

Stücke geschnitten, mit Schokolade überzogen und im Tiefkühlraum bei -25° gehärtet, um dann in isolierten und mit einer Eissalzmischung gekühlten Transportgefäßen den Verbrauchsstellen zugeführt zu werden. Auch in Deutschland besteht bereits eine Anzahl derartiger Betriebe.

Zu erwähnen ist noch die Anwendung der Kälte bei der Weinkellerei zur künstlichen Alterung und Klärung des Weines sowie für seine Lagerung bei gleichbleibender Temperatur.

Auch in der Ölindustrie wird die Tiefkühlung benutzt, um verschiedene Öle, beispielsweise Schmieröle für Motoren, kältebeständig zu machen. Hierbei scheiden sich Stearin, Palmin und dgl. in fester Form aus und können auf Speisefette weiterverarbeitet werden.

Sehr häufig sind die Kühlanlagen, worauf schon hingewiesen worden ist, mit Eiszeugungsanlagen verbunden. Die eigentliche Eisfabrikation ist aber an sich

eine ganz selbständige Industrie geworden. In Berlin beispielsweise besteht eine Reihe von großen Eisfabriken, die den Bedarf an Roheis, der im Jahre 1927 ungefähr 5 000 000 Ztr. betrug, decken.

Auch in der chemischen Industrie wird die Kältemaschinenanlage schon seit Jahren für die verschiedensten Zwecke benutzt, insbesondere für die Verflüssigung oder Kompression von Gasen, wie Chlor, Wasserstoff, Sauerstoff und dgl., für die Trocknung von Gasen, für die Ausscheidung gasförmiger Stoffe aus Luftgemischen durch ihre Verflüssigung, für die Trocknung von Filmen und Platten in der Filmindustrie und insbesondere für die Kristallisation von Salzen aus Mutterlaugen.

Die Kältemaschine ist heute nicht nur in der Lebensmittelindustrie unentbehrlich geworden, sie hat sich auch in verschiedenen anderen Industrien Eingang verschafft und findet in immer mehr Fabrikationsprozessen Verwendung. [A. 88.]

Über chemische Mittel zur Bekämpfung der Pflanzenkrankheiten.

Von Regierungsrat Dr. G. HILGENDORFF.

Prüfstelle für Pflanzenschutzmittel der Biologischen Reichsanstalt, Berlin-Dahlem.

Vorgetragen in der Fachgruppe für Landwirtschaftschemie auf der 41. Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker am 2. Juni 1928 in Dresden.

(Eingeg. 2. Juni 1928.)

Mit dem Fortschreiten der Kultur sind unsere Nutzpflanzen allmählich unter Bedingungen gestellt worden, die sich von ihren natürlichen Lebensbedürfnissen mehr und mehr entfernen. Die Folge davon ist die zunehmende Neigung der Kulturpflanzen, unter Krankheiten und Schädlingen zu leiden. Wohl ist man dieser Erscheinung auf dem Wege der Züchtung widerstandsfähiger Sorten mit gutem Erfolge entgegengetreten, aber viele Krankheiten und Schädlinge der Pflanzen lassen sich durch züchterische Maßnahmen nicht beseitigen, und noch immer gilt die technische Bekämpfung der Pflanzenkrankheiten mit chemischen Mitteln als die wichtigste Bekämpfungsmethode, ohne die eine sichere Ernte nicht zu erwarten ist.

Entsprechend dem außerordentlichen Umfang des Getreidebaues hat die zur Vernichtung von Krankheitskeimen am Saatkorn dienende Getreidebeizung für die Landwirtschaft und damit die Chemie der Getreidebeizmittel für die Industrie hervorragende Bedeutung angenommen. Der Brauch, sich der Krankheiten des Getreides durch Beizung des Saatgutes mit chemischen Mitteln zu erwehren, ist nicht neu. Schon im Altertum suchte man dieser hartnäckigen Plage durch allerlei unzureichende Mittel Herr zu werden. Aber erst der fortschreitenden Erkenntnis der Vorgänge in der Kleinwelt und der Vertiefung der Wissenschaften ist es zu danken, wenn man auf diesem Gebiete weitergekommen ist. Nachdem Prevost die Empfindlichkeit der Steinbrandsporen gegen kupferhaltiges Wasser durch Zufall aufgefunden hatte, wurde dieser Gedanke von Julius Kühn um die Mitte des vorigen Jahrhunderts aufgegriffen und in dem nach ihm benannten, Kupfervitriol und Kalk als Beizmittel benutzenden Verfahren der Praxis zugänglich gemacht. Diese Beizart stellte sich indessen bald als unwirtschaftlich heraus, weil die Anwendung von Kupfervitriol als Beizmittel sehr oft erhebliche Schädigungen der Keimfähigkeit des Getreides zur Folge hat. Aus dem gleichen Grunde hat auch der etwas später eingeführte und an sich gegen Brandsporen recht wirksame Formaldehyd als alleiniges Beizmittel keine größere Verbreitung finden können. Die Keimschädigung durch Formaldehyd soll nach Hurd auf

