

Über die Bewertung von Holz- und Pflanzenschutzmitteln im Laboratorium und über ein neues Spritzmittel für den Pflanzenschutz.

Vortrag, gehalten am 4. August auf der diesjährigen Tagung der Vereinigung für angewandte Botanik im Mykolog. Institut der Forstakademie Hann.-Münden.

Von

Dr. Richard Falck.

(Schluß.)

7. Die Prüfung des Resinols als Holzschutzmittel.

Die Versuche wurden zunächst auf vergiftetem Bier-Würze-Agar nach Methode 1—2 durchgeführt gegen *Coniophora cerebella* und *C. merulioides*. Zum Vergleich wurden gleichzeitig Dinitro-o-Kresol und 2:4-Dinitrophenolröhrchen angesetzt und mit denselben Pilzen geimpft. Nach 8 Tagen wurde der hier nur auszugsweise mitgeteilte Befund der nachstehenden Tabelle 2 festgestellt.

Bei einem Gehalt von 0,8% Resinol ist das Mycelwachstum vollständig gehemmt, bei 0,4% ist die Hemmung so stark, daß regelmäßiger Zuwachs kaum noch stattfindet. Die absolute Hemmung liegt also etwas oberhalb 0,4, darunter liegt die Zone des regelmäßig gehemmten Mycelwachstums; bei 0,05% ist noch erhebliche Hemmung der Wachstumsgeschwindigkeit und Verkleinerung des Zellvolumens zu konstatieren¹⁾.

¹⁾ Wir können die Hemmung also ebensowohl mikroskopisch durch Hyphen-Volummessungen, als durch die Bestimmung der Wachstumsgeschwindigkeit bzw. der Zuwachslängen feststellen. Über die Zusammenhänge zwischen Wachstumsgeschwindigkeit und Volumgröße der Hyphen, verweise ich auf meine Ausführungen im 1. u. 7. Heft der Hausschwammforschungen.

Tabelle II. Prüfung von Resinolnatronlösung im Vergleich zu gelösten Dinitrophenolen.

Gegen *Coniophora* im B. W. Agar.

Mycelwachstum nach 8 Tagen.

% Gehalt an wirksamer Substanz	Resinolnatron- lösung	Dinitro-o-Kresol- natrium	$Cu(OH)_2$ im Nährboden suspendiert
	Zuwachs in cm	Zuwachs in cm	Zuwachs in cm
3,3	—	—	1,6
1,65	—	—	1,9
0,82	—	—	4,5
0,41	0,5	—	5,0
0,2	1,5	—	5,0
0,1	2,0	—	6,1
0,05	3,5	—	6,0
0,025	—	—	6,1
0,012	—	—	6,8
0,006	—	—	—
0,003	—	—	—
0,0015	—	1,5	—
0,00075	—	2,0	—
Kontrolle	5,5	5,0	6,0

Beim Dinitro-o-Kresol liegt unter den vorliegenden Bedingungen die absolute Hemmung erst bei einem Gehalt von 0,003%, bei 0,0015% beträgt der Zuwachs 1,5 cm; dieselbe Zuwachslänge zeigt sich beim Resinolgehalt von 0,2%. Man kann also sagen, der Wirkungswert des Resinols in seiner Natronlösung angewendet beträgt nur etwa $\frac{1}{100}$ desjenigen starkwirkender Nitrophenole. Die Prüfung nach Methode 5 ergab noch erheblich ungünstigere Resultate. Tränkungskonzentrationen bis zu 8% bewirken noch keinen Schutz: das Holz wurde von den Mycelien durchwachsen und angegriffen. Das Resinol reicht also nicht entfernt heran an die Wirkung der Dinitrophenole und kommt als Mittel für den Holzschutz im allgemeinen nicht in Betracht.

Es muß aber berücksichtigt werden, daß das Resinol bei den genannten Verdünnungen im B. W.-Agar keineswegs gelöst bleibt, sondern sich schon beim Sterilisieren des Agars größtenteils ausscheidet, wie das die gleichmäßige milchige Trübung der Röhren sofort erkennen läßt. Etwa unzersetzt gebliebene Anteile der Resinolnatronlösung werden durch die Kohlensäurebildung des wachsenden Pilzmycels gespalten und das Resinol ausgeschieden.

Daß es sich hier vorzugsweise um die Wirkung des freien Harzes und nicht seines Natronsalzes handelt, zeigen die in der Tab. III zusammengestellten Versuche. In der 1. Reihe ist reines Resinolharz im Mörser fein verrieben und im Nährboden gleichmäßig verteilt worden, in der zweiten Reihe wurde das Harz in einer geringen Menge Alkohol gelöst und die Lösung dem warmen Nährboden zugesetzt, wobei es sich ebenfalls in fein verteilter Form ausscheidet. Die 3. Reihe ist wiederum mit 2:4-Dinitrophenollösung ausgeführt.

Tabelle III. Prüfung des gepulverten Resinolharzes im Vergleich zu Dinitrophenollösungen.

Gegen *Coniophora* im B. W. Agar.

Mycelzuwachs nach 7 Tagen.

% Gehalt	I.	II.	III.
	Resinolpulver im Agar suspendiert Zuwachs in cm	Resinol in Al- kohol gelöst, im Agar fein verteilt Zuwachs in cm	2:4-Dinitro- phenol gelöst Zuwachs in cm
0,3	0,2	0,5	—
0,075	0,7	1,7	—
0,018	1,0	2,0	—
0,0045	2,0	3,0	—
0,0011	3,0	5,0	1,3
0,00032	4,1	6,0	3,0
0,00008	4,2	7,0	4,3
Kontrolle	4,5	—	—

Die Versuche ergeben, daß das Resinol in den beiden ersten Reihen annähernd denselben Wirkungswert entfaltet wie im Resinolnatronversuch der Tab. II. Bei 0,3% ist regelmäßiger Zuwachs nicht mehr zu erwarten und die absolute Hemmung ist nahezu erreicht. Der Beginn der Hemmungswirkung liegt aber bereits bei 0,001% (deutlicher bei 0,005). Es handelt sich hier also um einen sehr breiten Hemmungsumfang. Beim Dinitrophenol liegt die absolute Hemmung bei 0,005. Zwei Stufen niedriger findet bereits ungehemmtes Wachstum statt: man sieht also, daß der Zusatz von 0,004 Resinol etwa dieselbe Reduktion der Wachstumsgeschwindigkeit bewirkt wie 0,001 Dinitro-o-Kresol und Dinitrophenol. In der Region des Hemmungsbeginnes ist die Wirkung also nur etwa 4 mal so stark.

8. Löslichkeit und Giftwirkung.

Die Zahlen sind bei dieser starken Verdünnung nicht mehr genau: soviel beweisen sie aber, daß bei alleiniger Berücksichtigung des Hemmungsbeginnes die Resinolwirkung gegen diejenige der stärksten Gifte der Phenolreihe nicht erheblich zurücksteht. Das Resinol ist in Wasser nur in sehr geringem Grade löslich: je stärker wir verdünnen, desto größer ist anscheinend der gelöste Anteil des Salzes im Verhältnis zum ungelösten, während die freien Dinitrophenole nur in gelöstem Zustande wirken. Die Versuchszahlen sprechen dafür, daß der Wirkungswert des Resinols sich zusammensetzt aus der Wirkung eines starkwirkenden löslichen Anteils, der bei allen Konzentrationen etwa der gleiche sein mag, und eines erheblich schwächer wirkenden ungelösten Anteils. Durch Konzentrationssteigerung kann hier also nur die Wirkung des ungelösten schwachwirkenden Anteils proportional gesteigert werden. Daher die ungewöhnlich breite Hemmungszone. Wir haben es hier also nicht mit einer Konzentrationssteigerung eines gelösten Giftes zu tun, sondern in erster Linie mit der vermehrten Massenwirkung aufgeschwemmter Resinolharzteilchen, die mit zunehmender Dichtigkeit der Lagerung vermehrte Wirkung zeigen.

