

PROEFSTATION VOOR DE GROENTEN- EN FRUITTEELT ONDER GLAS,
TE NAALDWIJK.

cb

Bibliotheek
Proefstation
Naaldwijk

$\frac{A}{3}$

A

33

Bestrijding van meeldauw met imitaties van shirlan, 1935.

door:

ir. J. H. Andrae.

Naaldwijk, 1936.

22.30183

a
3
A33

30101+3520:53

BESTRIJDING VAN MEELDAUW MET IMITATIES VAN SHIRLAN 1935.

door Ir. J. H. Andrae.

PROEFSTATION

VOOR DE
GROENTEN en FRUITTEELT onder GLAS
NAALDWIJK

A. Onderzoek van Shirlan.

Agral I: Daar uit de gegevens uit de brochures over Shirlan met eenige waarschijnlijkheid viel op te maken, dat Shirlan, welke zonder uitvloeier is te gebruiken, de uitvloeier Agral bevat, werd begonnen met een onderzoek van het preparaat Agral I.

Spoedig kwam bij dit onderzoek vast te staan dat Agral bijzonder gecompliceerde zwavelverbindingen bevatte, waarvan een volledige identificatie zeer moeilijk zou zijn. Patent-beschrijvingen van de I. C. I. maken waarschijnlijk, dat het product bestaat uit Na-zouten van met formaldehyde gecondenseerde naphthalinesulfonzuren.

Shirlan: Thans werd overgegaan tot onderzoek van Shirlan zelf. Extractie met aether gelukte niet, doordat zich daarmee een eigenaardige taai substantie vormde. Wel gelukte de extractie met aether na vermengen van de Shirlan met veel zand.

Nog beter resultaten gaf extractie met alcohol. Werd Shirlan daarmee in een mortier gewreven, dan scheidden zich oliedruppeltjes af en een grijsachtige vaste stof. De alcoholische oplossing werd ingedampt, waarbij zich behalve nog eenige olie een kristallijne massa afzette.

Salicyl-
anilide

Deze vaste stof bleek slecht oplosbaar in petroleum-aether en daarmee dus van de olie gescheiden. Na drogen werden smeltpunt bepaald en mengsmeltpunt met salicylanilide. Deze smeltpunten bleken resp. 133° - 134° en 135° . Daarmee is dus aangetoond, dat deze massa bestaat uit salicylanilide. Nader werd deze stof aangetoond door de reactie met $FeCl_3$ (violette kleur).

parafine-
olie

De afgescheiden olie bleek een zeer hoog kookpunt te bezitten, bleek onverzeepbaar en later in s. g. en brekingsindex overeen te komen met parafine-olie.

De vaste stof, afgescheiden bij de alcoholische extractie was een in hoeveelheid zeer onbelangrijk bestanddeel. Aanvankelijk werd vermoed, dat dit de Agral zou zijn. De zwavelreactie vertoonde deze stof echter niet: het bleek geen agral te zijn, maar een stof, bevattende

koolstof, waterstof, waarschijnlijk zuurstof en asch. Daar de stof onoplosbaar was in water en in alle geprobeerde organische oplosmiddelen, bovendien onoplosbaar in zuren en basen werd de analyse van dit bestanddeel een puzzle.

Een uitvloeier zal deze stof niet zijn, want uitvloeiers moeten oplosbaar zijn in water. Waarschijnlijk is de stof van colloidaal karakter, bevordert mogelijke stabiliteit van emulsies ("Schutz Kolloid"). Door het geringe gehalte van Shirlan aan dit bestanddeel, vermoeden we, dat het wel niet van groot belang zou zijn. Om de stabiliteit van de emulsie te verhoogen dient de parafine-olie. De stabiliseerende werking daarvan vindt men o. a. vermeld in patenten der I. G. (D. R. P. 494462 Centr. bl. 1930 II blz. 1430). Shirlan bevat bovendien een flinke portie water.

Quantitatief onderzoek. Quantitatieve analyse langs preparatieve weg gaf moeilijkheden. Met NaOH was de scheiding van salicylanilide en olie door voortdurende emulsie-vorming langdurig en vervelend.

Wij hebben daarom salicylanilide bepaald door deze stof met NaOH te ontleden en terug te titreeren. Met een overmaat alcoholische kali werd een kwantum Shirlan 3 uur gekookt (wat genoeg bleek) waarna werd teruggetitreerd met phenolphthaleïne als indicator. Door de olië-afscheiding is de titratie niet geheel scherp, maar voor ons doel voldoende. Andere indicatoren bleken niet bruikbaar.