nachträgliche Entstehung von Paraformaldehyd am gebeizten Korn und auf die darauffolgende intensive und nachhaltige Wirkung des sich aus diesem wieder zurückbildenden Formaldehyds zurückzuführen sein. Anscheinend tritt die Polymerisation des Formaldehyds auf dem Korn bei Anwendung eines mit anderen wirksamen Bestandteilen wie Phenol oder Sublimat vermischten Formaldehyds nicht oder nur in geringem Maße ein; denn es haben sich Mittel derartiger Zusammensetzung wie z. B. Kalimat und Sublimoform als gut brauchbare Beizmittel erwiesen. Mit der Feststellung der Wirksamkeit anorganischer Quecksilberverbindungen gegen Getreidekrankheiten durch Hiltner begann um das Jahr 1906 eine neue Periode in der Entwicklung der Beizmittelfrage. Durch Hiltner selbst wurden zur praktischen Auswertung seiner Untersuchungen die Sublimat als Hauptbestandteil enthaltenden Präparate Sublimoform, Weizenfusariol und Roggenfusariol, von anderer Seite weitere auf ähnlicher Grundlage aufgebaute Mittel wie z. B. Urania-Saatbeize und Betanal der Landwirtschaft übergeben. Eine weitere Förderung erfuhr die Beizmittelfrage, als in den organischen Quecksilber-Komplexsalzen Verbindungen gefunden wurden, die einmal die Entwicklung der Brandsporen mit Sicherheit verhindern und andererseits irgendwelchen nachteiligen Einfluß auf die Keimkraft des Getreides nicht ausüben, ja, unter gewissen Umständen sogar eine wachstumsfördernde Wirkung hervorzurufen vermögen. So haben das Chlorphenolquecksilber in Form von Uspuluns und das Kresolquecksilbercyanid als Grundstoff des Germisans weitgehende Bedeutung für die Getreidebeizung gefunden. In dem Mittel Uspulun-Universal gelangte neuerdings ein eigenartiges, kompliziert zusammengesetztes, außer Quecksilber noch Kupfer und einen organischen Arsenkörper enthaltendes Präparat mit verhältnismäßig tiefliegendem Quecksilbergehalt in den Verkehr.

Mit der Einführung der modernen Getreidebeizmittel ist die Frage nach hochwirksamen Beizpräparaten auf einen gewissen Höhepunkt geführt worden. Die Gesamtentwicklung der Getreidebeizung hat aber damit

noch keineswegs einen endgültigen Abschluß erfahren. Sie hat sich allerdings in der letzten Zeit von der Frage nach der Art der Beizmittel entfernt, um sich dafür um so eingehender den für die Anwendung der Beizmittel in Betracht kommenden Methoden zuzuwenden.

