

RIJKSLANDBOUWPROEFSTATION TE MAASTRICHT.

Californische pap,

DOOR

Dr. T. S. HOFMAN.

Onder Californische pap verstaat men in het dagelijksch leven een roodbruine vloeistof, welke verkregen wordt door koken van kalk met zwavel en water en die gebruikt wordt als middel tot bestrijding van plantenziekten.

De naam „Californische pap” werd aan deze stof gegeven omdat deze pap reeds sedert betrekkelijk langen tijd met goede resultaten, vooral in Californië, aangewend werd als bestrijdingsmiddel tegen de San José schildluis en tegen de perengalmijt. ¹⁾

Met dit middel ter bestrijding van verschillende ziekten der fruitboomen worden thans ook in ons land proeven genomen.

Volgens mededeeling van het Phytopathologisch Instituut te Wageningen geschiedt daar de bereiding van de Californische pap als volgt:

34 L. water wordt in een pot gegoten en op een stok de hoogte van het water aangestreept. IJzeren potten zijn hierbij zeer goed te gebruiken. De pot wordt verhit. Daarna wordt 5 K.G. bloem van zwavel in een emmer of kuip met ruim 3 L. water aangeroerd en dan 3 K.G. ongebluschte kalk er bij gevoegd en geroerd. Af en toe wordt een liter water toegevoegd om de massa breiachtig te houden.

Nadat langzamerhand de warmteontwikkeling is afgelopen en de brei donkergeel begint te worden, wordt de heete zwavelkalkbrei in het kokende water geworpen.

De pap wordt gedurende drie kwartier onder voortdurend roeren gekookt en door bijvoeging van kleine hoeveelheden water de vloeistofoppervlakte op niveau gehouden.

Men houdt dus 34 L. en heeft ten slotte een roodbruine vloeistof, waaruit zich slechts weinig bezinksel afzet. Als de pap goed bereid is bedraagt de dichtheid van de afgekoelde vloeistof 20° Beaumé.

Zij bestaat hoofdzakelijk uit kalkpolysulfiden en kalkthiosulfaat.

Bij de scheikundige omzetting van bijtende kalk en zwavel door

¹⁾ Zwavelkalk of Californische pap door A. van LUYK. Vlugblad Februari 1912 van het Phytopathologisch Laboratorium „Willie Commelin Scholten” Amsterdam.

HOLLRUNG, Handbuch der chemischen Mittel gegen Pflanzenkrankheiten, S. 54.

Dr. H. M. QUANJER, Tijdschrift over plantenziekten, 18e jaargang, Af. 1—3.

20095275

koken met water verbinden zich 168 gewichtsdeelen kalkoxyde met 384 gewichtsdeelen zwavel. ¹⁾

Een deel van het gevormde kalkthiosulfaat wordt door het aanhoudend koken in kalksulfiet en zwavel gesplitst. Het kalksulfiet wordt aan de lucht gedeeltelijk tot kalksulfaat geoxydeerd. Is de kalk sterk ijzerhoudend, dan wordt de vloeistof door gesuspendeerd zwavelijzer groen gekleurd. ¹⁾

Door het Phytopathologisch Instituut te Wageningen werd aan dit proefstation een monster Californische pap gestuurd van abnormale samenstelling. Deze pap was bereid volgens het boven aangehaalde voorschrift en in blikken bussen overgeheveld, waarin vroeger Californische pap uit den handel was opbewaard.

Op den bodem had zich tot een aanmerkelijke dikte een groen dik neerslag (dikke groene vloeistof) verzameld.

Het onderzoek van dit monster mocht ongetwijfeld van belang geacht worden voor de bereiding en toepassing van Californische pap, waarom getracht werd de oorzaak van deze verandering en de scheikundige werkingen, welke hier in het spel waren, te ontdekken.

Het onderzoek van het neerslag toonde aan, dat dit bestond uit geelbruine langwerpige kristalnaalden ²⁾, welke verdeeld waren tusschen een groen gekleurd, volumineus, neerslag.

De kristallen konden door slibben met alcohol van het neerslag gescheiden worden.

Uit het filtraat van het groene neerslag of uit heldere Californische pap kon door inleiden van koolzuurvrije lucht en eenige uren staan een nieuwe hoeveelheid kristallen verkregen worden.

