auf dem Filter mit sterilem Wasser ausgewaschen, nötigenfalls wie bei Kupferverbindungen durch Auswaschen mit verdünnter Salzsäure entgiftet. Geschieht letzteres, so ist neben der gewöhnlichen Kontrolle noch eine solche einzuschalten, bei der die Kontrollsporen ebenfalls durch verdünnte Salzsäure gewaschen werden. Nach genügendem Auswaschen der Giftlösung wird der auf dem Filter zurückgebliebene Sporenniederschlag mit einem Tropfen sterilen Wassers mittels Platinöse aufgenommen und auf die Oberfläche einer Pflaumengelatineplatte ausgestrichen. Tritt nach 10 Beobachtungstagen kein Wachstum auf der Pflaumengelatine ein, was leicht durch mikroskopische Kontrolle der einzelnen Sporen bis in die ersten Keimanfänge genau feststellbar ist, so ist anzunehmen, daß nunmehr ein Wachstum nicht mehr erfolgt, d. h. die Sporen abgetötet sind.

Der Hemmungswert eines Giftes wird festgestellt, indem zu einer Nährlösung von konstanter Zusammensetzung, z. B. 0,01 g  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ; 0,01 g  $\text{CaCl}_2$ ; 0,03 g  $\text{MgSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ ; 0,01 g  $\text{NaCl}$ ; 0,001 g  $\text{FeCl}_3$ ; 1 g

Asparagin; 1 g Traubenzucker; 100 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  dem Gift zugesetzt wird. Und zwar wird einmal ermittelt, wieviel Prozent des Giftes dem Nährmedium zuzusetzen ist, bis gerade noch eine Keimung der Sporen dauernd verhindert wird (absolute Hemmung). Zum anderen wird festgestellt, ob das zu prüfende Mittel in 1%iger Lösung schon einen absoluten Hemmungswert aufweist, oder aber in welcher Höhe sich eine relative Hemmung (Verzögerung der Keimung, Behinderung der Entwicklung) bewegt. Die Wertziffern bezüglich der absoluten Hemmung sind folgende: Ein Gift hat den Hemmungswert 1, wenn 1 % den Pilz unter optimalen Lebensbedingungen an der Keimung der Sporen verhindert, 0,1 % hat demnach den Hemmungswert 10, 0,9 % den Hemmungswert 1,1, 0,5 % den Hemmungswert 2 und so fort. Der Versuch wird angesetzt, indem wiederum zu je 2 ccm Nährlösung plus Gift (z. B. 0,5 %, wenn sterilisierbar, nach Sterilisation) 20 000 Botrytissporen zugefügt werden und bei 24° zur Kultur gelangen. Nach 10 Tagen wird eine mikroskopische Kontrolle vorgenommen, falls sich nicht schon makroskopisch Kolonienbildung zeigt; sind die Sporen noch nicht gekeimt, wird weitere 10 Tage beobachtet, ist immer noch keine Keimung erfolgt, kann der Versuch abgebrochen und der Hemmungswert entsprechend der benötigten Giftmenge festgesetzt werden. Alle Versuche laufen vierfach, mit entsprechenden Kontrollen.