Gevonden werd 7,5 à 8,5 % salicylanilide.

De bij extractie met alcohol en door verdere scheidingen verkregen parafine-olie bedroeg $\pm 60\%$ van de Shirlan.

Het onbekend colloïd woog $\pm 2\%$ van het Shirlan gewicht.

B. Bereiding van Shirlan.

Volgens de patenten der I. C. I. heeft deze bereiding plaats door middel van Colloïdmolens; de bestanddeelen worden gemengd en door de molens tot een emulsie geklopt, waarbij tevens de afmetingen van de deeltjes van het salicylanilid zouden komen op $\pm 1 \mu$.

Een dergelijke mededeeling komt voor in het Fransche

patent 715032 en het Engelsche patent 323579, hoewel daar een mengsel wordt vermeld van andere samenstelling dan boven beschreven.

C. Onze pogingen tot bereiding van een emulsie zonder colloïd-molens:

Voorhands leek het niet wenschelijk zelf colloïd-molens aan te schaffen, omdat het slagen van onze pogingen nog niet zeker was en deze apparaten vrij kostbaar zijn.

Getracht zou dus worden emulsies te bereiden langs andere weg.

Wij probeeren suspensies van salicylanilide te verkrijgen door deze stof op te lossen in alcohol en de alcoholische oplossing uit te gieten in water. Daarbij kristalliseert dan salicylanilid uit. In het algemeen kan men de grootte van de gevormde kristallen door toevoeging van andere stoffen beïnvloeden. De grootte van de kristalletjes werd microscopisch gemeten met behulp van objectief en oculair-micrometer en had het gemakkelijkst plaats in een donker gezichtsveld, in gepolariseerd licht.

Na eenige pogingen tot het bereiden van houdbare suspensies, werd het eerste succes verkregen met een mengsel, als volgt bereid:

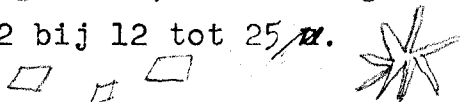
Proef 4. 40 cc $2\frac{1}{2}$ % alcoholische opl. van salicylanilid werden geschud met 6 cc parafine-olie en daarna onder schudden uitgegoten in 120 cc 10 % zeepoplossing. Nadat de emulsie tot stand was gekomen werd 100 cc gedestilleerd water toegevoegd (zonder deze verdunning en met 80 cc 10 % zeep trad na 1 dag uitvloeking op). Deze tamelijk houdbare suspensie werd verdund met leidingwater tot een volume van 2,5 liter. Deze oplossing gaf op een blad met meeldauw in een petrischaal, goed resultaat.

Proef 5. Dezelfde emulsie zonder parafine-olie bleek niet houdbaar.

Daarna werden een paar pogingen gedaan met behulp van Agral 1.

Proef 6. 5 cc $2\frac{1}{2}$ % alcoholische salicylanilid opl. met 5 cc 10 % Agral, aangevuld met 100 cc water gaf na 1 dag kristallisatie van salicylanilide en bezinken.


Proef 7. 5 cc $2\frac{1}{2}$ % alcohol. sal. anil. opl. gaf met 20 cc 10 % agral opl. en verdunning met 50 cc water een heldere oplossing; nadat nog 25 cc water werden toegevoegd, trad troebeling op. De volgende dag bleken zich kristallen te hebben gevormd, ruitvormig en in rozetten van afmetingen: 2 bij 12 tot 25 μ .



Olie bleek moeilijk te dispergeeren in de agral-oplossing, bovendien is de agral niet zoo goedkoop, redenen waarom men zich weer op zeepoplossingen concentreerde.

Proef 8. Als proef 4; echter zonder olie; bij toevoegen van het gedestilleerd water (100 cc) trad eenige troebeling op. Nog 100 cc water werden toegevoegd.

Proef 9. Als proef 4 (met olie) 200 cc gedestilleerd water inplaats van 100.

Beide suspensies vertoonden kristalletjes, tonwormig  afmetingen 25 x 14 μ . Laatstgenoemde suspensie bevatte bovendien oliedruppeltjes van 1 μ tot 20 μ doorsnede, afmetingen in overeenstemming met die van oliedruppeltjes in echte Shirlan.

