

Om Paavisning af Kobberealte paa Barken af vintersprøjtede Frugttræer og Frugtbuske.

Af J. Fogh og F. Kølpin Ravn.

Vintersprøjtning af Frugttræer og Frugtbuske som Middel mod forskellige Svampe- og Insektangreb har i de senere Aar været praktiseret i stedse stigende Udstrækning. For Frugthavens Ejer vil det, naar dette Arbejde er udført af andre, være af Betydning, at Arbejdets Udførelse kan kontrolleres, og at man i Tvivlstilfælde har paalidelige Metoder til at paavise, om Sprøjtningen er udført godt eller mindre godt, eller om den i det hele taget er udført.

Den her foreliggende lille Undersøgelse vedrører kun en enkelt af Vintersprøjtningerne, nemlig Behandlingen med en Kobbervitriol(Blaastens)opløsning. Anledningen til, at vi tog Spørgsmaalet op, var en i April 1919 modtagen Henvendelse fra Konsulent *O. Hein* i Aalborg. Han havde i Vinteren 1919 sprøjtet Frugttræer med Kobbervitriol i Byens Kolonihaver. Ejeren af en af disse forment imidlertid, at hans Have ikke var bleven behandlet; han indsendte derfor til et kemisk Laboratorium 3 Grene med Forespørgsel om, hvorvidt der fandtes Kobber paa disse, hvorefter Laboratoriet meddelte, at der ikke var Antydning af Kobber. Konsulent *Hein* erklærer imidlertid, at han har sprøjtet de paagældende Træer med en 3 pCt. Opløsning af Kobbervitriol, omtrent 1 Maaned før vedkommende indsendte Grenene til Laboratoriet. Yderligere meddelte Hr. *Hein*, at han havde dyppet nogle Grene henholdsvis i 2 pCt., 3 pCt. og 4 pCt. Kobbervitriolopløsning, ladet Vædsken tørre ind og derpaa indsendt Grenene til det før nævnte

Laboratorium, der heller ikke i dette sidste Materiale kunde finde Kobber.

Herefter anmodedes Hr. *Hein* om at tilsende os nogle Prøver til nærmere Undersøgelse paa Veterinær- og Landbohøjskolens kemiske Laboratorium. Vi modtog 3 Æblegrene, hvoraf Nr. 1 var dyppet i en 2 pCt.-holdig, Nr. 2 i en 3 pCt.-holdig og Nr. 3 i en 4 pCt.-holdig vandig Opløsning af Kobbervitriol; alle var lufttørrede inden Indsendelsen. Det viste sig da, at der ved den i kemiske Laboratorier almindeligt benyttede Fremgangsmaade ikke kunde paavises Kobber i nogen af de modtagne Grene. Men ved Anvendelsen af en særlig fintmærkende Prøve — hvorom mere nedenfor — blev Resultatet følgende:

- Nr. 1. 2 pCt. CuSO_4 . Mindst Kobber, Reaktionen tvivlsom.
- Nr. 2. 3 pCt. CuSO_4 . Tydelig Reaktion for Kobber.
- Nr. 3. 4 pCt. CuSO_4 . Stærkere Reaktion end i Nr. 2.

Ved denne Metode har det altsaa været muligt at paavise Kobber i stigende Mængde, svarende til Styrken af den anvendte Vædske.

I Betragtning af Sagens Betydning besluttede vi os derfor til — i Samraad med Laboratoriets Forstander, Professor *N. Bjerrum* — at foretage videre Undersøgelser til nærmere Udformning af en Metode til Paavisning af Kobber i vintersprøjtede Grene. Materialet hertil skaffedes dels fra Konsulent *Hein*, dels fra Landbohøjskolens Frugthave, dels fra Statens plantepatologiske Forsøg i Lyngby.

Den Fremgangsmaade, der syntes bedst egnet, er angivet af *L. Cresti*¹⁾; den beror paa en elektrolytisk Udfældning af Kobberet i Forbindelse med en fintmærkende Farvereaktion. Forsøgsanordningen var følgende:

Til en 6 mm tyk, rund Zinkstang fæstnes ved Hjælp af et ganske kort Stykke Gummislange en 5—6 cm lang, 0.35 mm tyk Platinraad saaledes, at den ene Ende af Traaden ved Gummislangens Tryk er i metallisk Kontakt med Zinkstangen, medens den frie Del af Traaden

¹⁾ Gazz. chim. ital. 7, 220 (1877); Zeitschr. f. anal. Chemie 16, 474 (1877), og de nyere Værker: *A. Classen*: Ausgew. Methoden d. anal. Chemie I., pag. 70, og *A. Rüdigsüle*: Nachweis, Bestimmung u. Trennung d. chem. Elemente III, pag. 17—18 (1914).

er bøjet lidt til Siden, saa at den ender i samme Niveau som Zinkstangen, men i en Afstand af ca. 1 cm fra denne. Zinkstang og Platintraad renses forinden og gøres blanke ved Behandling med vaadt Sand.