Schon aus den mitgeteilten Versuchsergebnissen geht also klar hervor, daß wir hier zwar einen verhältnismäßig stark wirkenden Körper vor uns haben, daß aber seine Löslichkeit eine zu geringe ist, als daß seine Giftigkeit im Imprägnationsversuch zur Wirkung kommen könnte. Das erstrebte Ziel der Imprägnationstechniker schien hier erreicht zu sein; es zeigt sich aber, daß eine erheblich größere Löslichkeit für die Auswirkung der Substanz als Holzschutzmittel nicht entbehrt werden kann.

Genauere Löslichkeitsbestimmungen sind bei so schwer löslichen Substanzen schwierig auszuführen. Wir haben den einfachsten und direkten Weg eingeschlagen, indem wir abgewogene Mengen des Harzes pulverisiert und mit bestimmten Mengen destillierten Wassers längere Zeit behandelt haben. In 100 ccm des Filtrates wurde dann der Rückstand gewogen, verascht und aus der Gewichts-differenz das lösliche Resinol berechnet. Da zu befürchten war, daß in den ersten Filtraten noch Verunreinigungen (enthält noch bis 0,5 % Kresol) mit in Lösung gehen könnten, wurden die ersten Filtrate beseitigt oder die Bestimmungen wiederholt. Hier-

nach hat mein Assistent van Beyma, der auch die übrigen chemischen Arbeiten ausgeführt hat, die Löslichkeit des gepulverten Resinols in Wasser bestimmt:

	bei 15°	bei 100°
	in ‰	in ‰
Resinol	0,0007	0,0004
Dinitrophenol	0,09	1,5

demnach ist die Löslichkeit des Resinols bei 15° etwa 100 und bei 100° etwa 1000 mal so gering wie die des Dinitrophenols.

9. Löslichkeit und Abwaschbarkeit; Prüfung im Laboratorium.

Was dieser Unterschied in der Löslichkeit im Sinne unserer Fragestellung praktisch bedeutet, das läßt sich an einem einfachen Versuch leicht demonstrieren. Man verdunstet einige Tropfen einer wässrigen Dinitrophenollösung und der alkoholischen Resinolharzlösung auf Objektgläschen und läßt über die angetrocknete Substanz einzelne Wassertropfen fließen. Wird nun beobachtet, wieviel Tropfen erforderlich sind, den Niederschlag abzulösen, dann zeigt es sich, daß das Dinitrophenol durch die ersten 2—3 Tropfen vollständig abgewaschen wird, während die gleiche Menge Resinol noch nicht abgespült ist, nachdem tagelang Tropfen um Tropfen darüber geflossen ist. Man kann sagen, das Dinitrophenol ist eine leicht ablöslche, das Resinol eine unablöslche Substanz im Sinne der obigen Fragestellung.

Ich habe eine ganze Reihe von Körpern bestimmter Löslichkeit in der beschriebenen Art geprüft und es hat sich dabei herausgestellt, daß Substanzen, deren Löslichkeit bis in die zweite Dezimale herunter geht (etwa bis 0,01), durch einige Tropfen abgelöst werden, während solche, deren Löslichkeitsprozente schon in der dritten Dezimale liegen — wie das Bleikarbonat (0,002), das Quecksilberjodid (0,004), das Kalciumkarbonat (0,0018) —, durch 100 Tropfen und mehr noch nicht merklich abgewaschen werden. Den vielen Abstufungen in der Löslichkeit entsprechen hier nur die zwei Gruppen der leicht oder schwer abwaschbaren Substanzen. Das Problem, welches sich die Holzimprägnationstechniker gestellt haben, wirksame Stoffe von so großer Unlöslichkeit herzustellen, daß sie durch auffallende Wassertropfen nicht abgelöst werden, scheint hiernach nicht lösbar zu sein, denn die Unabwaschbarkeit setzt so große Unlöslichkeit voraus, daß an eine genügende Wirkungskraft gegen holzerstörende Pilze auch dann nicht gedacht

werden kann, wenn es sich um einen so hochwirksamen Stoff handelt, wie er im Resinol anscheinend gegeben ist; vorausgesetzt, daß derselbe vom lebenden Pilz nicht auf besondere Art gelöst werden kann. Dabei muß allerdings berücksichtigt werden, daß die Holzoberfläche mit der Oberfläche des Glases und lebender Pflanzenteile nicht verglichen werden kann. Die Holzoberfläche saugt — je nach ihrer Beschaffenheit — Flüssigkeit auf und der Imprägnationsstoff wird selbst beim Anstrich auch in die tieferen Holzschichten eingeführt. Der auffallende Wassertropfen wäscht, insoweit er eingesaugt wird, die gelöste Substanz in das Holz hinein.

Beim Resinol reicht die Löslichkeit zur Schwammbekämpfung jedenfalls nicht aus, und hier schließe ich nun die Frage an: Ist die Resinollöslichkeit hinreichend zur Verhütung des Pilzbefalles lebender Pflanzen, also zur Ausübung des prophylaktischen Pflanzenschutzes, wie wir ihn durch die bekannten Spritzmittel, insbesondere durch die Bordeauxbrühe, bereits ausüben?

Damit komme ich nun erst zu dem eigentlichen Problem meines Vortrages, der Prüfung des Resinols als Spritzmittel für den Pflanzenschutz. Ich will gleich vorausschicken, daß meine Prüfungsergebnisse dem Resinol nach dieser Richtung eine günstigere Prognose stellen.

Ich komme zu diesem Ergebnis auch hier lediglich durch Laboratoriumsversuche auf Grund zahlreicher vergleichender Desinfektionsprüfungen in Reagenzgläschen nach der modifizierten Methode 2, während man die bisherigen Brühen, soviel mir bekannt ist, empirisch gefunden und geprüft hat. Als Vergleichsobjekt diente mir in erster Linie die Bordeauxbrühe bzw. der wirksame Bestandteil derselben, das Kupferhydroxyd. Die Löslichkeit dieses Körpers ist noch erheblich geringer als die des Resinols, er ist auch unwirksam als Schwammschutzmittel und doch entfaltet er gegen die Erreger von Pflanzenkrankheiten die bekannte Wirksamkeit. Die Löslichkeit des $\text{Cu}(\text{OH})_2$ in Wasser ist mittels Potentialmessung mit 5×10^{-9} bestimmt (von Cl. Immerwahr), sie ist also 10 000 mal so gering wie die des Resinols. Man könnte sagen, das Kupferhydroxyd ist im Vergleich hierzu eine ganz unlösliche Substanz, wenn uns nicht die bereits erwähnten Auswaschversuche darüber belehren würden, daß das $\text{Cu}(\text{OH})_2$ von gewöhnlichem Leitungswasser erheblich leichter abgewaschen wird als das Resinol und erst in Verbindung mit Kalk, also bei der Anwendung

als Bordeauxbrühe etwa denselben Grad der Unabwaschbarkeit besitzt wie dieses (Tab. IX S. 247).

10. Klebkraft.

Ein hoher Grad von Unabwaschbarkeit ist aber eine der wesentlichsten Voraussetzungen für die Brauchbarkeit eines Spritzmittels, da die Schutzwirkung für eine möglichst lange Dauer beansprucht wird. Neben der Löslichkeit und der Abwaschbarkeit, die, wie ich ausführte, durchaus keine identischen Begriffe sind, kommt als dritter Faktor noch die Klebkraft in Frage, die — abgesehen von der Lösung — einer rein mechanischen Entfernung des Niederschlages entgegenwirkt. Obwohl das aus wässriger Lösung ausgeschiedene Kupferhydroxyd gelatinöse Eigenschaften hat und Glasoberflächen fest antrocknet und anklebt, kann das Resinol auch in dieser Hinsicht den Vergleich aushalten. Wir haben es hier mit einem künstlichen Harz zu tun, das der Körperoberfläche fest anhaftet. Wenn man Tropfen der Resinolnatron-Brühe auf Glasoberflächen verdunsten läßt, die Stellen dann wiederholt befeuchtet und eintrocknen läßt, dann sitzt der Resinolüberzug so fest an der Oberfläche, daß wir ihn mit einem feuchten Tuch ohne Zuhilfenahme eines Lösungsmittels kaum abreiben können, wie das ja von Harz- und Lacküberzügen bekannt ist.