Ergibt sich, daß der absolute Hemmungswert mit 1 % des zu prüfenden Pflanzenschutzmittels nicht zu erzielen ist, so ist die Höhe der relativen Hemmung bei 1 % festzulegen. Hierzu verfährt man in folgender Weise: Glasringe von etwa 2 cm Durchmesser und  $\frac{3}{4}$  cm Höhe werden mit einer dünnen Collodiumhaut auf der einen Seite überzogen. Die Glasringe werden, auf gut durchfeuchtem Filterpapier stehend, in einer Petrischale auf dem Wasserbade während einer halben Stunde der Einwirkung des Wasserdampfes bei 100° ausgesetzt. Es wird so neben einer Vernichtung fremder Pilzsporen und Hefen, die den Versuch stören könnten, vor allem auch der Rest von Alkohol, der in der Collodiummembran nach Verdunsten des Ätheranteiles der Äther-Alkohol-Collodiumlösung noch vorhanden ist, vertrieben. Nunmehr werden die Glasringe mit der Collodiummembran nach oben in der Petrischale aufgestellt, auf die Außenfläche der Collodiummembran werden 10 000 Sporen in einem Tropfen destillierten Wassers (0,01 ccm einer Sporenaufschwemmung von 1 Million Sporen pro Kubikzentimeter) aufgebracht. Darauf wird der Glasring mit der Collodiummembran nach unten auf einen zweiten beiderseitig offenen Glasring gleicher Größe gestellt und in den Innenraum des ersten Glasringes, also auf die Innenseite der Collodiummembran, 1 ccm Nährlösung mit 1 % des Giftes eingegossen. Diese Methode ermöglicht es, täglich fortlaufend mikroskopisch zu kontrollieren, um wieviel Tage oder bei sehr schwacher Hemmungswirkung 24 Stunden sich die Keimung der Sporen, die unter dem Einfluß des durch die Collodiumhaut diffundierenden Giftes stehen, gegenüber der Kontrolle verzögert. Die Wertziffer der relativen Hemmung wird ermittelt im Vergleich zu der Schnelligkeit der Keimung der Kontrolle. Vermag die 1%ige Giftlösung die Keimung der Sporen um 10 Tage gegenüber der Keimung der Kontrolle zu verzögern, so ergäbe dieses die Wertziffer 1, 9 Tage die Wertziffer 0,9, 1 Tag die Wertziffer 0,1 usw.

Ist so der Tötungswert festgestellt und sind die absoluten und relativen Hemmungswerte ermittelt, so ergibt sich schon aus der Höhe der erzielten Wertziffern, ob man ein Mittel von hoher, mittlerer oder nur mäßiger Fungizidität in Händen hat. Als mittlere Giftwertigkeit ist die Fungizidität von Kupfersulfat nach den angegebenen Methoden gegenüber Botrytissporen gewählt, dessen Tötungswertziffer etwa 1 ist, und dessen absolute Hemmungswertziffer 2,5 beträgt.

Ist der theoretische Giftwert in solcher Weise festgelegt, so folgt die Ausmittlung des praktischen Giftwertes (1 c). Das geschieht in folgender Weise: Auch hierzu werden die schon erwähnten mit einer Collodiummembran überspannten Glasringe herangezogen. In den Glasring kommt eine 1,5%ige Agarlösung ohne jeglichen Zusatz in einer Schichthöhe von etwa 2 mm. Nach Erstarren des Agars wird der Glasring umgedreht und auf die Collodiummembran 0,001 ccm einer Sporenaufschwemmung von 1 Million pro Kubikzentimeter aufgetragen. Es geschieht dies am besten mittels einer großen Platinöse, wobei die Sporen gleichmäßig auf der Collodiummembran über die ganze Fläche verrieben werden; auf diese Weise gelangen etwa 1000 Sporen auf die Membran. Nachdem das Sporenaufschwemmungswasser von der Collodiummembran verdunstet ist, wird das zu prüfende Pflanzenschutzmittel in 1%iger Lösung oder mit dem Prozentgehalt, mit welchem es für die Zwecke der Praxis zur Verwendung gelangen soll, mittels eines Zerstäubers auf die Membran aufgespritzt. Die Stärke des Zerstäubens wird zweckmäßig so gewählt, daß die Membran dicht an dicht

<sup>5)</sup> Über die Anwendung von Membranfiltern in der Mikrobiologie. Centralbl. f. Bakt. 58, II, 404 [1923].