De afmetingen der salicylanilid-kristallen in deze suspensies zijn nog veel te groot, in elk geval veel groter dan bij de echte Shirlan.

Pogingen werden ondernomen om door gelatine-toevoeging tot kleinere kristalletjes te komen.

Proef 10
e. v. Bij 10 cc $2\frac{1}{2}$ % alcohol. salicylanilide + 15 cc 20 % zeepopl. werd 15 cc $2\frac{1}{2}$ % gelatine toegevoegd; in een andere proef 15 cc 0,25 % gelatine; verschillende verdunningen werden geprobeerd. Het resultaat was echter minder goed dan bij overeenkomstige suspensies, bereid zonder gelatine (met evenveel water).

Proef 16. $7\frac{1}{2}$ cc 20 % zeep + $7\frac{1}{2}$ cc water, gemengd met 5 cc $2\frac{1}{2}$ alcohol. salicylanilide en daarna verdund met 25 cc water gaf pas na eenige dagen kristallen te zien en wel van 5 x 5 μ en kleiner. Dit is dus een suspensie, geheel overeenkomend met die in proef 8. De kristalletjes kwamen echter langzamer en bleven kleiner (5 - 8 μ).

Proeven
16-19. Vermindering van zeep maakte de kristallen groter, evenals vermindering van het toegevoegde water.

Proef 20. 20 cc $2\frac{1}{2}$ % alcohol. opl. van sal. anil. + 30 cc. 20 % zeep + 30 cc water + 4 cc parafine-olie werden samen tot een emulsie gemaakt; 50 cc water werd toegevoegd en daarna 50 cc $2\frac{1}{2}$ % gelatine opl. Hierbij is dus, behalve gelatine nog extra parafine-olie aanwezig. Deze suspensie vertoonde onverdund, na 6 dagen, olie afscheiding, geen kristallen; verdund 1 : 10 ook geen olieafschieding. ~~Bovenstaande hoeveelheid van deze suspensie werd,~~ Bovenstaande hoeveelheid van deze suspensie werd, versch bereid, verdund tot 1,65 l. en verspoten op eenige planten in de proefkas met goed resultaat. De concentr. salicylanilide was hier ± als bij Shir-lan.

Proef 21. Suspensie volkomen gelijk aan de vorige, maar zonder olie. Onverdund vertoont deze suspensie na een dag kristallen van 20 x 8 μ . Verdund 1 : 10 was de emulsie na 3 dagen nog niet merkbaar veranderd. Uit de proeven 20 en 21 blijkt dus wel, dat de emulsies met parafine-olie bestendiger zijn. In niet te geconcentreerde zeepoplossing werkt gelatine ook goed. Blijkbaar was in de proeven 10 e. v. de hoeveelheid water te gering bij de aanvankelijke menging van zeep-emulsie en gelatine.

Proef 22. Spiritus inplaats van alcohol! 15 g. salicylanilide in 500 cc. spiritus uit de handel, bij een opl. van 190 g. zeep in 660 cc. water. Daarbij $37\frac{1}{2}$ g. gelatine, opgelost in 500 cc water; het totaal aangevuld tot 50 l. Deze suspensie bleek ook na 7 weken practisch onveranderd. Een zeer kleine hoeveelheid kristallen was door centrifugeeren af te scheiden.

D. Proeven op grooter schaal. Proeven op planten I.

Thans was de tijd rijp voor bereiding en proeven op grooterschaal.

Het bleek direct dat parafine-olie in grootere hoeveelheden niet zoo gemakkelijk in zeep-oplossingen was te emulgeeren, als dit het geval was op laboratorium-schaal. Roerwerk en verwarming bleken voor het emulgreeren van de parafine-olie onontbeerlijk. Voorloopig trachtten wij daarom, klaar te komen met

emulsies, bevattende gelatine en zonder olie.

Bij verdunningen met slootwater, dat een groote hardheid bezat, bleek, dat uitgevlokte calcium- en magnesiumzouten van de vetzuren, de kristallisatie van salicylanilid dermate bevorderen, dat wij onze toevlucht moesten nemen tot verdunningen met leidingwater. In dit minder harde water blijven de Ca en Mg-zouten, mits voldoende zeep over is, zelf gesuspendeerd in de zeepoplossing, waardoor zij niet zoo erg storen.