Bis vor wenigen Jahren arbeitete der Landwirt ausschließlich nach dem Naßbeizverfahren. Darunter versteht man sowohl die Tauchbeize als auch die Benetzungsbeize. Der Tauchbeize kommt die sicherste Wirkung zu, weil dabei sämtliche Körner vollständig von der Beizlösung befeuchtet und Brandkeime sowie im Saatgut enthaltene Brandkörner entfernt werden. Als Nachteil dieser Beizart gilt der Umstand, daß das Korn bei der Beizung erhebliche Mengen Wasser aufnimmt, die durch Trocknen des Korns wieder beseitigt werden müssen. Die Benetzungsbeize, bei der das in Haufen geschichtete Getreide mit Beizlösung nur besprengt wird, hat sich als weniger zuverlässig erwiesen. Mit der vor einigen Jahren erfolgten Einführung der Trockenbeizung, bei der lediglich eine Einpuderung des Getreides mit Beizmitteln stattfindet, wurde der Praxis ein Verfahren in die Hand gegeben, das sich wegen der leichten Handhabung der Trockenbeizmittel und wegen des Fortfalls des langwierigen Trocknungsprozesses bald zahlreiche Freunde erwarb. Die Erfahrungen haben nun gelehrt, daß dieser Beizart verschiedene Mängel anhaften. So läßt sich eine Belästigung der mit der Beizarbeit betrauten Arbeiter nur schwer vermeiden. Ferner besteht die Möglichkeit, daß bei allzu großer Nässe des Bodens das Beizmittel von dem Korn abgewaschen wird, bevor es seine fungizide Wirkung ausüben kann. Weiter können die für die Beizung dienenden Apparate, vor allem die kontinuierlich wirkenden Beizgeräte leicht bei unsachgemäßer Behandlung versagen. Von wie vielen Faktoren die Trockenbeizung abhängt, zeigt auch die Feststellung, daß bei dem Beizprozeß anfänglich gar keine oder nur eine ganz geringe Aufnahme des Beizmittels durch das Korn erfolgt. Anscheinend ist die Haftfähigkeit des Stäubemittels von bestimmten, erst durch die Hin- und Herbewegung des Korns zu schaffenden elektrischen Spannungen abhängig. Auch die Beschaffenheit des Korns, wie z. B. Korngröße, Schrumpfigkeit sowie Reinheitsgrad des Getreides ist auf den Bestäubungsgrad nicht ohne Einfluß. Somit ist es in Betracht der sich bei den bisherigen Beizmethoden zeigenden Schwierigkeiten und Unsicherheiten notwendig geworden, nach neuen, vollkommeneren Beizweisen Ausschau zu halten. Neuerdings wird das sogenannte Kurzbeizverfahren als eine Methode von außerordentlich praktischem Wert angesehen. Es besteht darin, daß die Beizung mit sehr geringen, zur ganz oberflächlichen Benetzung des Korns gerade noch ausreichenden Mengen Beizlösungen von etwas stärkerer Konzentration als bei den bisherigen Methoden vorgenommen wird. Es ist nicht zu verkennen, daß das Verfahren den bisherigen Methoden gegenüber erhebliche Vorteile bietet. Solche wären: Einfachheit der Beizung, Wegfall einer langwierigen Nachtrocknung, Billigkeit infolge sehr geringen Verbrauchs an Beizmitteln, festes Haften des Beizkörpers, Wegfall der gesundheitlichen Schädigungen der Arbeiter. Gassner fand bei der Erprobung des Verfahrens im Laboratorium, daß mit den nach dieser Methode zur Anwendung gelangten bekannten Beizmitteln gegen Steinbrand Brandfreiheit des Korns erzielt werden kann. Demgegenüber ist zu erwähnen, daß sich beträchtliche Unterschiede hinsichtlich der Vollkommenheit der Benetzung des Getreides bei diesem Verfahren einstellen können. Bis auf weiteres müssen die Ergeb-

nisse der Versuche abgewartet werden, die gegenwärtig mit verschiedenen Beizmitteln zur Erprobung des Verfahrens in umfangreichen praktischen Feldversuchen von dem Deutschen Pflanzenschutzdienst ausgeführt werden.

Als zweite Hauptgruppe der Pflanzenschutzmittel sind die Spritz- und Stäubemittel zu nennen, die zur Bekämpfung einer großen Zahl pilzlicher und tierischer Parasiten der verschiedensten Art im Wein-, Obst- und Gartenbau dienen. Spritz- und Stäubemittel sollen von hoher fungizider und insektizider Wirksamkeit sein und Schädigungen an Kulturpflanzen nicht hervorrufen.