von einer Menge feinsten Tröpfchen bedeckt erscheint, ohne daß die einzelnen kleinen Tröpfchen beginnen, zusammenzufließen. Die in dieser Weise hergerichteten Glasringe kommen alsdann in eine feuchte Kammer. Gleichzeitig wird eine Kontrolle angesetzt in gleicher Weise unter Fortlassung des Giftes. Bei einer Temperatur von 18–20° ergibt die mikroskopische Beobachtung des Kontrollversuches schon energisches Wachstum der Botrytissporen nach 24 Stunden. Es wird nun von Tag zu Tag mikroskopisch kontrolliert, mit wieviel Tagen Verzögerung die Botrytissporen auf den mit dem zu prüfenden Pflanzenschutzmittel bespritzten Collodiummembranen zu keimen anfangen oder aber nach 10 Tagen Beobachtungsdauer überhaupt noch nicht gekeimt sind. Tritt innerhalb dieser Zeit keine Keimung der Sporen ein, so ist die praktische Giftwertziffer gleich 1. Beträgt die Keimungsverzögerung gegenüber der Kontrolle 9 Tage, so wäre die entsprechende Wertziffer 0,9, würde sie um nur einen Tag gehemmt, so betrüge die Wertziffer 0,1 und so fort. Diese Methode stellt sehr hohe Ansprüche an die Fungizidität eines Mittels, Ansprüche, die absichtlich so hoch gestellt wurden, damit mit Sicherheit die so erzielten Ergebnisse in freier Natur ebenfalls erreicht werden. Man darf sogar annehmen, daß in natura die biologischen Verhältnisse für die zu bekämpfenden Parasiten wesentlich ungünstiger liegen, als in der hier vorgesehenen Versuchsanordnung.

Ein Mittel, welches die Wertziffer 1 bezüglich der absoluten Hemmung im praktischen Giftwertversuch erreicht, ist infolgedessen schon als von hoher Fungizidität anzusehen. Sinkt die Wertziffer unter 0,2, so ist ein solches Mittel voraussichtlich von nur bedingtem Werte. Sofern der oder die Pilze, gegen welche das zu prüfende Mittel sich richten soll, kultivierbar sind und Sporen bilden (z. B. *Monilia*, *Fusicladium*, *Fusarium*, *Gloeosporium* usw.), so wird der praktische Giftwertversuch außerdem auch noch mit den Sporen derartiger Pilze selbst vorgenommen, wodurch die Festlegung der Wertziffer natürlich an Bedeutung gewinnt.

In die Reihe der physiologischen Wertfeststellungen gehört schließlich auch noch die Überprüfung der Lichtabsorption der durch das Pflanzenschutzmittel auf einem Blatte gesetzten Spritzflecke (1 d). Eine möglicherweise starke Absorption von Lichtstrahlen muß naturgemäß den Lichtgenuß der damit behandelten Blätter herabsetzen. Einen Anhalt über die Deckungskraft der Spritzflecke gegenüber Licht bekommt man in der Weise, daß Glasplatten (6 × 9 cm) mit der Spritzbrühe mit Hilfe eines Zerstäubers bespritzt werden und nach Antrocknen in einen Kopierrahmen auf Celloidinpapier gelegt und kurz am Tageslicht belichtet werden. Nach der Entwicklung des Celloidinpapiers zeigt sich dann deutlich die Stärke der Abdeckung durch die Spritzflecke auf der Glasplatte: Die Stellen, an welchen sich Spritzflecken befanden, sind nach dem photographischen Papier nunmehr weiß, während die von Spritzbrühe frei gebliebenen Stellen, wo also das Licht ungehindert passieren konnte, schwarz sind. Man kann auch, noch instruktiver als die Glasplattenmethode, Blätter mit Alkohol extrahieren, die jetzt farblosen Blätter nach dem Trocknen mit dem Spritzmittel bestäuben, dieses antrocknen lassen, in Kopierrahmen einspannen und das unter das Blatt gelegte photographische Papier durch dieses hindurch belichten. Wenn auf solche Weise auch nur die chemisch aktiven Strahlen bezüglich ihrer Absorption durch die Spritzflecke direkt gemessen werden können, so läßt diese Methode immerhin doch einen genügenden Rückschluß zu auf die Minderung der Gesamtlichtintensität für das Blatt infolge von Strahlenabsorption durch die Spritzflecke. Die Schattenwirkung der meisten Mittel wird praktisch nicht in Frage kommen, sofern sie unter der Schattenwirkung einer 2 %igen Bordeauxbrühe bleiben, die man als zulässige Grenze annehmen darf und die, vom Standpunkte der Lichtgenußverminderung betrachtet, immerhin in sonnenarmen Jahren eine physiologische Schädigung der damit behandelten Kulturpflanze bis zu einem gewissen Grade hervorzurufen imstande ist.