Proef 33. 200 cc spiritus, waarin opgelost 7 g. salicylanilide en 400 cc. van een zeepoplossing (2 kg. zeep opgelost in 10 l. water) werden gemengd; daarbij werd toegevoegd 3,2 l. gelatine oplossing (150 g. op 40 l. water) en het mengsel werd aangevuld tot 20 l.

Van Shirlan wordt gebruikt 400 g. op 100 l. water (maximaal 400 gr). Dit is dus 32 g. salicylanilid op 100 l. water = $6\frac{1}{2}$ g. op 20 l.

De verhouding zeep : spiritus is als in proef 21. In de verdunning wordt de zeeconcentratie = 71 g. op 20 l., d. i. 3,6 o/oo, de gelatineconcentratie : 12 g. op 20 l. d. i. 0,6 o/oo

Proef 34. Eenzelfde mengsel werd gemaakt, zonder gelatine. De versche mengsels 33 en 34 werden verspoten op groepen van 3 planten in het kleine warenhuis. Uit proeven 33 en 34 zou dus blijken, of gelatine van essentieel belang zou zijn.

Men^ezijds zou de gelatine van belang kunnen zijn, vanwege haar invloed op de kristal grootte, anderzijds, omdat aan gelatine het vermogen wordt toegeschreven, een oplossing beter op planten te laten hechten. (Vogt. Die chemische Pflanzenschutzmittel bld. 51 en 52).

Het resultaat van de proeven 33 en 34 was niet gunstig. In beide gevallen groeide na eenige dagen veel meeldauw om de plekken, waar aanvankelijk meeldauw scheen verdroogd.

Proef 35 en 36. Dezelfde proeven werden herhaald, echter met regenwater inplaats van leidingwater. Mogelijk zou de afwezigheid van Ca en Mg-zouten van vetzuren gunstige invloed hebben. Ook deze bespuiting had echter dubieus resultaat. De proef met gelatine leek wel iets beter.

Proef 37 e. v. Intusschen hebben wij eenige pogingen gedaan om emulsies te bereiden met behulp van de emulgator "Westland". Deze stof bestaat uit plantenaafval, die bij verwarming met water een homogene brei geeft, waarin de emulgator een concentratie kan hebben max. 5 - 10 %.

Hiermee bereide emulsies van alcoholische salicylanilide gaven echter bij verdunning met water volledige uitkristallatie van het anilide.

Thans schenen dus zeepoplossingen als emulgatoren de eenige weg tot succes. De combinaties met gelatine hadden het succes niet verzekerd.

Wij hebben daarom de zeepconcentratie verhoogd tot 124 g. op 10 l. spuitvloeistof (Door meer zeep zou de "Benetzungsfähigkeit", het uitvloeien tusschen de meeldauwdraden worden bevorderd). De gelatine werd toegevoegd in een concentratie 1 o/oo

Van olie was nog wel wat te verwachten: wij deden dus naast elkaar proeven met een zonder parafineolie. In verband met het moeilijk emulgeeren van olie met spiritus werden de proeven bereid met 96 % alcohol.

Proef 45. 350 cc zeepoplossing, bevattende 124 g. zeep, werd onder verwarming, gemengd met 32 cc parafineolie en 80 cc 96 % alcohol, waarin 4 g. salicylanilide opgelost. De emulsie werd met 4 l. leidingwater verdund. Daarna werd een oplossing van 10 g. gelatine in 0,5 l. water toegevoegd, waarna tot 10 l. met leidingwater werd aangevuld.

Proef 46. Dito, zonder olie.

De salicylanilid-concentratie bij deze proeven was overeenkomstig met een Shirlan bespuiting van 400 g. Shirlan per 100 l. water.

Echte Shirlan werd gelijktijdig met onze mengsels

gespoten op contrôle planten.

Twee bespuitingen werden uitgevoerd, met 7 dagen tusschenruimte. Na de 2e bespuiting bleven de planten nog 1 week in observatie.

De resultaten van de preparaten 45 en 46 waren hoopvol; Shirlan werkte iets beter. Tenslotte echter bleken onze preparaten gele randjes aan de blaren te veroorzaken. (na ± 14 dagen).

