

Name	Bruttoformel	Strukturformel	Siedepunkt	Literatur
Fortsetzung von Pentanone, Hexanone, Hexenone				
28. 1,3,3-Trimethyl(bicyclo-[1,7,8,4])hexenon	C ₁₁ H ₁₆ O		93,5° 13 mm	3
29. Tanacetophoron	C ₈ H ₁₂ O		83—84° 11 mm	3

¹⁾ A. u. P. Buisine, Compt. rend. Acad. Sciences **128**, 561, 885 [1899].

²⁾ Jones, Journ. Soc. chem. Ind. **38**, 108 [1919].

³⁾ H. Pringsheim u. J. Bondi, Ber. Dtsch. chem. Ges. **58**, 1409 [1925].

⁴⁾ H. Pringsheim u. A. Schreiber, Cellulosechem. **8**, 45 [1927].

⁵⁾ Vorländer, Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**, 1841 [1896].

⁶⁾ Wolfes, Chem.-Ztg. **14**, 1141 [1890].

⁷⁾ Suida u. Pöll, Ztschr. angew. Chem. **40**, 505 [1927].

Über die Einwirkung verschiedener Metalle auf Lösungen von Beizmitteln.

Von Dr. A. WINKELMANN,

Prüfstelle für Pflanzenschutzmittel der Biologischen Reichsanstalt, Berlin-Dahlem.

(Eingeg. am 16. April 1927.)

Die Hersteller verschiedener Beizmittel geben in ihren Gebrauchsanweisungen an, daß Lösungen dieser Mittel nicht mit ungeschützten Metallteilen in Berührung kommen dürfen. Rohweder¹⁾, der für die gleichzeitige Bekämpfung von Weizenflug- und Steinbrand und Gerstenhart- und -flugbrand die kombinierten Beize in einem Vormaischbottich einer Brennereianlage vornahm, berichtet, daß sich die Lösungen verschiedener Beizmittel (Segetan-Neu, Urania-Saatbeize [Hohenheimer-Beize]) nicht mit den kupfernen Gefäßwandungen „vertragen“, so daß die fungizide Wirkung nicht mehr genügt. Untersuchungen über die Art der Veränderung, die durch die Metalle in den Beizlösungen hervorgerufen wird, liegen nicht vor. Es ist ferner nicht bekannt, ob andere Mittel, bei denen nicht darauf hingewiesen ist, daß sie nicht mit ungeschützten Metallteilen in Berührung kommen dürfen, mit Metallen in Reaktion treten. Insbesondere ist nicht klar, ob die wirksame Substanz lediglich niedergeschlagen wird, oder ob auch von den Gefäßwandungen Metall gelöst wird, und so eine allmähliche Abnutzung der Geräte stattfindet. Festzustellen war demnach, ob und in welchem Maße die wirksame Substanz ausgeschieden wird, sei es, daß sie sich aus der Lösung als Niederschlag absetzt oder fest auf dem eingebrachten Metall haftet, ferner, ob in der Lösung bzw. in dem Niederschlag eingebrachtes Metall nachzuweisen ist. Die Untersuchungen erstrecken sich auf Germisan, Kalimat B, Segetan-Neu, Uspulun, Urania-Saatbeize (Hohenheimer Beize) und Weizenfusariol, und zwar wurden die vom Deutschen Pflanzenschutzdienst gegen Weizensteinbrand im Tauchverfahren erprobten Konzentrationen verwandt. In 1 Liter der Beizlösung wurden 2 Platten von je 240 qcm Größe aus 1 bis 2 mm starkem Kupfer-, Zink- oder Eisenblech gebracht, so daß auf die Lösung insgesamt 960 qcm Metallfläche wirkte. Die Platten wurden vor dem Hineinbringen in die Lösung gründlich gereinigt. Nach Verlauf einer Stunde wurden die Platten aus der Lösung herausgenommen. Lose anhaftende Teilchen wurden durch Schwenken in der Lösung abgespült. Der entstandene Niederschlag wurde auf Papierpülpe abfiltriert und dann samt der Papierpülpe mit Schwefelsäure und Hydroperoxyd oxydiert. Die Bestimmung des Quecksilbers erfolgte nach

der von Hilgendorff²⁾ angegebenen Methode. Die Trennung von Kupfer und Quecksilber wurde nach dem von Classen³⁾ beschriebenen Verfahren durchgeführt. Zink wurde als Zinkammoniumphosphat, Eisen als Fe₂O₃ bestimmt. Der Nachweis von Quecksilber, Zink, Kupfer und Eisen im Filtrat erfolgte nach denselben Methoden. — Zur Feststellung der fungiziden Wirkung der Lösungen wurden Weizensteinbrandsporen in den vom Deutschen Pflanzenschutzdienst für die einzelnen Beizmittel vorgeschriebenen Tauchzeiten gebeizt, abfiltriert, getrocknet und dann auf Boden ausgestrichen, der vorher getrocknet, gesiebt und dann mit einer bestimmten Wassermenge angefeuchtet war. Die Kontrolle erfolgt am 5., 7. und 10. Tag. In den Tabellen bezeichnet 0 = keine Keimung, × = schwache, ×× = stärkere, ××× = starke, ×××× = sehr starke Keimung. Um festzustellen, ob in Lösung gegangenes Metall die Keimfähigkeit beeinflusst, wurden Keimfähigkeitsbestimmungen mit gebeiztem Weizen nach den „Technischen Vorschriften“⁴⁾ ausgeführt.