Mit diesen Untersuchungen sind die physiologischen Wertfeststellungen erschöpft, und es ist nunmehr die Festlegung der physikalischen Wertziffern vorzunehmen. Die wichtigste physikalische Wertziffer, die zu ermitteln ist, ist die der Haftfähigkeit (2 a). Falck (l. c. S. 231) unterscheidet zwischen Abwaschbarkeit und Klebkraft. In den hier verfolgten Zwecken kommt es auf die Feststellung der Größe der Haftfähigkeit an, ohne zu verfolgen, ob das Mittel durch „Auswaschen“ oder durch Mangel an „Klebkraft“ auf seiner Unterlage nicht haften geblieben ist. Falck ließ für seine Auswaschversuche über Objektträger, auf denen einige Tropfen des zu prüfenden Mittels angetrocknet waren, einzelne Wassertropfen laufen und stellte fest, wieviel von der Substanz abgelöst wurde. Ich ging bei meinen Versuchen folgendermaßen vor: Glasplatten von 13 × 18 cm Größe (alte photographische Platten) werden nach Feststellung ihres Gewichtes mit dem zu prüfenden Mittel stark bespritzt, 48 Stunden getrocknet bei Zimmertemperatur an freier Luft und wieder ge-

wogen. Darauf werden die Platten je eine Stunde mit destilliertem Wasser „beregnet“, nach der „Beregnung“<sup>6)</sup> wiederum bei Zimmertemperatur getrocknet und dann gewogen. Die Verwendung von destilliertem Wasser für eine künstliche Beregnung empfiehlt sich aus dem Grunde, weil sonst bei Mitteln, deren Spritzflecke auf der Glasplatte schwer sichtbar sind und die obendrein leicht abgewaschen werden, der Salzrückstand der Beregnungstropfen bei Verwendung von Leitungswasser eine Haftfähigkeit des Mittels vortäuschen könnte, die in Wirklichkeit nicht vorhanden war. Die Differenz der beiden Wägungen ergibt die Mengen, die von dem Mittel nach der „Beregnung“ noch auf der Platte geblieben sind oder abgewaschen wurden. Die zu einer künstlichen Beregnung benötigte Apparatur ist in einfacher Weise herzustellen. Ein großer Schütteltrichter von mehreren Litern Fassungsraum wird mit Hilfe eines passenden Gestelles 1 m hoch aufgestellt. Durch einen entsprechend langen Schlauch ist mit dem Schütteltrichter ein T-Stück verbunden, welches seinerseits durch 2 weitere Schläuche mit 2 Glasröhren in Verbindung steht, die an dem einen Ende zu einer Spitze von etwa 2 mm Querschnitt ausgezogen sind. Ordnet man nun das Ganze so an, daß die senkrecht gestellten Glasspitzen etwa 1 m von dem darüber angebrachten Schütteltrichter entfernt sind, so ergibt sich beim Öffnen des Hahnes an dem mit destilliertem Wasser gefüllten Schütteltrichter je ein Wasserstrahl von etwa 70 cm Höhe, der aus den beiden Glasspitzen austritt. Im Niederfallen zerteilt sich dieser Wasserstrahl in eine Unmenge feiner Wassertropfen, die einem mittelstarken Regen gleichen, und welcher Tropfenkegel bei seinem Auftreffen auf eine Unterlage eine Kreisfläche von etwa 30 cm Durchmesser gleichmäßig „beregnet“. In die beiden Regenkegel werden durch eine einfache Haltevorrichtung 2 Platten dachförmig so angeordnet, daß beide Platten vollständig von den fallenden Tropfen getroffen werden. Die Vorrichtung erlaubt auf diese Weise, jeden Versuch mit Hilfe von 2 bespritzten Platten doppelt anzustellen.