11. Wirksamkeit und Prüfungsmethoden.

Wir kommen nun zur Hauptfrage: wie verhält es sich mit der Wirksamkeit?

Auch hier kann uns der Vergleich mit Kupferhydroxyd zur Orientierung dienen. Nun liegen aber methodisch durchgeführte Laboratoriumsversuche zur Bewertung des Kupferhydroxyds, soviel mir bekannt ist, noch nicht vor. Die Ausbildung möglichst genauer Prüfungsmethoden scheint mir hier wie beim Holzschutz aber die Vorbedingung zu sein für die exakte Bewertung eines Pflanzenschutzmittels. Wir müssen feststellen können, welche Konzentration erforderlich ist, um Hemmungen bestimmter Art bei den in Betracht kommenden Organismen herbeizuführen, und können dann erst durch den Vergleich der Wertzahlen möglichst zahlreicher Substanzen ein Urteil gewinnen, ob eine Substanz überhaupt in Betracht kommt oder nicht. Wenn wir eine einzelne Substanz gleich auf dem Versuchsfeld in großem Maßstab zur Anwendung bringen, und dabei auch eine Wirkung

erzielen, so sagt uns dieser Versuch noch nichts darüber aus, ob nicht ein anderer viel billiger oder einfacher zusammengesetzter Körper denselben oder gar einen erheblich besseren Erfolg haben würde, ganz abgesehen davon, daß wir im Freilandversuch die Infektions- und andere Bedingungen nicht beherrschen und keine eindeutigen Resultate erzielen. Nur in kleineren Laboratoriumsversuchen ist es möglich, eine große Reihe verschiedener Substanzen unter ganz konstanten Bedingungen gleichzeitig zu prüfen und zahlenmäßig zu bewerten. Die einfache Reagenzglas-methode, die ich hier anwende, beruht auf der Beobachtung, daß wir die entwicklungs-hemmende Kraft der unlöslichen oder schwer löslichen Substanzen zumeist ebenso zuverlässig, wie die der löslichen Gifte im Reagenzglasversuch vergleichend feststellen können. Voraussetzung ist nur, daß es uns gelingt, den unlöslichen Körper in genügender Feinheit und Gleichmäßigkeit im Substrat zu verteilen und während des Versuches zu erhalten. Diese Bedingung erfüllt der emulsionsartige Verteilungszustand oder der feinflockige gelatinöse Niederschlag, die sich eine Zeit lang in Suspension halten und im erstarrten Agar-Substrat dauernd fixieren lassen.

Bei der stufenweisen Steigerung von Resinol, und Kupferhydroxyd-Gaben, wie auch bei den Steigerungsversuchen mit Emulsionen unlöslicher Teeröle haben sich ganz ähnliche Abstufungen der Hemmungswirkung ergeben, wie bei der Konzentrationssteigerung gelöster Gifte. Hier wie dort muß die Wirkung also auf die verschiedene Anzahl von Massenteilchen im gleichen Substratvolum zurückgeführt werden, gleichgültig, ob sie gelöst sind oder nicht. Es wird hierbei natürlich auch auf den durch die Form und Größe der Massenteilchen bedingten Verteilungszustand der Substanz ankommen.

12. Fällungsformen des Resinols.

Hier ist gleich hervorzuheben, daß beispielsweise das Resinol milchartig in feinsten Emulsion (bei heißer Fällung sehr verdünnter Lösungen) oder hydrogelartig in feinen Flocken, die sich eine Zeit lang in der Schwebe halten (bei kalter Fällung verdünnter Lösungen) oder in derberen schnell absetzenden Flocken (bei kalter Fällung konzentrierter Lösungen) oder schließlich in harzartigen Klumpen (Fällung mit Essigsäure oder konzentrierter Lösungen in der Hitze) zur Abscheidung gelangen kann. Die flockige Aus-

scheidungsform des Resinols kommt der des ausgeschiedenen Kupferhydroxyds am nächsten. Beide können in feiner gleichmäßiger Verteilung im Agar suspendiert und fixiert werden. Bei einiger Übung gelingt es leicht die erforderliche feine und gleichmäßige Verteilung der Substanz zu erzielen.

13. Versuchspilze.

Da erfahrungsgemäß von allen Pilzen die Sporen von *Penicillium*- und *Citromyces*-Arten auf den für diese Prüfung geeigneten Substraten am schwersten gehemmt werden, sind diese in erster Linie herangezogen worden. Die *Penicillium*-Sporen können leicht in großen Mengen rein gezüchtet werden, und ihre Keimenergie ist stets die gleiche, wenn man frisch geerntetes Sporenmateriale für die Versuche heranzieht. Man muß die *Penicillium*-Arten freilich erst kennen und auseinander halten können¹⁾; das für die Versuche zumeist verwendete *Penicillium* F. ist eine sehr verbreitete und widerstandsfähige Art, die auf lebenden Früchten Fäulnis verursacht und sich daher den fakultativen Parasiten zählen läßt. In zweiter Linie ist *Botrytis cinerea* herangezogen worden. *Botrytis* kommt als Parasit auf Stengeln, Blättern und Früchten aller möglichen Pflanzen vor, bildet große Mengen keimkräftiger Sporen, und läßt sich saprophytisch ungehemmt kultivieren.

Es sind im Laufe der Untersuchungen auch verschiedene andere fakultative Parasiten (*Sporodinia*, *Monilia* u. a.) herangezogen worden. Sie ergaben zumeist niedrigere, aber im Verhältnis der Wirkung der Stoffe zueinander keine wesentlich abweichenden Zahlen, waren aber schwieriger rein zu halten und sind deshalb schließlich fortgelassen worden.

Unsere Untersuchungen müssen letzten Endes darauf gerichtet sein, für jede Krankheitsform spezifische Mittel zu finden, also mit denjenigen Pilzen zu arbeiten, welche die spezifischen Erkrankungen verursachen. Die echten Parasiten (Rost, Brand, *Peronospora*, Meltau usw.) konnten aus methodischen Gründen für diese vergleichenden Laboratoriumsversuche zunächst noch nicht herangezogen werden. Sie wachsen, soweit sie sich überhaupt in unseren bisherigen künstlichen Substraten kultivieren lassen, mit mehr oder weniger starker Hemmung, so daß dann

¹⁾ Wir kultivieren und unterscheiden hier 14 verschiedene *Penicillium*-Arten, die den Formenkreis des *P. glaucum* ausmachen.

geringere. Giftmengen ausreichen, sie vollends zu hemmen. Es wird aber möglich sein, nach dieser Richtung die Methoden weiter auszubilden und mit den echten Parasiten zu arbeiten. Aber selbst wenn wir diese Versuche nach den Methoden 1 und 2 mit den echten Parasiten angestellt hätten, so würden die Ergebnisse in den Reagenzglasversuchen auf wassergefüllten Substraten nicht als direkter Maßstab für die Wirksamkeit unter den natürlichen Verhältnissen gelten können, wie wir dies bei den Holzimprägnationsversuchen dargetan haben. Diese Studien können daher immer nur den Wert einer Vorprüfung beanspruchen, deren Ergebnisse erst durch die auf lebenden Pflanzen gegen die verschiedenen Krankheiten gesondert durchzuführenden Versuche ergänzt werden müssen. Eine der Methode 5 entsprechende Prüfungsart habe ich für gewisse Rost- und Brandpilze inzwischen bearbeitet.