Tengevolge van oxydatie door de zuurstof van de lucht wordt dus de Californische pap bij gewone temperatuur niet troebel; er scheiden zich wel, na eenige uren staan, kristallen af.

Uit het kwalitatief en quantitatief onderzoek bleek, dat deze kristallen bevatten: kalk, sulfiden, thiosulfaten, kleine hoeveelheden koolzuur en veel kristalwater.

Het gehalte aan kalkoxyde bedroeg 37,7 pct., het totaal zwavelgehalte 18,6 pct. De zwavel was voor een klein deel als sulfide aanwezig, voor een groot deel als thiosulfaat.

In het groene neerslag werden de volgende bestanddeelen gevonden: koolzure kalk, kalkoxyde, zwavelijzer, kalksulfaat en zwavel.

In het filtraat werden aangetoond: kalk, polysulfide, zwavel, thiosulfaat en weinig natrium.

Verder werd gevonden, dat door toevoegen van natronloog aan Californische pap een geel neerslag ontstond, dat bij verdunning met water geheel oploste.

¹⁾ SCHMIDT, Pharmac. Chemie, I Band; IV Auflage, S. 688; S. 176; S. 175.

²⁾ Over beperking van kristalvorming in geconcentreerde pap door vermijding van gebruik van overmaat aan kalk en door afsluiting van de lucht vergelijke men Bulletin 92, State College, Centre County, Pennsylvania July 1909.

Voorts, dat door toevoeging van met sodaoplossing gepraecipiteerd ijzersulfaat en sodaoplossing, aan Californische pap, een volumineus groen praecipitaat ontstond, van uitzicht overeenkomend met het in het monster aanwezige volumineuse groene neerslag.

Werd een oplossing van kalkthiosulfaat met ijzersulfaat vermengd en een weinig mengsel van een polysulfide- en natriumcarbonaat-oplossing toegevoegd, dan ontstond ook een volumineus groen praecipitaat.

Door inleiden van koolzuurgas in Californische pap ontstond troebeling en afscheiding van zwavel. ¹⁾

Werd gewone koolzuurhoudende lucht in Californische pap geleid, dan ontstond eveneens troebeling en afscheiding van zwavel.

Dit onderzoek geeft geen aanleiding tot het opstellen van een formule voor de samenstelling van de bovengenoemde kristallen.

Omtrent soortgelijke kristallen, welke in een monster Californische pap ontstonden, wordt ook melding gemaakt door het proefstation Geneva in New-York ²⁾.

In de daar onderzochte kristallen was de verhouding van kalk tot zwavel als 1 : 3,31 en werd daarom verklaard, dat deze bijna geheel bestonden uit kalktetrasulfide en voor een klein deel uit kalkpentasulfide.

Volgens DAMMER ³⁾ is echter kalktetrasulfide een amorphe massa en niet gekristalliseerd te verkrijgen, evenmin als kalkpentasulfide.

De door ons onderzochte kristallen herinneren aan de HERSCHEL'S- en BUCHNER'S-kristallen ²⁾. Ze bevatten echter, zooals reeds op bladz. 73 vermeld werd, thiosulfaat.

Als oorzaak van het ontstaan van een groen vlokkelig neerslag, zooals in de abnormale pap aanwezig was, mag de gelijktijdige aanwezigheid van opgeloste ijzerverbindingen en geringe hoeveelheden opgeloste koolzure zouten aangenomen worden.

Men zorgde daarom vooral, dat geen soda, potasch of ammoniumcarbonaat met Californische pap in aanraking komt.

De voornaamste punten welke bij de bereiding en opbewaring van de Californische pap in aanmerking komen zijn:

1. Volgens de scheikundige omzetting, genoemd op bladz. 73, moet bij de bereiding van de pap genomen worden op 5 deelen zwavel, 2,2 deelen kalkoxyde.
2. Practische proeven, vermeld in het op deze bladz. genoemde bulletin, bevestigen dit.
3. Fijne verdeeling van de zwavel en de kalk en roeren tijdens het koken zijn noodig voor bevordering van de scheikundige omzetting.

¹⁾ Over proefnemingen in de praktijk met door koolzuur gepraecipiteerde Californische pap vergelijkte men: Bulletin 288. Cornell University, Ithaca, N.-Y. p. 122.

²⁾ Bulletin n^o. 329. New-York Agricultural Experiment Station Geneva, N.-Y.