De emulsies werden 5 dagen na de bereiding microscopisch onderzocht. 45 vertoonden vlokken, gering in aantal, bevattende conglomeraten ^{van salicylanilidkristallen; de conglome} hadden afmetingen van 25 tot ~~75~~ ⁷⁵ μ . In 46 werden geen vlokken gevonden, doch slechts eenige naaldjes, lang 12 μ , dikte \ll 1 μ . Olie en gelatine samen scheen dus de houdbaarheid van de emulsies slecht te beïnvloeden.

Proeven
47 en 48.

Om nauwkeurig de plaatselijke invloed van bespuitingen na te gaan, en dus een precies idee te krijgen, van de mate, waarin de meeldauw terugkomt op plekken, waar de behandeling succesvol scheen, werden blaren gemerkt en in teekening gebracht. Latere meeldauwgroei kon dan met deze teekeningen worden vergeleken. De vloeistoffen 45 en 46 werden, (3 dagen oud, maar versch op het oog) voor deze proeven gebruikt. Weer werd een contrôle proef, met Shirlan ernaast verricht. Een onbespoten groep was ook aanwezig.

Het bleek, dat zelden de meeldauw op de oude plekken terugkomt; echter ontstaat dikwijls nagroei erom heen. Na 9 dagen werd opnieuw gespoten; vlak voor de 2e bespuiting was er tamelijk wat meeldauw, ook bij echte Shirlan. Hoewel de 2e bespuiting later viel dan bij proeven 45 en 46, trad een week na de 2e bespuiting toch weer het verschijnsel van gele randen op.

Tenslotte was de totaalindruk: onze mengsels vertoonden onderling geen duidelijk verschil in werking. Echte Shirlan werkt tenslotte nog iets beter op de meeldauw.

Proeven 49,
50 en 51.

Vervolgens werden proeven genomen, waarbij van dag tot dag, aan de plant en aan uitgelegde blaren de meeldauw werd vergeleken.

1 week lang werden steeds elke dag nieuwe planten bespoten en verder opdezelfde wijze vergeleken, zoodat men aan

aan het eind van de week een indruk kon krijgen van de toestand 1, 2, 3, 4, 5 en 6 dagen na de bespuiting. Gewerkt werd met oplossingen, samengesteld als in de proeven 45 en 46. De zeeconcentratie werd nog iets verhoogd en gebracht op 178 g. op 10 l. (Deze verhooging zou het uitvloeien van de spuitvloeistof tusschen de meeldauwdraden bevorderen en tevens de Ca- en Mg. vetzuur verbindingen fijner verdeeld houden).

49 = 500 cc. zeepoplossing bevattend 178 g. zeep, 4 g. salicylanilide opgelost in 80 cc. alcohol, verder met 10 g. gelatine aangemengd als bij proef 45.

50 = dito met 32 cc parafine-olie.

51 = 50, maar zonder gelatine.

Tevens zou blijken welke van de twee, gelatine of parafine-olie, die bij elkaar de houdbaarheid slechter maakten, het best zou kunnen worden gemist. Een contrôle-groep werd niet bespoten; een andere bespoten met Shirlan.

Voor de 5e bespuiting werden de oplossingen ververscht. De observatie werd voortgezet tot 10 dagen na de laatste bespuiting.

Over het algemeen vertoonden 49, 50 en 51 geen geprononceerde verschillen. Shirlan werkte iets beter dan onze oplossingen. Hoewel de planten 1 keer bespoten werden, trad toch na ± 14 dagen het geel worden op.

Proef 52.

Wij meenden aanvankelijk dat de zeep, eventueel de alkaliteit daarvan, de oorzaak zou wezen van de gele kleur. Echter bleek uit een bespuiting met zeepoplossing (concentratie als bij proef 49 - 51) na 1 week herhaald, dat dit niet het geval was. Deze proef werd gelijktijdig verricht met 49, 50 en 51. Een gele kleur trad op. De zeep is dus als zoodanig niet aansprakelijk te stellen voor de gele kleur.

E. Pogingen tot concentratie van de suspensies.

Een bezwaar van de tot nu toe bereide emulsies was, afgezien van andere onvolmaaktheden, de geringe concentratie salicylanilid, welke niet kon worden overschreden, zonder dat de houdbaarheid verminderde. Nemen we als voorbeeld de suspensie als in proef 20.