Germisan. Von dem Präparat wurde eine 0,25%ige Lösung, 30 Minuten Tauchzeit, verwandt. Das Präparat löst sich vollkommen. Die mit Kupfer behandelte Lösung zeigt keinen, die mit Zink und Eisen behandelte einen geringen Niederschlag, der sich absetzt.

Behandlung	Filtrat		Niederschlag		Fungizide Wirkung	Keimfähigkeit
	Hg in g	Metall in g	Hg in g	Metall in g	10. Tag	10. Tag (Mittel)
Unbehandelt	0,4264	—	—	—	0	91,0
Zink	0,3444	0,0126	0,0252	—	0	94,0
Kupfer . . .	0,4166	0,0910	—	—	0	90,5
Eisen	0,3964	0,0842	0,0180	0,0152	0	92,0
Ungebeizt .	—	—	—	—	××××	94,0

Die niedergeschlagene Menge von Quecksilber ist im Verhältnis zu der in der Lösung vorhandenen Menge gering. Ebenfalls sind die in der Lösung bzw. im Niederschlag festgestellten Mengen der Metalle nicht so erheblich, daß eine starke Abnutzung der Geräte zu befürchten

²⁾ Ztschr. angew. Chem. 1926, S. 377.

³⁾ Ausgewählte Methoden der analytischen Chemie, Bd. I, S. 63.

⁴⁾ Landwirtschl. Vers.-Stat. **89**, 364 [1917].

¹⁾ Pommernblatt 1925, S. 1227.

ist. Eine Herabsetzung der fungiziden Wirkung und eine Beeinträchtigung der Keimfähigkeit wurde in keinem Falle beobachtet.

Kalimat B. Die 0,25%ige Lösung des Präparates stellt eine wasserklare Flüssigkeit dar. Unverändert erschien die mit Zink behandelte Lösung; während die mit Kupfer behandelte nur einen geringen, weißen Niederschlag zeigte, war die mit Eisen behandelte Lösung stark gebräunt, und es setzte sich allmählich ein brauner Niederschlag ab. Die Beizdauer betrug 30 Minuten.

Behandlung	Filtrat		Niederschlag		Fungizide Wirkung	Keimfähigkeit
	Hg in g	Metall in g	Hg in g	Metall in g	10. Tag	10. Tag (Mittel)
Unbehandelt	0,0564	—	—	—	0	98,5
Zink	0,0434	0,0980	—	—	0	93,5
Kupfer	0,0426	0,0600	0,0060	0,0216	0	94,5
Eisen	—	0,0048	0,0476	0,3500	××××	93,0
Ungebeizt . . .	—	—	—	—	××××	94,0

Es zeigt sich also, daß durch Berührung mit Eisen das gesamte Quecksilber aus der Lösung ausgeschieden wird, und daß eine erhebliche Menge Eisen von der Platte gelöst wird. Die fungizide Wirkung der mit Eisen behandelten Lösung wurde vollkommen aufgehoben. Die Lösung des Präparates darf demnach nicht mit ungeschützten Eisenteilen in Berührung kommen. Die Keimkraft des behandelten Weizens wurde nicht wesentlich beeinträchtigt.

Segetan-Neu. Die 0,05%ige Lösung des Präparates, mit Zink behandelt, zeigt keine sichtbaren Veränderungen. Behandlung mit Kupfer ergibt einen weißen, mit Eisen einen braunen Niederschlag. Außerdem schlägt die blaue Farbe der Lösung durch Behandlung mit Eisen nach grün um. Tauchzeit 60 Minuten.

Behandlung	Filtrat		Niederschlag		Fungizide Wirkung	Keimfähigkeit
	Hg in g	Metall in g	Hg in g	Metall in g	10. Tag	10. Tag (Mittel)
Unbehandelt	0,1580	—	—	—	0	89,0
Zink	0,1368	0,0464	—	—	0	91,5
Kupfer	0,1176	0,0216	Spuren	Spuren	0	91,0
Eisen	0,0910	0,0344	0,0052	0,0110	0	91,0
Ungebeizt . . .	—	—	—	—	××××	90,5

Der Niederschlag des Quecksilbers ist nicht so erheblich, daß eine Beeinträchtigung der fungiziden Wirkung eintritt. Die Mengen der gelösten Metalle sind nicht so groß, daß eine stärkere Abnutzung metallener Gefäße und Geräte zu befürchten ist. Trotzdem empfiehlt es sich nicht, das Metall in eisernen Gefäßen anzuwenden, da anscheinend ein großer Teil des Quecksilbers sich auf den Eisenplatten absetzt und festhaftet. Die Keimfähigkeit wurde nicht geschädigt.