14. Vergleichende Wertung des Resinols und Kupferhydroxyds.

Ich komme nun zur Besprechung der Hemmungsversuche und beginne mit der vergleichenden Prüfung des Resinols und des Kupferhydroxyds gegen holzerstörende Pilze, von denen bereits in der Tab. II eine Versuchsreihe mitangeführt wurde. Wir sehen aus diesem Versuch S. 226, daß bei einem Gehalt von 3,3 % $\text{Cu}(\text{OH})_2$ etwa gleich starke Hemmung des Mycelwachstums eintritt wie bei einem Resinolzusatz von 0,2 %, und daß ein Gehalt von 0,4 % $\text{Cu}(\text{OH})_2$ schon ungehemmtes Wachstum des Coniophoramyceles gestattet; das Coniophoramycel führt dabei das ganze im Substrat verteilte Kupfer in weißes Kupferoxalat über. Das Resinol entfaltet hier also gegen Coniophora eine mehr als 10 mal so starke Wirkung wie das $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Ich will hier ein paar Reihen vollständig mitteilen, um einen Überblick über die Versuchsanordnung zu ermöglichen. Tab. 4, S. 235.

Gleiche Kupfermengen wirken also in der sauren Kupfersulfatlösung gegen *Penicillium* und *Citromyces* etwa 8 mal so stark, gegen *Botrytis* etwa 5 mal so stark wie in der Bordeauxbrühe.

Resinolnatrounlösung wirkt gegen *Penicillium* und *Citromyces* etwa 3 mal, gegen *Botrytis* etwa 4 mal so stark als Kupfersulfat.

In ähnlichen Versuchsreihen ist das Resinol mit einer Reihe anderer Desinfektionsmittel verglichen worden, auf die wir hier auch nur kurz eingehen können.

Die in der Tab. V mitgeteilten Zahlen zeigen, daß das Resinol gegen die Schimmelpilze bei der vorliegenden Versuchsanstellung

etwa die Desinfektionskraft des Sublimates entfaltet, gegen *Penicillium* etwas kräftiger, gegen *Botrytis* etwas geringer. Besonders auffällig ist das Verhalten des Fluornatriums, das gegen die holzzerstörenden Pilze in Verdünnungen von 1 : 1000 bereits absolute Hemmung bewirkte, gegen die Schimmelpilze erst in Lösungen

Tabelle IV. Vergleichende Prüfung von Bordeauxbrühe, Resinol-Natronbrühe und Kupfersulfatlösung.

1% Ag. 5% B. W. Ergebnis nach 5 Tagen. Sterilisiert bei 96°.

1. Kupfersulfat.

Gehalt in % an Cu	3,2	1,6	0,8	0,4	0,2	0,1	0,05	0,025	0,012
<i>Penicillium</i> F. . .	—	—	—	—	—		+	+	+
<i>Citromyces</i> F. . .	—	—	—	—	—		+	+	+
<i>Botrytis cinerea</i> .	—	—	—	—		+	+	+	+

2. Bordeauxbrühe.

<i>Penicillium</i> F. . .	—				+	+	+	+	+
<i>Citromyces</i> F. . .	—	—			+	+	+	+	+
<i>Botrytis cinerea</i> .	—	—	—			+	+	+	+

3. Resinol-Natronbrühe.

Gehalt an Resinolharz	2,5	1,2	0,6	0,3	0,15	0,075	0,019	0,01	
<i>Penicillium</i> F. . .	—	—	—	—	—	—		+	+
<i>Citromyces</i> F. . .	—	—	—	—	—	—	+	+	+
<i>Botrytis cinerea</i> .	—	—	—	—	—	—			+

Zeichenerklärung:

- keine Keimung.
- mikroskopisch gekeimt, kleine Mycel-Kolonie.
- | Substrathaut ohne Conidienbildung, stark gehemmt.
- + Conidienbildung, deutlich gehemmt.
- + normal wie Kontrolle.

Die absolute Hemmung liegt somit:

	1. Kupfersulfat in Lösung %	2. Bordeaux- brühe %	3. Resinol- Natronbrühe %
Für <i>Penicillium</i> F. . .	bei 0,4	3,2	0,15
„ <i>Citromyces</i> F. . .	0,4	3,2	0,15
„ <i>Botrytis cinerea</i> .	0,8	3,2	0,15

von 1 : 100. Dinitrophenole und besonders die Fluorverbindungen sind also von spezifischer Wirksamkeit gegen die Mycelien der Basidiomyzeten. Die Resinolnatronlösung vermag dagegen das Holz gegen die Angriffe der Holzzerstörer auch bei starker Konzentration der Tränkflüssigkeit nicht zu sichern, während es die Keimung von Schimmelpilzsporen im nährstoffreichen Agar-Substrat schon bei diesen sehr niedrigen Konzentrationen hemmt.

Tabelle V. Vergleichende Prüfung mit gelösten Giften.

Die Konzentration der absoluten Hemmung liegt:

	Resinol- Natron	Kupfer- sulfat (wasser- frei)	Sublimat	Dinitro- o-Kresol	2 : 4 Dinitro- phenol als Na-Salz	Fluor- Natrium
	%	%	%	%	%	%
<i>Penicillium F.</i>	0,1	0,4	0,15	0,05	0,05	1,0
<i>Botrytis cinerea</i>	0,15	0,4	0,1	0,025	0,025	1,0

15. Germizide und mykozide Wertung.

Schon die hier vorliegenden Ergebnisse zeigen also, daß die wertvollsten Substanzen für den Holzschutz, insbesondere die Fluorverbindungen gegen die Sporen saprophytischer und fakultativ-parasitischer Schimmelpilze wenig wirksam sind, während umgekehrt das als Pflanzenschutzmittel besonders bewährte Kupferhydroxyd einen Schwammschutz des Holzes nicht auszuüben vermag. Hier kommt vorzugsweise die Hemmung der Sporenkeimung und Sporenentwicklung — die germizide Wirkung — dort die Widerstandsfähigkeit gegen ein von Mycelien durchwachsenes Substrat, den Schwammherd — die mykozide Wirkung — in Betracht.

Auf die Frage, aus welchem Grunde sich das Resinol zur Holzdesinfektion als untauglich erwies, während seine Wirkung als Pflanzenschutzmittel eine zureichende sein soll, muß ich daher antworten:

Die Bewertung eines Desinfektionsmittels erfolgt auf der Grundlage vergleichender Prüfungen. Im Vergleich zu den Dinitrophenolen, Chlorphenolen und Fluoriden ist die allgemeine Wirkung des Resinols so gering, daß es schon aus diesem Grunde als Holzschutzmittel nicht in Betracht gezogen werden könnte. Tatsächlich vermag es aber auch bei starker Konzentration das Holz nicht zu schützen.

Als Spritzmittel für den Pflanzenschutz kommen dagegen nur sehr schwerlösliche Substanzen in Betracht, die naturgemäß nicht annähernd die Wirkung entfalten können, wie die oben genannten löslichen Substanzen. Es handelt sich hier aber darum, die entwicklungshemmende Kraft des Resinols mit denjenigen Substanzen zu vergleichen, die sich für diesen Zweck bewährt haben, das ist vorzugsweise: $\text{Cu}(\text{OH})_2$, (Schwefel und Perccid sind erheblich geringwertiger). Im Vergleich zu diesen Körpern (die als Holzschutzmittel ebenfalls ganz wertlos sind) ist die Wirkung des Resinols eine beträchtliche.

Ich unterscheide in meiner Arbeit daher die mykozide von der germiziden Wirkung. Bei der ersteren handelt es sich um den Schutz gegen entwickelte Mycelherde, wie sie für den Befall des Holzes in Frage kommen; bei den letzteren um die Verhütung der Sporenkeimung parasitischer Pilze, denn die in Betracht kommenden Pflanzenkrankheiten werden nur durch Sporen bewirkt. Die letztere kann durch das schwerlösliche $\text{Cu}(\text{OH})_2$ vermutlich ebenso durch Resinol genügend gehemmt werden.

Hierbei will ich gleich auch noch bemerken, daß ungekeimte Sporen, deren Entwicklung absolut gehemmt wird, keine lösenden oder schützenden Stoffe ausscheiden können wie lebende Mycelien. Man wird also, wie ich schon ausführte, die Hemmung der Sporenkeimung und die entwickelter Mycelien zu unterscheiden haben.