³⁾ Handbuch der anorg. chemie von Dr. O. DAMMER, II Band, 2 Theil S. 311, S. 312.

4. Het bezinksel, dat gewoonlijk in Californische pap wordt aangetroffen, bestaat uit overmaat van kalk of van zwavel, onzuiverheden van de gebruikte stoffen ¹⁾ en omzettingsproducten van de reeds gevormde pap.
5. Inwerking van koolzuur op Californische pap moet vermeden worden, omdat door koolzuur een gedeelte van het werkzame bestanddeel, zwavel, uit de pap wordt neergeslagen.
6. Door langdurig koken, door concentreeren en door inwerking van de lucht, wordt de pap gedeeltelijk ontleed.
7. Het ontstaan van een groen vlokkelig neerslag in de heldere Californische pap, welke van het bezinksel is afgegoten, kan veroorzaakt worden, bij aanwezigheid van ijzerverbindingen, door verontreiniging met geringe hoeveelheden van oplosbare carbonaten als: soda, potasch, ammoniumcarbonaat.
8. Het bezinksel, dat zich gewoonlijk in Californische pap bevindt, kan groen gekleurd zijn door de aanwezigheid van ijzerverbindingen.
9. De bewaring van de heldere Californische pap geschiedt het beste in geheel gevulde flesschen of bussen, welke goed gesloten zijn, of in flesschen of bussen onder een laagje petroleum.
10. Bij de bereiding van Californische pap is het gebruik van zuivere kalkoxyde, welke zooveel mogelijk vrij is van koolzure kalk, aan te raden.
11. Oplosbare carbonaten als: soda, potasch, ammoniumcarbonaat mogen niet met Californische pap in aanraking komen.

Die Kalifornische Brühe.

(Kurze Zusammenfassung obiger Ausführungen).

Die Schwefelkalkbrühe erhalten durch Kochen von Kalk, Schwefel und Wasser hat als Insecticid und als Fungicid eine weite Verbreitung gefunden in Kalifornien und erhielt daher die Bezeichnung „Kalifornische Brühe“. ²⁾

Da der practische Wert des vorbeschriebenen Mittels vom phytopathologischen Institute zu Wageningen nachgespürt wird und es sich zeigte, dass in einem Muster, nach Vorschrift bereitet, ein abnormer Niederschlag entstanden war, wurde dieses Muster an die Versuchstation Maastricht eingesandt. Die Vorschrift zur Herstellung der Brühe lautete :

¹⁾ Magnesiumoxyde resp. carbonaat, kalkcarbonaat, ijzer-aluminiumverbindingen enz. Men vergelijkte Bulletin 99, State College Centre County, Pennsylvania en Bulletin 329 genoemd op blad. 74 p. 410.

²⁾ HOLLRUNG, Handbuch der chemischen Mittel gegen Pflanzenkrankheiten. S. 54. Zwavelkalk of Californische-pap door A. v. LUYK. Vlugblad Februari 1912 van het Phytopathologisch Laboratorium „Willy Commelin Scholten“ Amsterdam.

34 L. Wasser wird in einem eisernen Topfe zum Kochen erhitzt. 5 K.G. Schwefelblüte werden in einem Eimer oder in einer Kufe mit 3 L. Wasser umgerührt und allmählig 3 K.G. ungelöschter Kalk zugeschüttet, während des Rührens.

Nach und nach wird ein L. Wasser beigefügt, damit die Masse breiig wird.

Die dunkelgelbe Menge wird zu dem kochenden Wasser in den eisernen Topf geschüttet und die Brühe drei Viertelstunde gekocht, unter fortwährendem Rühren.

Das verdampfende Wasser wird ersetzt.

Die Dichte der abgekühlten Flüssigkeit soll 20° Beaumé betragen.

Die obenstehende klare rothbraune Brühe wurde abgehebelt und in Büchsen, unter einer Schicht von Petroleum, aufgehoben. In der aufgehobenen Brühe war ein volumineuser, grüner Niederschlag entstanden.

Die Untersuchung zeigte, dass der Niederschlag bestand aus gelbbraunen prismatischen Kristallnadeln, welche zwischen einem volumineusen grünen Niederschlage verteilt waren.

Durch Schlämmen mit Alcohol konnten die Kristalle von dem Niederschlage getrennt werden.