$\frac{1}{2}$ g. salicylanilid bevindt zich daarbij in 184 cc vloeistof. Een hoeveelheid Shirlan die een $\frac{1}{2}$ gr. salicylanilid bevat, bedraagt \pm 6 g. of 7 cc. Dit groote verschil in concentratie aan salicylanilid bij Shirlan en bij onze imitatie, zou door hooge transportkosten het voordeel van onze imitatie tot illusie maken.

Gezocht moest dus worden naar een mengsel, dat salicylanilid in hoogere concentratie, maar tevens houdbaar fijn redispenseerd en verder ook een uitvloeier enz. zou bevatten. Een verdere voorwaarde, waaraan het mengsel zou moeten voldoen, was, dat het gemakkelijk met water in de gewenschte verdunning tot spuitvloeistof zou worden aangeemaakt.

Proef 53 e.v. Wij zijn begonnen geconcentreerde mengsels te bereiden uit sterke zeepoplossingen of vloeibare zeep, alcoholische salicylanilide en gelatine.

Daarbij werd in sommige gevallen parafine-olie toegevoegd, in andere gevallen "pine-oil". Pine-oil is een product van de "Hercules-Powder" waaraan worden toegeschreven eenerzijds de eigenschappen der uitvloeier, anderzijds bevordering van fungicide en insecticide werkingen.

Goede resultaten werden verkregen wat betreft fijne verdeling van salicylanilide en ook de houdbaarheid was dikwijls bevredigend.

Een groot bezwaar, dat optrad bij alle geconcentreerde mengselen, die gelatine bevatten, was de stijfheid van deze geleien.

Deze mengsels waren moeilijk met water aan te mengen.

Het maken van spuitvloeistof zou dus veel tijd vergen, verwarming en daarbij groote oplettendheid.

Practische toepassing was daarmee wel uitgesloten.

Gelatine zou dus zoo mogelijk moeten worden vervangen.

Proeven 67
e. v.

Wij hebben hierna geëxperimenteerd met casëine en caseïnekalk, (Vogt, die chemische Pflanzenschutzmittel, blz. 52). Deze plakmiddelen bleken echter ongeschikt voor geconcentreerde mengsels.

Van een extra toevoegsel, om het plakken (Haftfähigkeit) van de spuitvloeistof te bevorderen, werd afgezien.

Proeven 71
e. v.

Tenslotte gelukte het, door menging van alcohol of spiritus, waarin salicylanilide opgelost was, met zachte zeep (geen zeepoplossing) een combinatie te verkrijgen, die zeer vele voordeelen in zich vereenigde.

Een mengsel, b. v. van 4 g. salicylanilide, 94 g. zeep en 80 cc spiritus, was door schudden of zachte verwarming, gemakkelijk homogeen te maken, tot een gemakkelijk te hanteeren vloeistof.

Dit mengsel is maanden houdbaar, zonder dat kristallisatie optreedt van salicylanilide.

(Kristallisatie trad wel op in mengsels:

8,5 g. salicylanilide, 93 g. zeep, 100 cc. spiritus en
8,5 " " " 93 " " 46 " ").

Salicylanilide is in het zeep-spiritus milieu niet aan ontleding onderhevig, wat door het volgende experiment werd bewezen:

Proef 80.

10 g. van het mengsel werden 8 uur in een afgesloten glazen buis op 100° verwarmd. Daarna werd aangezuurd met verdund H_2SO_4 en uitgeetherd. In de aetherlaag werden uitgescheiden vetzuren meegenomen en de kleur van het reactiemengsel. In de waterlaag bleef eventueel door ontleding van salicylanilide gevormde aniline, als aniline-sulfaat achter. Hierop werd gereageerd door diazoteering en koppeling met beta-naphtol, echter met negatief resultaat, waarmee dus is bewezen, dat salicylanilide zeer stabiel is.

Ook in verdunde toestand vertoont bovenbeschreven mengsel geen neiging tot afscheiding van salicylanilide-kristallen.

Zeer gemakkelijk is het vloeibare mengsel in water te verdeelen tot de gewenschte concentratie.

De samenstelling is zoodanig, dat ook aanmengen met het harde Naaldwijksche leidingwater geen bezwaren ondervindt. Rekenen we 40 g. salicylanilid nodig op 100 l. water (\pm een "ruime" Shirilan gift), dan is het mengsel 4 g. salicylanilid - 94 g. zeep - 80 cc. spiritus aan te vullen tot 10 l.