Die Spritzmittel stellen mehr oder weniger verwickelt zusammengesetzte Flüssigkeiten vor. Sie enthalten einen oder mehrere Grundstoffe und daneben nicht selten Bestandteile zur Erhöhung ihrer Benetzungs- und Haftfähigkeit und der Schwebefähigkeit der Grundstoffe. Als Grundstoffe, die als die eigentlich wirksamen Bestandteile der Mittel zu betrachten sind, dienen Kupfer- und Arsenverbindungen, Schwefel und seine Verbindungen, Nicotin, Phenole, Teerölfractionen und andere Substanzen. Als Begleitstoffe für verschiedene Zwecke gelten Seife, Leim, Stärke, Casein, Gelatine, Melasse, Wasserglas, Kalk usw. Die wirksamen Bestandteile der Spritzbrühen finden sich oft in diesen nicht in gelöstem Zustande, sondern in Form sehr feiner Schwebeteilchen vor, weil die Wirkungsart der Mittel es meistens erfordert, daß der Spritzbelag auf den Pflanzenteilen als wetterbeständiger Überzug möglichst lange erhalten bleibt, um bei fungizider Wirkungsweise eine Weiterentwicklung von Pilzsporen und Pilzmycel zu verhindern und bei insektizider Wirkungsart den Tod der nachträglich parasitierenden Insekten herbeizuführen. Spritzmittel mit wasserlöslichen Grundstoffen, wie z. B. dem als Haut- und Atemgift gegen Insekten dienenden Nicotin, kommt eine vorbeugende Wirkungsweise nicht oder nur in geringem Maße zu. Ihre Wirkung ist intensiv, aber zeitlich eng begrenzt.

Die Benetzungsfähigkeit der Spritzflüssigkeiten soll je nach ihrer Verwendungsart eine größere oder geringere sein. Sie darf bei vorbeugend wirkenden Brühen nicht übermäßig hoch liegen, weil diese zwar einen aus zahlreichen feinen Tröpfchen bestehenden Spritzbelag, aber keinen einheitlichen Überzug auf Blättern bilden sollen. Eine vollständige Benetzung der Pflanzenteile würde ein ungewolltes Abfließen der Flüssigkeit und beim Eintrocknen des auf den Blättern verbleibenden Flüssigkeitsrestes die Bildung einer die Assimilationsarbeit des Chlorophylls störende Decke auf den Blättern zur Folge haben. Eine hohe Benetzungsfähigkeit muß dagegen allen Spritzmitteln eigen sein, die als Ätz- oder Atemgifte oder auch durch Verschmieren gewisser Organe der Parasiten wirksam sein sollen. Nicht minder wichtig als die Benetzungsfähigkeit sind die Haftfähigkeit der Spritzflüssigkeiten und die Schwebefähigkeit der in ihr suspendierten Teilchen. Zur Erhöhung der Haftfähigkeit von Brühen dienen vorwiegend Schmierseifen, Harzölseifen, auch sulfonfettsaure Salze, weiter Caseincalcium und andere Stoffe. Eine genügende Schwebefähigkeit der Teilchen in Spritzmitteln läßt sich am einfachsten durch Erzielung hoher Feinkörnigkeit der Grundstoffe bewirken. Eine günstige Beeinflussung der Schwebefähigkeit von Grundstoffteilchen erreicht man auch dadurch, daß man durch Zugabe leicht löslicher Begleitstoffe zu den Brühen eine Angleichung des spezifischen Gewichtes von Schwebeteilchen und Flüssigkeit vornimmt.

Da die physikalischen Eigenschaften der Spritzmittel nicht weniger wichtig sind als ihre chemische Be-

schaffenheit, hat man sich nach geeigneten Methoden zur Feststellung dieser Eigenschaften umsehen müssen. Zur Bestimmung der Benetzungsfähigkeit der Spritzmittel benutzt man vorzugsweise das Stalagmometer. Zur Feststellung der Schwebefähigkeit bzw. der Feinkörnigkeit der Grundstoffe sind verschiedene Apparate im Gebrauch, z. B. der Wiegner'sche Zwischenkel-Flockungsmesser, das Sulfurimeter, der Revolver-Sedimentierapparat nach Hengl, ferner Normalsiebe größter Präzision und Geräte zur Bestimmung des sogenannten Schüttegewichtes. Das Schüttegewicht gibt das Verhältnis zwischen Gewicht und Volumen der in einem bestimmten Raummaß enthaltenen Substanz an. Die zur Bestimmung der Haftfähigkeit der Spritzbrühen bekanntgewordenen Methoden, teils chemisch-analytischer, teils kolorimetrischer, teils biologischer Art, haben sich bisher noch nicht als genügend zuverlässige Arbeitsweisen einbürgern können.