In dem grünen Niederschlage wurden gefunden: kohlensaurer Kalk, Kalk, Schwefeleisen, Gips und Schwefel.

In dem Filtrate: Kalk, Polysulfide, Schwefel, Thiosulfat und etwas Natron.

In den Kristallen: Kalk, Sulfide, Thiosulfate, wenig Kohlensäure und viel Kristallwasser.

Der Totalgehalt an Kalk in den Kristallen betrug 37,7 pct, der Schwefelgehalt 18,6 pct. Der Gehalt an Sulfide war gering, der Thiosulfatgehalt bedeutend.

Die Kristalle lösten sich langsam in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur. Es entstand eine gelbliche Lösung, worin eine geringe Menge Calciumhydroxyd und Calciumcarbonat als flockiger Bestandteil herumschwamm.

Ueber Kristalle aus Kalifornischer Brühe wird auch berichtet durch VAN SLIJKE, BOSWORTH und HEDGES. ¹⁾ Nach diesen Autoren bestanden die Kristalle zum größeren Teil aus Tetracalciumsulfide und für einen geringeren Teil aus Pentacalciumsulfide.

Nach DAMMER ²⁾ sind diese Verbindungen jedoch nicht krystallisirt zu erhalten.

Die Kristalle zeigten Uebereinkunft mit den von HERSHELL und BUCHNER erhaltenen Kristallen ³⁾, jedoch enthielten sie Thiosulfat.

Durch einige Versuche, welche in Kalifornischer Brühe ausgeführt wurden, wurde constatirt, dass mit Kohlensäure eine Trübung, aus

¹⁾ Bulletin No. 329 der New-York agricultural Experiment Station Geneva N.-Y.

²⁾ Handbuch der anorg. Chemie von Dr. O. DAMMER IIe Band, 2a Teil S 311, S 312.

Calciumcarbonat und Schwefel bestehend, entstand. Weiter, dass durch Eisensulfat und Soda ein grünes volumineuses Praecipitat verursacht wurde.

Man treffe deshalb Fürsorge, dass die Kalifornische Brühe nicht mit Soda, Pottasche oder Ammoniumcarbonat in Berührung kommt.

Bei der Bereitung und Aufhebung wolle man folgendes berücksichtigen:

1. Nach der chemischen Gleichung, erwähnt auf Seite 73 ¹⁾, sollen bei der Bereitung von Kalifornischer Brühe gebraucht werden auf 5 Teile Schwefel, 2,2 Teile Kalkoxyde.
2. Practische Versuche, vermeldet in dem auf Seite 76 genannten Bulletin, bestätigen dieses.
3. Feine Verteilung des Schwefels und des Kalkes und Rühren während des Kochens sind nötig zur Beförderung der chemischen Umsetzung.
4. Der Bodensatz, der gewöhnlich in Kalifornischer Brühe gefunden wird, besteht aus Uebermass von Kalk oder von Schwefel, Unsauberkeiten der verwendeten Substanzen oder aus den Umsetzungsprodukten der schon gebildeten Pappe.
5. Einwirkung von Kohlensäure auf Kalifornische Brühe soll vermieden werden, weil von Kohlensäure das wirksame Bestandteil Schwefel teilweise aus der Pappe gefällt wird.
6. Durch lang dauerndes Kochen, durch Concentrieren und durch Einwirkung der Luft wird die Pappe teilweise zersetzt.
7. Das Entstehen eines grünen flockigen Niederschlages in der klaren Kalifornischen Brühe, die von dem Bodensatze abgossen wurde, kann verursacht werden von Eisenverbindungen und kleinen Mengen von löslichen Carbonaten wie Soda, Pottasche, Ammoniumcarbonat.
8. Der Bodensatz, der sich gewöhnlich in der Brühe vorfindet, kann grün gefärbt sein von Eisenverbindungen.
9. Die Kalifornische Brühe wird am besten in ganz gefüllten Flaschen oder Büchsen, welche gut verstopft sind, oder unter einer Schicht von Petroleum, aufgehoben.
10. Der Gebrauch von reinem Kalkoxyde, welcher möglichst wenig Calciumcarbonat enthält, ist zu empfehlen.
11. Lösliche kohlen saure Salze, wie Soda, Pottasche, Ammoniumcarbonat dürfen nicht mit Kalifornischer Brühe in Berührung kommen.