Urania - Saatbeize (Hohenheimer Beize). Das Präparat löst sich vollkommen. Unverändert erscheint die Lösung nach Behandlung mit Zink. Die mit Kupfer behandelte Lösung zeigt einen weißen, die mit Eisen behandelte einen grauen Niederschlag. Die letztere Lösung ist außerdem stark getrübt. Tauchzeit 60 Minuten.

Nahezu unverändert ist die Zusammensetzung der mit Zink behandelten Lösung geblieben. Kupfer ist dagegen in erheblichem Maße von der Platte in Lösung

gegangen und zum größten Teil ausgefallen. Die fungizide Wirkung ist zwar nicht verändert, in der mit Eisen behandelten Lösung findet sich ein erheblicher Niederschlag von Quecksilber. Die fungizide Wirkung genügt

Behandlung	Filtrat		Niederschlag		Fungizide Wirkung	Keimfähigkeit
	Hg in g	Metall in g	Hg in g	Metall in g	10. Tag	10. Tag (Mittel)
Unbehandelt	0,2090	—	—	—	0	92,0
Zink	0,1960	Spuren	—	—	0	93,0
Kupfer	0,1790	0,0370	Spuren	0,1245	0	93,5
Eisen	0,1206	0,0139	0,0524	0,0643	0	92,5
Ungebeizt . . .	—	—	—	—	××××	93,5

jedoch auch hier noch. Es empfiehlt sich, Lösungen dieses Präparates nicht mit ungeschützten Metallteilen aus Kupfer oder Eisen in Berührung zu bringen.

Uspulun. Die 0,5%ige Lösung des Präparates zeigt von vornherein schon einen geringen Niederschlag, der sich nur merklich nach der Behandlung mit Zink vergrößert. Tauchzeit 30 Minuten.

Behandlung	Filtrat		Niederschlag		Fungizide Wirkung	Keimfähigkeit
	Hg in g	Metall in g	Hg in g	Metall in g	10. Tag	10. Tag (Mittel)
Unbehandelt	0,7712	—	0,0850	—	0	95,0
Zink	0,7695	Spuren	0,0459	0,0896	0	94,5
Kupfer	0,7703	Spuren	0,0920	Spuren	0	93,5
Eisen	0,7668	Spuren	0,0780	0,0288	0	94,0
Ungebeizt . . .	—	—	—	—	××××	93,5

Die Beeinflussung der Lösungen durch Metalle ist mit Ausnahme der mit Zink behandelten sehr gering, ist aber auch hier als nicht nennenswert zu bezeichnen. Die fungizide Wirkung wurde in keinem Falle beeinträchtigt. Keimschädigungen wurden nicht beobachtet.

Weizenfusariol. Das Präparat löst sich zunächst in 0,3%iger Lösung mit blauer Farbe. Es fällt jedoch sehr bald ein weißer, flockiger Niederschlag aus, der, wie die Analyse ergab, kein Quecksilber, sondern nur Kupfer enthält. Während das Aussehen der Lösung nach Behandlung mit Kupfer oder Zink sich nicht wesentlich verändert, wird die mit Eisen behandelte stark getrübt, und ein brauner Niederschlag scheidet sich aus. Tauchzeit 30 Minuten.

Behandlung	Filtrat			Niederschlag			Fungizide Wirkung	Keimfähigkeit
	Hg	Cu	Metall	Hg	Cu	Metall	10. Tag	10. Tag (Mittel)
Unbehandelt	0,3750	0,5071	—	—	0,1230	—	0	92,5
Zink	0,2027	0,4506	0,1604	0,1497	0,1653	0,0320	0	92,5
Kupfer	0,3479	0,8954	—	0,0260	0,1184	—	0	93,0
Eisen	0,1693	0,4316	0,1370	0,1421	0,0428	0,0795	0	94,5
Ungebeizt . . .	—	—	—	—	—	—	××××	95,5

Die Lösungen von Weizenfusariol greifen alle geprüften Metalle derartig an, daß die Lösungen trotz unveränderter fungizider Wirkung in keinem Falle in Gefäßen oder Geräten mit ungeschützten Metallflächen angewendet werden dürfen. Die Beeinträchtigung der Keimfähigkeit wird durch Behandlung der Lösungen mit Metallen nicht erhöht.

[A. 51.]