Dette Platin-Zink-Element (Fig. 1) kan i et passende Stativ sænkes ned til Bunden af et lille Bægerglas (Højde 6 cm, Vidde 4 cm), hvori den i ganske smaa Stykker findelte Bark befinder sig overhældt med 10 cm³ ca. 3 pCt.s Saltsyre (9 cm³ destilleret Vand og 1 cm³ konc. Saltsyre, begge fri for Kobber, eventuelt omdestilleret i Glasapparater). Syren gør Tjeneste baade som Ekstraktionsmiddel og som Elektrolyt. I Begyndelsen ses en svag Luftudvikling ikke blot ved Zinkpolen, men ogsaa ved Platinpolen og, saafremt der findes paaviseelige Mængder af Kobber, dannes der i Løbet af kortere eller længere Tid paa den Del af Platintraaden (ca. 1 cm), der befinder sig i Vædsken, et fastsiddende brunt eller sort Overtræk, der, efter at Apparatet er skilt ad, renses ved Afskylning med destilleret Vand.

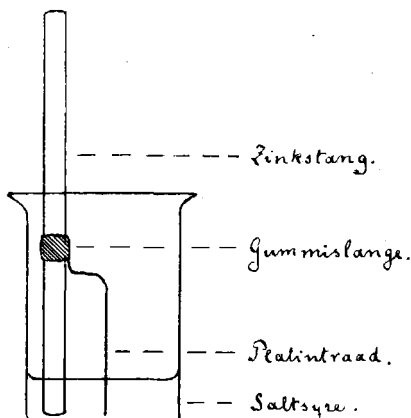


Fig. 1.

Dernæst overhældes i et passende lille, smalt Reagensglas lidt pulveriseret Kaliumbromid med ca. 1 cm³ konc. Svovlsyre. Naar Skumningen er ophørt, holdes den endnu vaade Platintraad et Øjeblik ind i den brunlige Blanding af Brom- og Brombrinte-Damp, der fylder den øverste Del af Reagensglasset, og der samler sig da paa Traaden een eller to ganske smaa Draaber af rødviolet eller dyb mørkviolet Farve, alt efter det udskilte Kobbers Mængde. Bedre ses Farven, naar den saaledes behandlede Traad afstryges paa Kanten af en Porcelænskaal. Findes slet intet Kobber, er Stregen lysegul eller gulbrun; med lidt Øvelse kan Reaktionens Styrke til en vis Grad bedømmes efter den violette Farves Intensitet.

Naar Reaktionen er tilstrækkelig kraftig, kan man ogsaa faa den sædvanlige Kobberreaktion med Ammoniak at se; man berører da ved Hjælp af et til en fin Spids udtrukket Glasrør den violette Streg, som Platintraaden har efterladt paa Porcelænskaalen, med en ganske lille Draabe 10 pCt.s Ammoniakvand. Den violette Farve forsvinder, men Draaben viser nu et svagt blaligt Farveskær.

Paa Professor N. Bjerrums Opfordring foretoges Forsøg med afmaalte Mængder af meget fortyndede Kobbersulfat-Opløsninger med bekendt Indhold af metallisk Kobber. Det

viste sig, at 0.0001 g Kobber i 10 cm³ Vædske (1 : 100 000) i Løbet af 1—2 Timer gav sammenhængende sort Overtræk, mørkviolet Streg med Brom og svagt blaalig Farve med Ammoniak, medens mindre Mængder, selv efter længere Tids Forløb, gav mere rødsviolet Streg og ingen Reaktion med Ammoniak. Den anførte Mængde metallisk Kobber svarer til omtrent 0.01 cm³ af en 3 pCt.s Blaastenopløsning. Da der til hvert Forsøg anvendtes, ikke en bestemt Vægtmængde Bark, men et bestemt Overfladeareal Bark — Grenens Diameter maalt med Mikrometer, og Længden beregnet saaledes, at Arealet blev omtrent 10 cm² —, ses det, at der med den valgte Forsøgsanordning kan ventes en tydelig Reaktion, naar Grenen paa 10 cm² af sin Overflade (en 4 mm tyk Gren f. Eks. paa en Længde af 8 cm) har optaget saa meget Kobber, som findes i 0.01 cm³ af Blaastenopløsningen.