Het kwantum zeep is zoo groot, dat onoplosbare vetzuurverbindingen van Ca en Mg fijn gesuspendeerd blijven. Vlokjes van deze neerslagen geven aanleiding tot kristallisatie van salicylanilide, zooals ons meermalen bleek.

Vermindering van het kwantum zeep, is dus bij gebruik van hard leidingwater onmogelijk. Bij verdunning met regenwater kan men gebruiken een mengsel van 4 g. salicylanilide, 50 g. zeep, 80 cc. spiritus aan te vullen tot 10 l.

Laatstgenoemd mengsel is eveneens goed houdbaar, vertoont geen kristallisatie.

Vergelijken wij het mengsel: 4 gr. salicylanilide, 94 gr. zeep, 80 cc. spiritus met Shirlan, wat betreft de concentratie.

48 g. Shirlan bevat evenveel salicylanilide als 165 g. van ons mengsel.

Hoewel wij dus Shirlan nog niet opzij gestreefd zijn, is dit resultaat wel bevredigend.

Diverse mengsels salicylanilide - zeep - spiritus probeerden wij nog, om de gunstigste verhouding te vinden. Betere dan bovenstaande mengverhouding hebben we niet gevonden. Om schadelijke werking door alkaliteit van de zeep, eenerzijds op de verbinding salicylanilide, anderzijds op de planten, bij voorbaat uit te sluiten, werd een berekende hoeveelheid sterk zoutzuur (s. g. 1,19) toegevoegd. Deze hoeveelheid HCl werd bepaald door titratie van een oplossing van de zeep in 50 % alcohol met 0,1 N HCl en phenolphthaleïne als indicator. Geneutraliseerd worden dus de alkaliteit van vrij NaOH, waterglas en de helft van de eventueel aanwezige soda. Tegen waterglas (natrium-silicaat) wordt door sommigen gewaarschuwd; het zou verbranding geven.

Proef 101

e. v.

Wij verrichtten nog eenige pogingen tot verdere concentratie van ons mengsel onder toepassing van glycerine en van pine-oil. De resultaten waren niet bevredigend.

EF Proeven met oplossingen van geconcentreerde mengsels op planten.

Proef 111.

Een mengsel van 6 g. salicylanilide, 94 g. zeep en 100 cc. spiritus werd aangevuld tot 10 l. en verspoten op 4 planten in de proefkas.

De hoeveelheid salicylanilide was dus $1\frac{1}{2}$ x zoo hoog gekozen als bij vroegere proeven (b. v. 49), in verband met het feit, dat tot nog toe de resultaten over het algemeen iets minder goed waren dan bij echte Shirlan. De hoeveelheid zeep was geschikt bevonden in verband met houdbaarheid van de suspensie.

12 Juni werd voor de eerste maal gespoten. Hoewel het resultaat bevredigend was, werkte de echte Shirlan op contrôleplanten iets beter op de duur.

19 Juni werd weer gespoten. Zelfde resultaat,

24 Juni waren de blaren geel.

Proef 112. Wij keerden terug tot de oude hoeveelheid salicylanilide: 4 g. + 94 g. zeep + 100 cc. spiritus tot 10 l. aangevuld. 1 x werd gespoten. Na 1 week was het resultaat wat betreft meeldauwbestrijding hetzelfde als in de vorige proef. Over gele kleur was hier niets te constateeren, daar ook de onbespoten contrôle gele blaren had.

Om de beschadiging der planten te bestudeeren werden proeven ingezet met planten zonder meeldauw (daardoor bespaarden we dus aan proefobjecten met goede meeldauwgroei).

Proef 113. Een mengsel van 189 g. zeep, 6 g. salicylanilide en 200 cc spiritus werd aangevuld tot 10 l. De zeep was geneutraliseerd. Gespoten werd op 10 jonge planten, 19 Juni, 22 Juni en 28 Juni. Op 28 Juni trad een lichte gele nuance op, op een tijdstip dus niet eerder dan b. v. in proef 49 - 51, hoewel thans alle stoffen in groter concentratie aanwezig waren. Wij hadden de verwachting gehad, dat wij, nu met geneutraliseerde zeep werd gewerkt, het euvel van geel worden zich niet zou vertoonen. Niet de alkaliteit van de zeep was dus oorzaak van de gele kleur (ook de negatieve proef 52, had al in deze richting gewezen).

Na 28 Juni op welke datum tijdens zon was gespoten, trad bij jongere blaadjes aan de randen verbranding op, met bruine kleur.