16. Löslichkeit des Kupfers und Resinols unter verschiedenen Bedingungen.

Als ich damit begann die Mittel zur Bekämpfung der Schwammkrankheiten zu prüfen, hatte ich mich zuerst mit dem Kupfersulfat auseinander zu setzen, denn dieses Salz galt nächst dem Sublimat als eins der besten Schwammbekämpfungsmittel. Jetzt habe ich mich wiederum in erster Linie mit der Wirkung des Kupferhydroxyds als Pflanzenschutzmittel zu befassen.

Wir haben bereits gesehen, daß seine Wirkung erheblich geringer ist als die des Kupfersulfates, daß wir aber im übrigen bei beiden ganz gleichartige Konzentrationssteigerungen erhalten. Es war daher zunächst von Interesse festzustellen, welcher Unterschied in der Wirkung auf das Konto der Unlöslichkeit zu setzen ist. Dabei hat sich herausgestellt, daß es beim Kupferhydroxyd — im Gegensatz zum Resinol — keinen wesentlichen Unterschied macht, ob wir dasselbe dem Nährboden ungelöst zusetzen oder es

vorher auflösen, so daß also nur der Säurerest die Wirkung des Kupfersulfats überhöht. Das Kupferhydroxyd kann nicht bloß durch freie Kohlensäure oder durch organische Säuren in Lösung gebracht werden, es wird auch durch neutrale organische Substanzen infolge komplexer Salzbildung leicht gelöst. Es zeigte sich nämlich, daß es im neutralisierten Bierwürze-Agar in erheblichen Mengen gelöst wird, und daß konzentrierte Bierwürze fast unbegrenzte Mengen glatt auflöst. Ebenso wie durch Kohlensäure wird die Löslichkeit also erhöht durch organische Stoffe auch durch die Gegenwart von Bicarbonaten (nicht von Carbonaten). Diese Verhältnisse zeigen, daß wir es in der Natur mit der oben beschriebenen theoretischen Unlöslichkeit des Kupferhydroxyds, die sich auf CO_2 -freies destilliertes Wasser bezieht, nirgends zu tun haben, sondern daß wir hier einen erheblich höheren je nach den Verhältnissen schwankenden Löslichkeitskoeffizienten für das $\text{Cu}(\text{OH})_2$ anzunehmen haben, der zur hemmenden Einwirkung auf die Sporenkeimung parasitischer Pilze offenbar ausreicht. Die Löslichkeit des Resinols wird durch die genannten Stoffe nicht merklich beeinflusst; sein Löslichkeitskoeffizient ist aber an sich ein erheblich höherer. Die Abstimmung des Löslichkeitskoeffizienten ist hier nach anscheinend als das Kernproblem des vorliegenden Aufgabenkomplexes zu betrachten: er soll so groß sein, daß die Wirksamkeit noch ausreicht, so gering, daß die Abwaschung genügend verzögert wird.

17. Einfluß der Substratzusammensetzung auf die Wirkungsintensität.

Ferner sind folgende Feststellungen von Bedeutung, welche den Einfluß der Zusammensetzung des Substrates auf die Wirkung des $\text{Cu}(\text{OH})_2$ betreffen. Die diesbezüglichen Ergebnisse sind in der Tab. VI zusammengestellt.

Die zu oberst angeführten Hemmungszahlen besagen, daß mit dem Nährstoffreichtum des Substrates die Giftwirkung des Kupfers abnimmt, daß also diese Nahrungsstoffe, obwohl sie lösend auf das Kupfer einwirken, die Giftigkeit desselben sehr erheblich abschwächen. Auf dem günstigsten Bierwürzenährboden kommt die geringste, auf dem Glukose-Nitrat-Agar eine mittlere Giftwirkung zur Entfaltung. Auf dem Agarsubstrat, das bloß Ammonitrat enthält, ist die Hemmungswirkung um das Zehnfache und in reinem Agar um das Hundertfache gesteigert. Für *Botrytis* liegen

die Verhältnisse insofern anders, als hier das Ammonnitrat keine günstige Nahrungsquelle darstellt, sondern im Gegenteil hemmend wirkt, eine Erscheinung, der wir bei diesen Versuchsreihen immer wieder begegnen werden.

Tabelle VI. Kupferhydroxyd in Agar-Nährboden verteilt.
Einfluß des Nährbodens und seiner Reaktion.

Substrat	Absolute Hemmung			
	Cu(OH) ₂		Resinol	
	<i>Penicillium</i>	<i>Botrytis</i>	<i>Penicillium</i>	<i>Botrytis</i>
A. Einfluß der Zusammensetzung des Nährbodens:				
Cu(OH) ₂ in reinem Agar . . .	0,006	0,4	0,4	0,05
„ „ Agar und NH ₄ NO ₃ .	0,1	0,006	0,4	0,025
„ „ Glukosenitrat-Agar .	0,4	0,025	0,4	0,1
„ „ B. W. Agar	<< 1,0	<< 0,8	0,8	0,2
B. Einfluß der Reaktion und der Kupferauflösung:				
1. Cu(OH) ₂ in B. W. gelöst, schwach sauer	2,0	2,0	—	—
2. „ in Citr.Säure gelöst, stark sauer (B. W.- Agar)	1,0	2,0	—	—
3. „ im Nitrat-Agar neutral mit Zusatz von Ca ₃ CO ₃ .	0,2	0,1	—	—
4. „ Nährboden schwach alkalisiert mit NH ₃ .	0,03	> 0,015	—	—
5. „ desgl. mit NaHCO ₃ .	> 0,015	> 0,015	—	—
6. „ „ „ Na ₂ CO ₃ .	> 0,015	0,015	—	—
7. „ „ „ Ca(OH) ₂ .	0,012	0,00012	—	—

Zeichenerklärung: < über. << erheblich über. > unter. >> erheblich unter.

Es ist eine allgemeine Regel, daß günstigere Ernährung die Giftwirkung abschwächt, doch zeigt sich im Gegensatz zum Kupfer beim Resinol besonders gegen *Penicillium* nur ein verhältnismäßig geringer Einfluß der Nährstoffzusammensetzung und des Substratgehaltes (ebensowenig war ein Einfluß auf die Löslichkeit des Resinols zu konstatieren). Daraus folgt, daß das Kupfer im nährstofffreien Substrat erheblich stärker wirkt als das Resinol, während umgekehrt im B. W. Agar, also bei günstigeren Keimungs- und Ernährungsverhältnissen die Resinolwirkung überwiegt. Es

ist hier zu berücksichtigen, daß die Keimung mancher Sporen in reinem Wasser an sich nicht erfolgt oder sehr gehemmt ist, so daß die verstärkten Hemmungsergebnisse im nährstofffreien Substrat nicht allein der Giftwirkung zugeschrieben werden können.

18. Einfluß der Reaktion des Substrates.

Praktisch bedeutsamer als der Einfluß des Gehaltes ist derjenige der Reaktion des Nährbodens. Wir sehen, daß ein Zusatz von 1% Säure zum sauren Agar die Wirkung nicht erheblich heraufsetzt, daß sie dagegen schon beeinflußt wird, wenn man den Nährboden bloß neutralisiert. Sobald der Nährboden aber schwach alkalisch wird, sei es durch Zusatz von Lauge oder Soda oder doppeltkohlensaurem Natron oder Kalk, dann wird die Wirkung um das Zehnfache und mehr gesteigert, so daß man also bei den Kupfersalzen durch Alkalisieren des Nährbodens und Entziehung der Nährstoffe die stärksten Wirkungen herbeiführt.

In gleicher Weise wird die Giftwirkung auch beim Resinol (und anderen Giften) durch das Alkalisieren des Nährbodens verstärkt. Es handelt sich hier also um ein allgemeines Wirkungsgesetz. Die Versuchsreihen mit Resinol konnten nicht unmittelbar neben die Kupferversuche gestellt werden, da sie im B. W. Agar, beim Kupfer im Glukose-Nitrat-Agar ausgeführt wurden. Die Wirkung ist aber annähernd die gleiche. Siehe Tab. VII.

Tabelle VII. Einfluß der Reaktion des Nährbodens.

Mit CO₂ gefälltes Resinol getrocknet, verrieben.