I Tabel 1 sammenstilles Resultaterne af de først udførte Forsøg med Bark af 3—4 mm tykke Æblegrene fra Aalborg (indsendt af Konsulent *Hein*). A er Bark af Grene, der 6 Uger forinden var behandlede med 3 pCt.s Blaastenopløsning, B Bark af ganske lignende, ikke behandlede Grene.

Tabel 1. Paavisning af Kobbersalte.

	Forsøgets Varighed	Platintraadens Udseende	Reaktion med Brom	Reaktion med Ammoniak
A	2 Timer	brunligt Overtræk	svag Reaktion	svagt blaalig Farve ikke blaaligt svagt blaalig Farve
	3 —	brunsort —	tydelig —	
	2 —	pletvis sort	usikker —	
	20 —	matsort Overtræk	svag —	
B	2 Timer	blank	gullig Streg	ikke blaaligt
	2 —	blank	lys brungul Streg	
	20 —	lidt brunpletet	lys brungul Streg	

Ved Forsøg med ikke behandlede Æblegrene fra Landbohøjskolens Have viste det sig, at Platintraaden ikke altid blev fuldstændig blank; den kunde være lidt brunpletet; men efter Behandling med Brom var Stregen paa Porcelænet gul eller lys himbærfarvet, aldrig mørkviolet.

De senere udførte Forsøg gives i Tabel 2.

- I. Æblegrene, Landbohøjskolen, Diameter 3—7 mm, behandlet een Gang med 3 pCts Opløsning, hvortil var sat lidt Kalk.
- II. Kirsebærgrene, Lyngby, 4—10 mm, behandlet to Gange med 17 Ugers Mellemrum med 3 pCts Opløsning.
- III. Æblegrene, Lyngby, 4—9 mm, behandlet een Gang med 3 pCts Opløsning.
- IV. Pære- og Blommegrene, Lyngby, 4—6 mm, behandlet een Gang med 3 pCts Opløsning.
- V. Stikkelsbærgrene, Lyngby, behandlet to Gange med 17 Ugers Mellemrum med 3 pCts Opløsning.

Ved hver Prøve er angivet, hvor mange Uger der var forløbene siden sidste Sprøjtning; i saa lang Tid har altsaa Materialet været udsat for Vejrligets Indflydelse, inden det blev afskaaret til Under-søgelse.

Tabel 2. Paaavisning af Kobbersalte.

	Forsøgets Varighed	Platintraadens Udsecnde	Reaktion med Brom	Reaktion med Ammoniak
I. efter 2 Uger	2 Timer 2 ¹ / ₂ — 2 ³ / ₄ —	sort Overtræk brunsort — sort —	tydelig Reaktion tydelig — kraftig —	blaalig Farve
II. efter 5 Uger	4 Timer 2 ³ / ₄ —	brunsort Overtræk sort Overtræk	stærk Reaktion stærk —	blaalig Farve tydelig blaalig Farve
III. efter 22 Uger	3 ¹ / ₂ Tim. 2 ³ / ₄ — 22 —	sort Overtræk sort — brunt —	tydelig, ikke stærk tydelig Reaktion svag Reaktion	usikkert svagt blaalig Farve usikkert
IV. efter 5 Uger	3 Timer 2 ³ / ₄ —	sort Overtræk sort —	stærk Reaktion tydelig —	tydelig blaalig Farve svagt blaalig Farve
V. efter 5 Uger	3 — 22 —	sort Overtræk sort —	meget stærk Reaktion meget stærk Reaktion	tydelig blaalig Farve tydelig blaalig Farve

Det fremgaar heraf, at det i alle Tilfælde har været muligt at paavise Kobber i de behandlede Grene, selv naar disse i 22 Uger efter Sprøjtningens Udførelse har været udsatte for Vind og Vejr.

Den angivne Metode er derfor særdeles vel anvendelig til at kontrollere, hvorvidt Trær og Buske har været sprøjtede med Kobbervitriolopløsninger i Vintertiden.