Ist nach beendetem Versuch keine Gewichts-differenz festzustellen, so ist praktisch nichts von dem Mittel „abgerechnet“, der Haftwert gleich 1. Sind 1–10 % „abgerechnet“, so ist der Haftwert gleich 0,99–0,9, sind 10–20 % „abgerechnet“ gleich 0,89–0,8 und so fort. Da die Platten wie Objektträger unter das Mikroskop gelegt werden können, so ist eine genaue mikroskopische Untersuchung der Spritzflecke vor und nach der „Beregnung“ möglich. Auch mikrochemisch läßt sich die Anwesenheit des Spritzmittels nachweisen, z. B. bei Bordeauxbrühe durch Übersichten der Platte mit einer dünnen Ferrocyankaliumlösung. Die Stellen, an denen sich noch Spritzflecke befinden, färben sich rot.

Ein neues Mittel, soll es von praktischem Werte sein, muß mit dieser Beregnungsmethode mindestens die Haftwertziffer einer 1–2 %igen Bordeauxbrühe erreichen, besser aber noch diesen Haftwert (der 0,5 beträgt), wie wir nachher noch genauer sehen werden, übertreffen. Wird dieser mittlere Haftwert beträchtlich unterschritten, so hat ein solches Mittel selbst bei hohem Giftwerte trotzdem geringe Aussichten für die praktische Verwendungsfähigkeit.

Die Feststellung einer guten Schwebefähigkeit (2 b)<sup>7)</sup> der Spritzbrühe, die für die praktische Durchführung einer Bespritzung zu beachten ist, wird in großen Reagenzrohren von etwa 24 cm Länge und 3 cm lichter Weite vorgenommen. In diese werden 150 ccm des gut durchgeschüttelten Mittels gefügt (in 1 %iger Lösung) und die Schnelligkeit des Absetzens verfolgt. Der für die Praxis zu fordernde mittlere Schwebefähigkeitswert 1 ist erreicht, wenn in einer Stunde keine merkbare Sedimentation erfolgt, die heute nur die wirklich kolloidalen Mittel erzielen, z. B. kolloidales Kupfer und kolloidaler Schwefel (die Mittel „Ciprin“ und „Cosan“ der Firma E. de Haën und „Kurtakol“ der Firma Kurt Albert). Cosan und Ciprin erreichen einen Schwebefähigkeitswert von 10 und mehr, während Bordeauxbrühe und Nospéral (das Kupferpräparat der Höchster Farbwerke) nach 30 Minuten weitgehend sedimentiert sind, was einem Schwebefähigkeitswert von 0,5 entspräche; Uraniagrün + Kalk bildet schon nach 10 Minuten einen dichten Bodensatz bei überstehendem klaren Wasser, entsprechend einem Schwebefähigkeitswerte von 0,16.

Fragen mehr sekundärer Natur sind die nach der Spritzfähigkeit (2 c) eines Mittels, der Art der Spritzfleckenbildung und der

<sup>6)</sup> Kehlhoff (Z. f. Pflanzenkr. XVII, 1 [1907]) hat mit Bordeauxbrühe Blätter bespritzt und künstlich beregnet. Am haftfähigsten war eine Brühe mit leichtem Kalküberschuß. Eine quantitative Auswertung in dem oben gewünschten Sinne lassen die Versuche jedoch nicht zu.