Die Stäubemittel enthalten entsprechend der Zusammensetzung der Spritzmittel als eigentlich wirksamen Bestandteil einen Grundstoff, z. B. Calciumarsenat, Schwefel und andere Stoffe, und daneben als Träger oder Streckmittel indifferente Körper wie Talkum, Kieselgur, Flugasche usw. Diese Stoffe übernehmen also hier, wie das Wasser bei den Spritzmitteln, die Aufgabe der notwendigen Verdünnung. Der Wert eines Stäubemittels hängt nicht allein von der Art und Menge seines Grundstoffes, sondern auch in hohem Maße von seiner physikalischen Beschaffenheit ab. Es soll leicht verstäubbar sein, also nicht zur Klumpenbildung neigen, ferner muß es genügende Feinpulvrigkeit und vor allem hinreichende Haftfähigkeit besitzen. Hinsichtlich der Haftfähigkeit entsprechen die Stäubemittel noch keineswegs den an sie gestellten Anforderungen. Man sucht diesem Mangel dadurch zu begegnen, daß man auf möglichst scharfkantiges Füllmaterial den wirksamen Grundstoff nach besonderen Methoden niederschlägt. Nach Beobachtungen in der Praxis setzt allzu große Feinkörnigkeit die Haftfähigkeit eines Mittels herab. Recht beachtenswert ist auch hier die bei den Beizmitteln bereits erwähnte Ansicht von Moore und Reeves, daß die Haftfähigkeit von Stäubemitteln von der elektrischen Ladung der verstäubten Teilchen abhängig sein soll. Schweinfurtergrün, Zinkarsenit, Schwefel und Kieselgur sollen als Nichtleiter ihre elektrische Ladung lange Zeit behalten und dadurch ein wesentlich höheres Haftvermögen besitzen als Calciumarsenat, Bleiarsenat und Kalk, die als Leiter ihre Anziehungskraft und damit ihre Haftfähigkeit bald verlieren sollen.

Zur Bestimmung der Haftfähigkeit der Stäubemittel hat kürzlich Goernitz einen Apparat beschrieben, bei dem eine bestimmte Menge des zu prüfenden Mittels über eine schräg gestellte Tafel herabrieselt und nach einer Anzahl von Klopfstößen auf die Tafel das Mengenverhältnis von haftender bzw. an der Tafel nicht haftender Substanz festgestellt wird. Der Apparat ist nach Beobachtungen in der Biologischen Reichsanstalt noch verbesserungsbedürftig, verspricht aber im übrigen als Wertmesser für die bisher schwer bestimmbare Haftfähigkeit der Stäubemittel verwendbar zu sein. Einen zahlenmäßigen Ausdruck für den Feinheitegrad der Stäubemittel erhält man vermittle des erwähnten Sulfurimeters, des Schüttegewichtsbestimmungsgerätes und der Siebe.

Über die Vorteile und Nachteile der Stäubeverfahren und der Spritzverfahren andererseits sei kurz folgendes gesagt. Als Vorteile des Stäubeverfahrens gelten: geringer Aufwand an Arbeitskraft und Arbeits-

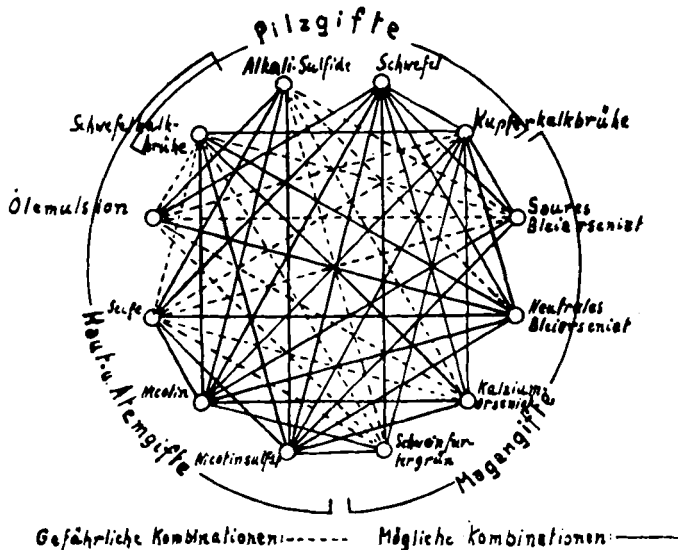
zeit, Wegfall der Bewegung großer Wassermengen; als Nachteile: mangelnde Haftfähigkeit, Unmöglichkeit einer vollständig gleichmäßigen Verteilung der Mittel, sowie auch schwer vermeidbare Belästigung der Arbeiter durch den Giftstaub. Demgegenüber haben Spritzbrühen den Vorteil kräftiger und nachhaltiger Wirkung, guter Verteilbarkeit, jedoch den Nachteil umständlicher Anwendbarkeit und leichter Verursachung von Beschädigungen an Pflanzen.