	Absolute Hemmung, makroskopisch	
	<i>Penicillium</i>	<i>Botrytis</i>
B. W. Agar		
1. stark sauer durch 1% Weinsäure	1,2	0,4
2. normal ohne Zusatz	1,2	1,2
3. neutral mit CaCO ₃ -Überschuß	1,0	0,8
4. " " KOH	0,6	0,6
5. schwach alkalisch mit KOH	0,4	0,05
6. " " " MgCO ₃ -Überschuß	0,2	> 0,025
7. " " " Ca(OH) ₂ "	> 0,025	> 0,025
8. " " " MgO "	> 0,025	> 0,025

19. Das Kupfer ist kein spezifisches Pilzgift.

Wir können also zusammenfassend aussagen: es ist für die Wirkung ganz gleichgültig, ob wir das Kupferhydroxyd lösen oder nicht. Je konzentrierter und günstiger der Nährstoffgehalt, desto geringer ist die Kupferwirkung, so daß Konzentrationen von 2% und mehr auch im gelösten Zustande vertragen werden. Diese Ergebnisse stehen im Gegensatz zu der bisher üblichen (wenn auch hier und da bekämpften) Auffassung von der spezifischen Giftigkeit des Cu gegen Pilze und Pflanzen. Dieser Glaube datiert seit der Entdeckung Nägelis¹⁾, daß geringste Kupfermengen das Wachstum der Algenzellen verhindern. Erst neuerdings hat E. Pringsheim²⁾ wieder mitgeteilt, daß die Kultur von Diatomaceen erst gelingt, wenn man das destillierte Wasser aus Glasgefäßen umdestilliert, damit jede Spur von Schwermetall entfernt wird. Schander³⁾ fand, daß die Giftwirkung der Kupfersalze auf die Blattzellen höherer Pflanzen kaum geringer ist, als auf Algenzellen. Eine Lösung, die nur 0,000 001 g Kupfervitriol im Liter enthält, wirkte bei der Injektion noch ziemlich giftig.

Für Pilze wird immer wieder die Mitteilung von Prevost⁴⁾ zitiert, daß Brandsporen in einer Lösung des Kupfersulfats von 1:400 000 ihre Keimkraft verlören und in Wasser nicht keimten, das in kupfernen Gefäßen gekocht wurde. Es ist demnach anzunehmen, daß Prevost die Sporenkeimung in reinem Wasser beobachtet hat, in dem sie an sich nur gehemmt auskeimen.

Gelöstes Kupferhydroxyd bewirkt in Bierwürze-Agar bei einem Gehalt von 2% noch keine absolute Hemmung der Sporenkeimung, während starkwirkende germizide Substanzen in demselben Nährboden bereits bei einem Gehalt von 1:10 000 absolut hemmen. Sie sind also 20 000 mal so wirksam wie das gelöste Kupfersalz.

¹⁾ Nägeli, C. v., Über oligodynamische Erscheinungen in lebenden Zellen, Ber. d. Schweiz. naturf. Ges. Heft XXXIII 1893.

²⁾ Pringsheim, E., Ber. d. deutsch. Bot. Ges., Bd. 36, Heft 8.

³⁾ Schander, Richard, Über die physiologische Wirkung der Kupferbrühe. 32. Bd., Landw. Jahrb. 1904, S. 544.

⁴⁾ Zit. aus Tschirch, Das Kupfer. Stuttgart. Ich will dabei die Möglichkeit andeuten, daß die oligodynamische Wirkung der Kupfersalze vielleicht nur auf einer Schädigung der Assimilationsprozesse beruht. Schander (a. a. O.) und Ewert haben nachgewiesen, daß das diastatische Ferment durch oligodynamische Kupfergaben inaktiviert wird.

Ich ziehe aus diesen Ergebnissen den Schluß, daß Kupferverbindungen — ebenso die meisten Schwermetallsalze — für Pilze nicht als starke Giftstoffe gelten können, und daß die Pilze sich in dieser Hinsicht grundsätzlich anders verhalten als Algen und grüne Pflanzen. Andererseits darf freilich nicht verkannt werden, daß gerade das $\text{Cu}(\text{OH})_2$ für seine Anwendung als Spritzmittel seltene physikalische Eigenschaften in sich vereinigt. Das ist in erster Linie der geringe offenbar gut abgestimmte Grad von Löslichkeit (und dadurch bedingte Wirksamkeit) des kalkhaltigen Niederschlages in kohlensäurehaltigem Niederschlagswasser, seine Klebkraft und geringe Abwaschbarkeit auf festen Oberflächen. Dieser Kombination physikalischer Eigenschaften verdankt das Kupferhydroxyd in erster Linie seine Bewährung in der Praxis, nicht etwa dem hohen theoretischen Desinfektionswert. Daß dieser zur Verhütung des Krankheitsbefalls gleichwohl ausreicht, spricht dafür, daß für diesen prophylaktischen Schutz verhältnismäßig geringe Hemmungswerte ausreichen und daß es bei dem ganzen Problem darauf ankommt, dieses geringe Maß germizider Wirkung für möglichst lange Dauer den angreifbaren Organoberflächen der Pflanzen zu erhalten. Umgekehrt wie beim Holzschutz genügen hier für den praktischen Pflanzenschutz offenbar viel niedrigere Werte, als sie der absoluten Hemmung auf vergiftetem B. W. Agar-Substrat nach Methode 2 entsprechen. Wir haben — wie gesagt — 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.

Das Resinol ist hiernach das erste Phenolderivat, das ähnliche Qualitäten in sich vereinigt, wie das Kupferhydroxyd und als Pflanzenschutzmittel in Betracht kommt. Seine Klebkraft ist keinesfalls geringer, desgleichen seine Abwaschbarkeit und die Hemmungswirkung anscheinend in gleicher Art eine zureichende.

Ich habe jetzt noch auseinanderzusetzen, in welcher Form das Resinol am kräftigsten wirkt und in welcher Art wir die Resinolbrühen am zweckmäßigsten herstellen und verwenden.

20. Substratfällung und Wasserfällung.

Die Ergebnisse der in der folgenden Tabelle VIII zusammengestellten Versuchsreihen zeigen zunächst, daß bei der Fällung im Substrat erheblich höhere Werte erhalten werden, als bei Verwendung des aus wässrigen Resinolatronlösungen gefällten, gewaschenen und dann erst im Agar verteilten Resinols.

Tabelle VIII. Resinol gefällt. Einfluß der Fällungsart.

	Absolute Hemmung	
	<i>Penicillium</i>	<i>Botrytis</i>
A. Im B. W. Agar gefällt		
1. mit HCl	0,2	0,1
2. " CO ₂	0,4	0,2
3. " Essigsäure	0,8	0,4
4. " Phosphorsäure	1,2	0,8
5. " MgSO ₄	0,4	0,2
B. In Wasser gefällt und gewaschen:		
1. mit MgSO ₄	1,2	0,4
2. " CO ₂	1,6	1,6
<i>Trichoderma</i>		
3. " CO ₂ gefällt	0,2	
4. " NaHCO ₃ "	0,8	
5. " H ₂ SO ₄ "	< 0,8	
6. " Essigsäure	<< 0,8	

In letzterem Falle war die absolute Hemmung für *Penicillium* und *Botrytis* selbst bei 1,6% noch nicht erreicht, wohl aber für *Trichoderma lignorum*, dessen Keimmycel also gegen Resinol etwas empfindlicher ist. In derselben Versuchsreihe ist ersichtlich, daß bei der Fällung der Resinolatronlösung mit Bittersalzlösung das abfiltrierte Ausscheidungsprodukt die kräftigste Hemmung herbeiführt, so daß *Botrytis*-Keimung bei 0,4, *Penicillium*-Keimung bei 1,2% im B. W. Substrat vollständig gehemmt wurde. Das mit CO₂ gefällte Resinol hemmt *Trichoderma*-Entwicklung bei 0,2%, das mit Bikarbonatlösung gefällte bei 0,8%, das mit Schwefelsäure gefällte erst bei 0,8% und bei dem mit Essigsäure gefällten Resinol sind bei über 0,8% noch keine Hemmungserscheinungen sichtbar.