<sup>7)</sup> Vgl. hierzu auch Börner, Blunck u. Dyckerhoff (Mitt. d. Biol. Reichsanst. 22, 1 [1921]; ferner dazu noch bezüglich Benetzung und Haftvermögen in direkten Versuchen auf der Pflanze: Blunck, Verh. d. D. Ges. f. ang. Entomologie auf der 3. Mitgliedervers. 1921, S. 40.

Sichtbarkeit der Spritzflecken. Ein brauchbares Mittel muß natürlich zum mindesten so fein und weichflockig sein, falls es sich um eine mehr oder weniger grobe Suspension handelt, daß es durch die feinen Zerstäuberdüsen der modernen Spritzapparate hindurchgeht, ohne eine Verstopfung der Düsen hervorzurufen. Die kolloidalen Mittel haben den großen Vorzug, daß derartige üble Möglichkeiten von vornherein ausgeschlossen sind. Die Art der Fleckenbildung ist sehr gut zu studieren auf großen Objektträgern, auf die, aufgespritzt und angetrocknet, das Spritzmittel zur direkten mikroskopischen Beobachtung gelangt. Mittel von hoher Benetzbarkeit \*) „verlaufen“ gut, d. h. die eigentliche runde Tropfenform wird nicht angenommen, sondern es entstehen größere und kleinere ineinander übergehende Spritzflecken, die nur kleine Inseln unbenetzter Unterlage (Glas) übriglassen. Auch die Verteilung des Fungizides, d. h. also des giftigen Prinzips einer Spritzbrühe, innerhalb des Spritzfleckens nach der Antrocknung ist mit Hilfe der Objektträgermethode gut feststellbar. Grundsätzlich verschieden in dieser Hinsicht verhalten sich die kolloidalen Mittel zu den nichtkolloidalen. Bei den kolloidalen Mitteln bildet das fungizide Agens dicht gehäuft, wallartig, je nach der Konzentration einen mehr oder weniger breiten peripheren Saum an jedem Spritzfleck, während bei Bordeauxbrühe z. B. der aus Kupferhydroxyd + Kalk gebildete Spritzfleck nach dem Antrocknen im mikroskopischen Bilde ein Kalkkonglomerat von annähernder Kreisform darstellt, in welchem das Kupferhydroxyd niedergeschlagen ist, und zwar am dichtesten im Kern des Konglomerates, nach außen hin an Dichte abnehmend, so daß der Randsaum zumeist aus reinem Kalk besteht. Es ist die Verteilung des fungiziden Agens im Spritzfleck nicht ganz ohne praktische Bedeutung: Je mehr das Gift an die Grenze des Spritzfleckes gerückt ist, um so wirksamer werden die nicht von dem Spritzfleck bedeckten, also giftfreien Zwischenräume eines Blattes vor dem Angriff durch den Parasiten geschützt. Um einen Einblick über die Verteilung auf dem Blatte selbst zu bekommen, kann man, sind die bespritzten Blätter nicht mit dem Binokular zu untersuchen, so verfahren, daß man die Blätter mit Alkohol extrahiert und auf die nunmehr farblos und durchscheinenden Blätter das zu prüfende Mittel spritzt, um dann bei durchfallendem Licht unter dem Mikroskop zu beobachten. Im Prinzip trifft man hier dasselbe Verhalten wie auf den Glasplatten an.

Eine Frage von einer gewissen praktischen Bedeutung ist die der Sichtbarkeit der Spritzflecken (2 d.). Diese muß an den Blattarten derjenigen Pflanzen studiert werden, bei welchen das Mittel zur Anwendung gelangen soll. Die gute Sichtbarkeit eines Pflanzenschutzmittels als Spritzfleck auf den damit behandelten Pflanzen ist eine Forderung der großen Praxis, der Rechnung getragen werden soll, die aber niemals ausschlaggebend sein darf für den endgültigen Wert eines Mittels.