Proef 114. 4 groepen jonge planten zonder meeldauw werden bespoten resp. met:

a. 0,9 % zeep - 1 % spiritus; b. 1,8 % zeep - 1 % spir.

c. 0,9 " " - 2 " " d. 1,8 " " - 2 " "

Hiernaast ging een groep met het mengsel van de vorige proef bespoten, een groep met echte Shirlan en een onbespoten contrôle.

Gespoten werd op 28, Juni, 4 Juli en 11 Juli.

De zeep - spiritus bespuitingen gaven geen verbrandingsverschijnselen of gele kleur, ons mengsel gaf gele blaren.

Zeep, noch spiritus, maar salicylanilid zou dus de gele kleur veroorzaken. Dit hadden wij van ⁱⁿ het geheel niet verwacht. Bij Shirlan gebruik waren nooit klachten vernomen, terwijl het toch wel voor ~~zou~~ kunnen komen, dat bij Shirlan bespuitingen, door onvolkomen verdeeling plaatselijk hooger concentraties op de blaren vallen. Het verschil kan echter berusten op ongelijkheid in grootte van deeltjes bij Shirlan en onze mengsels.

Proef 115. Spuitvloeistof werd bereid als in proef 113, echter met $4/3$ x zooveel water. De werking hiervan werd vergeleken met die van spuitvloeistof, bereid precies als bij proef 113.

De grootere verdunning gaf 10 dagen na het spuiten wel eenige gele kleur, maar veel minder dan bij de minder verdunde vloeistof. Contrôleproeven met Shirlan bespoten en onbespoten gingen ^{als} steeds hiernaast.

Proef 116. Wij verlaagden de concentraties weer tot 4 g. salicylanilide, 94 g. zeep (geneutraliseerd), 100 cc. spiritus op 10 l. spuitvloeistof. Beschadiging bleef uit. Bespoten werd hierbij tegen den avond. Tweemaal werd bespoten (met één week tusschenruimte) bij no. 116, drie keer bij proef 117.

Proef 118. Een "krachtproef" werd verricht door bespuiting van eenige planten elke dag met de spuitvloeistof van de vorige proef, een week lang. Na een week trad hier bij de onderste blaren eenige gele kleur op. Hier was dus toch te veel gevegd. Bij deze proef was overdag bespoten, soms met zon.

Proef 119. Om na te gaan of pine-oil een gunstige werking zou hebben, werden 4 groepen planten met meeldauw in de proefkas bespoten met mengsels als volgt:

- a. imitatie Shirlan als in vorige proef.
- b. " " halve concentratie
- c. als b met 4 o/oo pine-oil in de spuitvloeistof.
- d. " b " 8 " " " " "

Na een week was geen verschil waarneembaar wat betreft de meeldauwbestrijding.

d. was beschadigd.

Een nieuwe bespuiting (na 1 week vanaf 't begin) volgde, zonder veranderingen in het resultaat.

Twee Practijkproeven.

- A. Resultaat scheen aanvankelijk beter, bleek echter later minder goed dan bij echte Shirlan.
Beschadiging trad niet op.
De bereiding van grootere hoeveelheden van ons mengsel heeft niet de minste moeilijkheden.
- B. Zie bijgaande brief.

Bereiding:

4 g. salicylanilide
94 g. zeep (zachte gele)
100 cc. (event. 80 cc) spiritus
roeren en zacht verwarmen tot de
massa een homogene vloeistof is.
Men kan voordat spiritus wordt
toegevoegd, beginnen met de zeep
eerst te smelten. Daarna wordt dan
de spiritus erdoor geroerd,

Afschrift.

Joh. v. d. Eyk,
Warmoezier,
Kral. weg 250.
Rotterdam O.

Rotterdam, 26 Maart 1936.

Aan den Weled. Heer J. M. Riemens,
Dir. Proeftuin Z. H. Glasdistrict,
te Naaldwijk.

Naar aanleiding van Uw schrijven van 24 dezer, kan ik U melden, dat ik het door U bedoelde middel tegen meeldauw in tomaten gebruikt heb.

Daar ik het als vergelijkende proef genomen heb tegenover Shirlan, was er te constateeren, dat beide middelen gelijkwaardig zijn; verdere proeven zijn dit jaar aan te bevelen.

Hoogachtend,
w. g. J. v. d. Eyk.