Auffällig ist die starke Wirkung des mit Magnesiumsulfatlösung gefällten Resinols, dessen Ursachen ich hier noch nicht näher erörtern kann.

21. Feinheit der Fällung: Einfluß auf Wirksamkeit.

Bei der Fällung im Agar-Substrat wirken die stärksten Säuren am kräftigsten, dann folgt Kohlensäure mit etwa $\frac{1}{2}$ so hoher, Essigsäure mit etwa $\frac{1}{4}$, schließlich die Phosphorsäure mit $\frac{1}{8}$ — $\frac{1}{16}$ so hoher Hemmungszahl. Diese höhere Wirkung bei der Substratfällung im allgemeinen, ebenso die speziellen Unterschiede bei der Fällung durch die verschiedenen Säuren haben sich aufklären lassen. Es wurde nämlich festgestellt, daß bestimmte Resinolmengen bei der Fällung gelöst bleiben, und daß diese Mengenverhältnisse von der Stärke der Säure und der Lösungskonzentration abhängig sind. Wenn wir also, wie dies anfangs geschah, Resinolnatronlösungen dem Agar zusetzen und sie durch Einleiten von Kohlensäure zersetzen, dann wird immer eine gewisse Menge Resinol in Lösung bleiben und die Wirkung erhöhen. Bei der Wirkung als Spritzmittel werden aber diese die Löslichkeit begünstigenden Dissoziationsvorgänge nicht in Betracht kommen. Es können daher nur die mit ausgewaschenen Resinolniederschlägen erzielten Resultate unsern Vergleichsprüfungen zugrunde gelegt werden, und da zeigt es sich, daß der Wirkungswert des Resinols denjenigen des $\text{Cu}(\text{OH})_2$ unter den mitgeteilten Versuchsbedingungen nur bei der Fällung mit Magnesia übertrifft, ihm bei der Fällung mit Kohlensäure nahezu gleichkommt und bei den übrigen Fällungen geringer ist. Es muß aber berücksichtigt werden, daß es sich hier um Versuche im Bierwürze-Agar handelt, in welchem das Kupferhydroxyd in erheblichem Grade gelöst ist, während das Resinol ungelöst verbleibt. Bei gleicher Löslichkeit wirkt das Resinol erheblich stärker und bei den auf grünen Pflanzenteilen befindlichen Niederschlägen kann unter der Voraussetzung gleicher Abwaschbarkeit und Wirkungsdauer keine sehr verschiedene Löslichkeit angenommen werden¹⁾.

Die abweichende Wirkung des auf verschiedenem Wege ausgefällten Resinols ist zum Teil wohl durch die Feinheit der Ausfällung und die dadurch bedingte Verschiedenheit der Löslichkeit bedingt, denn es konnte festgestellt werden, daß z. B. das mit CO_2 gefällte Harz etwa doppelt so löslich ist, wie das ungefällte Resinolharz. Es kommen aber auch wie bei dem durch Kalk und Magnesia-

¹⁾ Auf Sporen, die unabhängig von der Flüssigkeit der Substratoberfläche, in feuchter Luft keimen (z. B. Rostsporen), können Löslichkeitsverhältnisse vielleicht ohne Bedeutung bleiben, wie im Imprägnationsversuch nach Methode 5.

lösungen gefällten Harz noch andere Momente in Betracht, auf die ich, soweit sie geklärt sind, hier noch nicht näher eingehen kann.

22. Herstellung der Resinolbrühen.

Es handelt sich jetzt noch um die Aufgabe, die gewonnenen Resultate für die Herstellung brauchbarer Resinol-Spritzmittel auszuwerten.

Zur Herstellung von Resinolbrühen kommen folgende Lösungen in Betracht.

a) Alkalireiche Resinolnatronlösung 1.

Die mir ursprünglich von der Firma Raschig übersandte Resinolnatronlösung enthält: in 300 ccm Lösung: 100 g Harz, 40 g Natron (= 100 ccm $^{10}/_1$ normal NaOH-Lösung) und 160 Wasser. Es ist hierbei zur Lösung des Resinols etwas mehr Natron verwendet als theoretisch erforderlich wäre.

b) Alkaliarme Resinolnatronlösung 2.

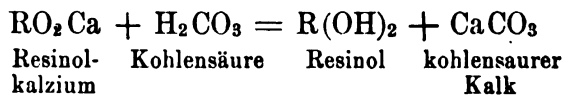
Wie freie Säure, so ist auch überschüssiges Alkali bei jeder Spritzflüssigkeit zu vermeiden: ich habe daher gebeten, die Lösung mit so wenig Alkali wie möglich herzustellen. Es ist der Firma Raschig dann auch gelungen, mit der Hälfte der obigen Alkalimenge dasselbe Quantum Harz in Lösung zu bringen.

Fügt man nämlich der alkalireichen Lösung bei gehöriger Verdünnung Säure hinzu, so wird das ausgeschiedene Harz immer wieder gelöst, bis etwa die Hälfte der zur Neutralisation benötigten Säuremenge verbraucht ist. Damit würde das saure wasserlösliche Natronsalz (ROHONa) des Resinols gebildet sein. Die neu hergestellte Lösung enthält in 100 ccm, also auf 33,3 g Resinol nur 6,6 g Natron (etwa $^{1}/_5$ der Harzmenge, während die alkalische Lösung $^{4}/_{10}$ der Harzmenge an kaustischem Natron enthält). Diese alkaliarme Lösung scheidet, wenn man sie im Reagenzglas erhitzt, Harz aus. Sie ist das erste Präparat, mit dem ich als Spritzmittel gearbeitet habe. 300 ccm dieser Lösung geben mit gewöhnlichem Wasser auf 10 Liter verdünnt eine 1% Resinol-Natronlösung. Der Tropfen Resinolnatronbrühe hinterläßt beim Eintrocknen einen fast farblosen unsichtbaren Harzüberzug, der, besonders wenn man ihn wiederholt befeuchtet und antrocknen läßt, außerordentlich fest anklebt. Ich glaube aber, daß die Natronbrühe gegenüber den beiden folgenden Präparaten zurücktreten und nicht zur praktischen Verwendung gelangen wird.

c) Resinolkalkbrühe.

Es hat sich nämlich im Laufe dieser Untersuchungen herausgestellt, daß auch das Kalziumsalz des Resinols in Wasser löslich und durch Zugabe einer Kalziumsalzlösung zur Resinolnatronlösung in geeigneter Beschaffenheit leicht herzustellen ist. Diese Lösung hat gegenüber der Resinol-Natronbrühe erhebliche Vorzüge:

Die Anwendung beider Resinol-Brühen beruht auf der Zersetzung der verspritzten Tropfen durch die Luft-Kohlensäure; die Flüssigkeit kann also in klarem unzersetztem Zustand verspritzt werden. Das hat neben anderem den besonderen Vorzug, daß wir es hier mit einer seifenartigen, schäumenden Flüssigkeit zu tun haben, welche sich allen bekannten Brühen gegenüber durch ihr Benetzungsvermögen auszeichnet; die Resinolkalklösung schäumt stärker und benetzt noch besser als die Natronbrühe. Sie wird daher in allen Fällen den Vorzug verdienen, wo es sich um schwer benetzbare Pflanzenteile handelt, wie z. B. bei einjährigen Kiefern-sämlingen, deren Nadeln mit glatten Wachsschichten überzogen sind, an der die Brühen nicht haften wollten. Die Zersetzung erfolgt dann nach folgender Gleichung:



Aus der Resinolnatronbrühe entsteht auf den Blättern Soda-lösung, die sich beim Eintrocknen konzentriert und bei Regen ausgewaschen wird, aus der Resinolkalkbrühe wird kohlensaurer Kalk ausgeschieden, der bestehen bleibt und einen weißen gut sichtbaren Überzug bildet. Die Alkalität ist also bei der Kalkbrühe geringer und wird beim Eintrocknen der Tropfen nicht verstärkt. Die beim Eintrocknen erfolgende Zersetzung der Resinolkalklösung ist aber auch eine vollständigere, infolgedessen ist der Resinoltropfen schon nach dem ersten Eintrocknen erheblich schwerer auswaschbar wie der eingetrocknete Resinolnatrontropfen. Welchen Einfluß die vollkommene Zersetzung und das Verbleiben des kohlensauren Kalkes auf die Auswaschbarkeit der Resinolbrühen wie der Kupferbrühen ausüben, zeigen die in der nachstehenden Tab. IX zusammengestellten Ergebnisse methodischer Auswaschversuche. Das sind die Gründe, die dafür sprechen, der Resinolkalkbrühe den Vorzug zu geben.