Sind nun dergestalt die physiologischen und physikalischen Wertziffern für ein neues Mittel festgestellt, so ergibt sich aus den wichtigsten der so erhaltenen Daten, und zwar aus der Summe des praktischen Giftwertes und des Haftwertes „der voraussichtliche praktische Wirkungswert“. Die Festlegung des sogenannten chemotherapeutischen Index ist bei Saatbeizen recht angebracht, bei welchen diese Bewertung auch mit Erfolg durchgeführt worden ist. Die einfache Beziehung zwischen der dosis curativa und der dosis toxica, deren Quotient der chemotherapeutische Index vorstellt, ist dagegen auf ein Spritzmittel (oder auch Staubmittel) aus mehreren Gründen nicht in gleicher Weise anwendbar und hat auch nicht die Bedeutung, weil die Aufgaben, die Spritz- und Staubmittel im Pflanzenschutz zu erfüllen haben und die Anforderungen, die an sie zu stellen sind, vollkommen verschieden sind von denjenigen der Saatbeizen. Es war also nötig, eine eigene Normierung für diese Mittel, wie es im Vorliegenden versucht worden ist, vorzunehmen.

Nunmehr sei als Beispiel an der Bordeauxbrühe als dem ältesten und bekanntesten Pflanzenschutzmittel der Praxis eine Normierung nach den hier gegebenen Methoden durchgeführt. Es wurde gefunden:

**Tötungswertziffer:** Die Tötungswertziffer liegt sehr niedrig, da selbst nach 200 Stunden eine Abtötung der Sporen in Bordeauxbrühe nicht zu erzielen war, sie ist also sicherlich kleiner noch als 0,5.

**Absolute Hemmungswertziffer:** Die absolute Hemmungswertziffer ist gleich 0, da die Bordeauxbrühe nicht in der Lage ist, bei optimalen Lebensbedingungen die Keimung der Spore zu verhindern.

\*) Nach Abschluß der Arbeit kommt mir die Veröffentlichung einer neuen Methode zur Messung der Benetzungsfähigkeit flüssiger Pflanzenschutzmittel von F. Stellwaag (Nachrichtenbl. f. d. d. Pflanzenschutzdienst Nr. 11 u. 12, 1923) zur Kenntnis, auf die hier nur hingewiesen werden kann.

**Relative Hemmungswertziffer:** Die relative Hemmungswertziffer ist schwankend, 0,2–0,4, je nach Alkaleszenz der verwendeten Bordeauxbrühe. Je größer die Alkaleszenz, je höher liegt die Hemmungswertziffer.

**Praktische Giftwertziffer:** Die praktische Giftwertziffer ist gleich 0,2, d. h. die Bordeauxbrühe ist unter den angegebenen Bedingungen nur in der Lage, die Keimung um höchstens 48 Stunden zu verzögern.

**Haftwertziffer:** Die mittlere Haftwertziffer beträgt 0,5.

Dieses wären die primären Wertziffern, die zu ermitteln vor allem wichtig und zur Wertbestimmung unumgänglich notwendig sind. Die Bestimmung, ob das Mittel verbräunt oder nicht, war in diesem Falle unnötig, da ja bekannt, daß die Bordeauxbrühe Verbräunungserscheinungen im allgemeinen nur dann hervorzurufen vermag, wenn sie unrichtig hergestellt worden ist.

Es folgen die sekundären Wertziffern:

**Schwebefähigkeitswert:** Der Schwebefähigkeitswert ist gleich 0,5, also gegenüber kolloidalen Mitteln sehr niedrig, da diese einen Wert, wie angegeben, von 10 und mehr haben, aber praktisch immerhin noch genügend.

**Sichtbarkeitswert:** Der Sichtbarkeitswert ist ein guter.

**Spritzfähigkeitswert:** Die Spritzfähigkeit ist als eine mittelmäßige anzusprechen.

Danach wäre der „voraussichtliche praktische Wirkungswert“ der Bordeauxbrühe, der sich zusammensetzt aus der Summe des praktischen Giftwertes und des Haftwertes, gleich 0,7. Es hätte also, da der theoretisch zu erreichende Höchstwert eines Pflanzenschutzmittels gleich 2 ist, nach der hier gegebenen Normierung die Bordeauxbrühe eine noch nicht mittlere Wertigkeit. Obgleich also die eigentliche Giftwertigkeit nur mäßig ist, wird durch den relativ hohen Haftwert das Mittel in seinem praktischen Wirkungswert brauchbar. Wir sehen also, welche ausschlaggebende Rolle in der Bewertung eines Pflanzenschutzmittels die Haftfähigkeit spielt. Und zwar: ist der Haftwert gleich 0, so ist von vornherein jedes Präparat, sei der theoretische und praktische Giftwert auch noch so hoch, zu verwerfen. Um ein Beispiel hierfür zu geben, mögen Teerfarbstoffe genannt sein, z. B. das Brillantgrün, welches in hochverdünnten wässrigen Lösungen, wie ich \*) zeigen konnte, eine enorme Fungizidität aufweist. Da aber der Haftwert gleich 0 ist, so ist dieser Farbstoff ohne Haftmittelzusatz überhaupt wertlos. Ist andererseits der Haftwert gleich 1, aber der praktische Giftwert sehr niedrig, so ist ebenfalls von vornherein das Mittel als wenig aussichtsreich anzusehen, trotz vorzüglicher Haftfähigkeit. Im allgemeinen soll die Haftfähigkeit in ihrem Werte nicht viel unter 0,5 bleiben, während der praktische Giftwert möglichst über 0,2 zu sein hat. Geringe Verschiebungen sind zulässig, und zwar darf der Haftfähigkeitswert ein wenig geringer sein, je größer der praktische Giftwert ist, und umgekehrt, ist ein relativ geringer praktischer Giftwert um so weniger nachteilig, je höher dabei der Haftwert liegt.

Es ermöglicht somit auch diese Methodik, an einem Pflanzenschutzmittel noch notwendige Verbesserungen sofort zu erkennen. Schon im Verlaufe der Ausmittlung zeigt sich, ob das in Prüfung befindliche Mittel aussichtsreich ist oder nicht. Je höher der theoretische Giftwert liegt, um so günstiger sind zunächst die Aussichten für den Wert des Präparates; ist also der theoretische Giftwert an sich schon niedrig, so muß dieser zunächst verbessert werden, ehe es sich überhaupt lohnt, das Präparat weiter zu verfolgen. Der praktische Giftwert zeigt darauf, ob es auch als Spritz(oder Staub)mittel den Anforderungen, die an ein solches Präparat gestellt werden müssen, gerecht wird. Genügt es auch hier, so entscheidet endgültig der Haftfähigkeitswertversuch über den praktischen Wert. Versagt dieser, so ist es also die Haftfähigkeit, die unbedingt noch heraufgesetzt werden muß, soll ein brauchbares Mittel erzielt werden.

[A. 53.]

## Die Gewinnung des Wasserstoffsuperoxyds aus Überschwefelsäuren.

Von A. BRODSKY.

Aus dem Laboratorium f. allgem. Chemie d. Berginstituts Jekaterinoslaw (1916).

(Eingeg. 13/12 1923.)

Vorliegende Arbeit stellt einen Teil der Untersuchungen der Schwefelsäureelektrolyse und ihrer Produkte dar, die von mir im Jahre 1915–1916 auf Anregung und unter der Leitung von Herrn Prof. L. Pissargewsky in seinem Laboratorium vorgenommen wurden.

\*) Über die fungizide Wirkung von Teerfarbstoffen (Centralbl. f. B. II. Abt. Bd. 60, 1923, S. 329).