Wenn man die Chlorkalziumlösung in dem richtigen Verhältnis und in der gehörigen Verdünnung zusetzt, ist alles Resinol als

Kalksalz gelöst. Mischt man konzentrierte Lösungen, dann wird das Resinol flockig ausgeschieden.

Tabelle IX. Verschiedene Auswaschbarkeit verschiedener Brühen. Auswaschung eingetrockneter Tropfen der 1 prozentigen Brühen durch überrieselnde Wassertropfen.

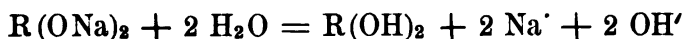
	Nach Stunden				
	6	12	24	36	84
1. Kupferhydroxyd	2	3	4	4	4,5
2. Kupferkalk	1	1	2	3	4
3. Resinolnatronbrühe	4	4	4	4	4
4. Resinolkalkbrühe	1	1	1,5	1,5	1,5
5. Resinol gefällt	2	2	2	2	2

Die Zahlen bedeuten Teile der abgelagerten Substanzmenge, die abgelöst wurden.

d) Die Resinol-Magnesiabrühe.

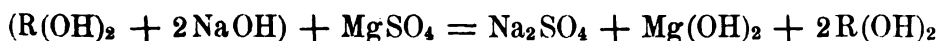
Wenn man verdünnte Resinolnatron- oder Kalklösung unter Zusatz von Phenolphthalein als Indikator mit Salzsäure titriert, so bleibt die Rötung bestehen, bis alles Harz gefällt ist.

Die Resinolnatronlösung muß daher aufgefaßt werden als eine Verbindung einer ganz schwachen Säure mit einer starken Base. Sie ist in verdünnten Lösungen hydrolytisch gespalten in freies Resinol und freies Natron



Das Resinol wird gewissermaßen durch freie Lauge in Lösung gehalten; wird die Lauge aber neutralisiert, so fällt das Resinol aus. Will man also alkalifreie oder nur ganz schwach alkalische Lösung zur Anwendung bringen, dann bleibt nichts übrig, als das Resinol in abgeschiedenem fein verteiltem Zustande zu benutzen.

Unsere Prüfungen haben ja gezeigt, daß das mit MgSO₄ gefällte Resinol die stärkste Hemmungswirkung entfaltet. Ich habe daher eine berechnete Bittersalzlösung zur Fällung benutzt, die nach folgender Formel vor sich geht:



Wenn man beide Lösungen im richtigen Verhältnis und in der gehörigen Verdünnung mischt, erhält man eine milchig getrübe Flüssigkeit in der sich fein verteiltes Resinolharz — vermischt mit geringen Mengen Magnesiahydroxyd — in Suspension befindet.

Das Resinol wird hierbei so feinflockig ausgeschieden, daß es auch bei wochenlangem Stehen nicht absetzt und eine ideale Spritzbrühe darstellt. Läßt man Tropfen der Magnesiarexinolbrühe auf Gläschen eintrocknen, so kleben die Resinolfächen so fest an, daß ihre Klebkraft und Auswaschbarkeit den auf anderem Wege erhaltenen Überzügen nicht wesentlich nachsteht. Die Resinolkalkbrühe scheint nach den vorliegenden Versuchen der Auswaschung am längsten Widerstand zu leisten. Dafür ist aber der Wirkungswert der Resinolmagnesiabrühe ein höherer.

23. Zusammenstellung der Resinollösungen und -brühen.

A. Konzentrierte Resinollösungen zur Bereitung der Resinolbrühen.

1. Resinolnatronlösung alkalisch enthält in 3 Ltr. 1 kg Resinol-Harz und 1 Ltr. 10/1 N. Natronlösung.

2. Resinolnatronlösung alkaliarm enthält in 3 Ltr. 1 kg Resinol-Harz und 1 Ltr. 5/1 N. Natronlösung.

B. 1% Resinolbrühen.

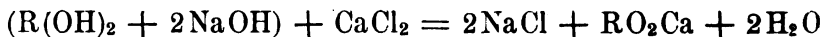
1. 1% Resinolnatronbrühe zu bereiten aus 300 ccm conc. Resinolnatronlösung alkaliarm zu 10 Ltr. Wasser.

2. 1% Resinol-Kalkbrühe. Diese ist vor dem Gebrauch frisch herzustellen aus 2 Lösungen, die getrennt geliefert werden:

Lösung a) Resinolnatronlösung alkalisch; davon 300 ccm zu 5 Ltr. Wasser.

Lösung b) Chlorkalziumlösung, spez. Gew. 1,14 (ca. 18,5 g CaCl_2 in 100 ccm enthalten), davon 300 ccm (= ca. 56 g) zu 5 Ltr. Wasser.

Lösung b) in a) gießen.

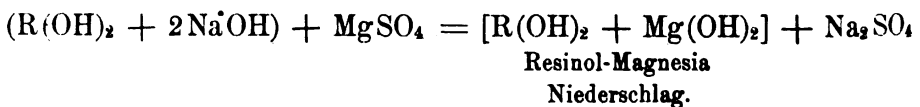


3. 1% Resinol-Magnesiabrühe selbst zu mischen aus 2 Lösungen:

Lösung a) 300 ccm conc. Resinolnatronlösung alkalisch in 5 Ltr. Wasser.

Lösung b) 125 g Bittersalz ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{Aq.}$) in 5 Ltr. Wasser.

Lösung b) unter Rühren in a) gießen.



Die beiden Brühen, deren Anwendung ich also empfehle, sind die Resinolkalkbrühe und die Resinol-Magnesiabrühe. Jede hat ihre besonderen Vorzüge: Die Kalkbrühe hat eine erheblich höhere Adhäsionskraft als andere bekannte Brühen, ihre Dauerhaftigkeit (Abwaschbarkeit und Klebkraft) ist keine geringere, sie bildet auch sichtbare Überzüge. Sie wird also voraussichtlich da einen Fortschritt bedeuten, wo es sich um den Schutz schwer benetzbarer Pflanzen handelt, wie z. B. bei der Bekämpfung der Kiefernscütte.

Die Magnesiabrühe ist dagegen völlig neutral, sie wird sich überall da empfehlen, wo es sich um empfindliche leicht zu schädigende Pflanzenteile handelt, und eine stärkere Wirkung zu wünschen ist.

Ich habe verschiedene Pflanzen, Kartoffeln, Obst, Wein, Coniferen usw. mit den Brühen bespritzt und mich davon überzeugt, daß sie den Pflanzen keinen Schaden zufügen und nach wochenlangen Regenperioden oft noch als bläulich weiß scheinende Überzüge bestehen bleiben.

Ich muß nochmals betonen, meine Urteile verdanke ich ausschließlich den Laboratoriumsversuchen. Die Herren vom Pflanzenschutz möchte ich bitten, die weitere Prüfung und Bewertung in der Praxis zu übernehmen; (hier kann die Brühe nur als Mittel gegen den Eichenmehltau geprüft werden. Solche Versuche sind im Gange.) In der hier mitgeteilten Arbeit habe ich vor allem das Ziel verfolgt, ähnlich wie beim Schwammschutz eine vergleichende Bewertung der Pflanzenschutzmittel im Laboratorium zu ermöglichen und Methoden hierfür auszuarbeiten. Die ausführliche Arbeit über diese vergleichenden Prüfungen, von der ich hier nur einzelne Auszüge mitgeteilt habe, soll demnächst veröffentlicht werden.