Eine Aufzählung sämtlicher zur Verwendung gelangender Spritz- und Stäubemittel ist im Hinblick auf deren außerordentliche Mannigfaltigkeit an dieser Stelle nicht möglich. Es sollen daher im folgenden nur die wichtigsten besprochen werden.

Eines der zur Bekämpfung pilzlicher Schädlinge wertvollsten Mittel ist noch immer die Kupferkalkbrühe. Ihren Wert als Fungizid entdeckte man im Jahre 1882 in der Gegend von Bordeaux durch die zufällige Beobachtung, daß die zum Schutze gegen Diebstahl mit Kalkmilch und Kupfervitriollösung bespritzten Reben von dem Peronosporabefall verschont blieben. Wöber hat die beim Vermischen von Kupfersulfatlösung und Kalkmilch eintretenden chemischen Vorgänge aufgeklärt und festgestellt, daß beim Eingießen der Kupfersulfatlösung in Kalkmilch (nicht umgekehrt) ein basisches Salz $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{Ca}(\text{OH})_2$ entsteht, und zwar in der für die fungizide Wirkung des Mittels sehr günstigen Form eines äußerst feinen Niederschlages von etwa 3 bis 4 μ Korngröße. Ein noch älteres Mittel als die Kupferkalkbrühe ist die sowohl als fungizid wie als insektizid vielseitig verwendbare Schwefelkalkbrühe. Diese durch Behandlung eines Gemisches von Kalk mit Schwefel mit kochendem Wasser herzustellende Brühe enthält als wirksamen Hauptbestandteil Calciumpentasulfid (CaS_5). Die Wirkungsweise ist einerseits auf starke Ätzwirkung und ferner auf ihre leichte Zersetzbarkeit unter Bildung elementaren Schwefels zurückzuführen. Als weiteres allgemein anerkanntes Spritzmittel wäre die Tabak- und Nicotinbrühe zu nennen. Diese Brühe erhält in der Regel zwecks Erhöhung der Benetzungsfähigkeit einen Zusatz von Seife. Hierdurch wird zugleich eine für die Wirkung der Brühe günstige Entbindung des zum Teil in Tabakextrakten an Säuren gebundenen Nicotins aus seinen Salzen erreicht. Wenn in den letzten Jahren das Nicotin als Mittel gegen Schädlinge im Weinbau fast gänzlich durch calciumarsenathaltige Stäubemittel verdrängt worden ist, so scheint man sich neuerdings in Rücksicht auf die Empfindlichkeit der Reben gegen Calciumarsenat wieder mehr den Nicotinbrühen zuwenden zu sollen. Es wäre eine lohnende Aufgabe für die Industrie, für einen billigen, aber vollwertigen Ersatz des für Pflanzenschutz zwecke im Weinbau recht teuren Nicotins zu sorgen.

Zur Ersparnis von Zeit und Geld verwendet man in der Praxis mit Vorliebe kombinierte Spritzbrühen, die infolge ihres Gehaltes an verschiedenen wirksamen Bestandteilen die gleichzeitige Bekämpfung mehrerer Krankheiten bzw. Schädlinge in einem Arbeitsgang ermöglichen. Als bekanntestes Beispiel hierfür wäre die Schweinfurtergrün-Kupferkalkbrühe zu nennen, mit der im Weinbau Traubenwickler und Peronospora, im Obstbau Raupen, Obstmade und Fusicladium gleichzeitig bekämpft werden können. Für Schwefelkalkbrühe eignet sich als arsenhaltiges Kombinationsmittel Bleiarsenat und Calciumarsenat, nicht aber Schweinfurtergrün wegen der damit entstehenden Verbrennungen verursachenden löslichen Arsenitverbindungen. Zur leichten und schnellen Übersicht über zulässige und schädliche Kombinationen

sind sogenannte Kombinationssterne besonders in Amerika verbreitet. Ein von Trappmann für deutsche Verhältnisse entworfenen Kombinationsstern ist folgender:



Hinsichtlich des Feinheitsgrades von Schweinfurtergrün- und Calciumarsenatpräparaten sind bestimmte Grenzwerte nach oben und unten festgelegt worden, um einerseits Gewähr für genügende Schwebefähigkeit zu haben, andererseits aber die bei allzu großer Feinheit der Mittel bestehende Gefahr der Verursachung von Verbrennungen an den Pflanzenteilen auszuschalten. Der Bildung schädlicher, wasserlöslicher Arsenverbindungen aus Schweinfurtergrün und neutralem Calciumarsenat unter dem Einfluß der atmosphärischen Kohlensäure sucht man auch nach Möglichkeit durch Kalkzusatz zu den Arsenbrühen entgegenzutreten. Die Verwendung des in Amerika vielfach im Pflanzenschutz benutzten Bleiarzenats ist im deutschen Weinbau verboten, weil nach der Behandlung der Reben mit bleiarzenhaltigen Mitteln sich im Most, weniger im Wein Blei vorfindet, wodurch namentlich bei fortgesetztem Genuß von Most Erkrankungen an chronischer Bleivergiftung nicht ausgeschlossen sind. Im Hinblick auf die zum Teil etwas umständlichen Herstellungsweisen der besprochenen Spritzmittel hat sich die chemische Industrie mit Erfolg bemüht, bequemer zu handhabende Mittel herzustellen. Die bisher in den Verkehr gebrachten Präparate haben allerdings die altbewährten Brühen namentlich im Großbetrieb nicht verdrängen können. Unter den zahlreichen auf dem Markt erscheinenden Spezialitäten dieser Art seien folgende genannt: Die kupferhaltigen Präparate Nosperal und Nosperit, die kupfer- und arsenhaltigen Mittel Nosprasen und Nosprasil, die an Stelle der Schwefelkalkbrühe verwendbaren Solbar, Erysit, das kolloidale Schwefel enthaltende Cosan, ferner für Nicotinbrühen die Präparate Aphidon, Aphisan, Exodin, Hohenheimer-Brühe, Lanigan, Laurina, Limitol, Parasitol und Pegebin. Als Spritzmittel sind noch die Teerölfractionen, Seife und andere Stoffe enthaltenden sogenannten wasserlöslichen Obstbaum-Carbolineen zu nennen, die von den Praktikern eine sehr verschiedene Beurteilung erfahren haben. Durch solche Präparate sind nicht selten schwere Schädigungen an Obstbäumen verursacht worden, was wohl auf die zurzeit noch bestehende Unklarheit hinsichtlich der Zusammensetzung eines wirksamen und zugleich unschädlichen Obstbaum-Carbolineums zurückzuführen ist.

Als Stäubemittel werden vorwiegend das bereits wiederholt erwähnte Calciumarsenat in starker Ver-

dünnung, und weiter der Schwefel verwendet. Den im Weinbau zur Bekämpfung des Meltaus unentbehrlich gewordenen Schwefel benutzt man in der Regel in Form eines aus sehr feinen, scharfkantigen Teilchen bestehenden Pulvers. Über die Wirkungsweise des Schwefels besteht noch keine volle Klarheit, neuerdings nimmt man an, daß seine Wirkung auf Entstehung flüchtiger Pentathionsäure zurückzuführen ist.

Damit ist die Reihe der chemischen Pflanzenschutzmittel noch keineswegs erschöpft. Da aber im Rahmen dieser Ausführungen auf die weiteren Mittel nicht näher eingegangen werden kann, sei kurz auf folgende aufmerksam gemacht. Als Mittel gegen Schädlinge im Feldfruchtbau werden neben arsenhaltigen auch fluorhaltige Präparate, als Mittel gegen Unkraut Natriumchlorat, Eisenvitriol, verdünnte Schwefelsäure, auch Kainit, Kalkstickstoff benutzt, zur Bodendesinfektion dienen Schwefelkohlenstoff, Teeröle, Kalk, und als Begasungsmittel schwefelhaltige Gase gemäß dem sogenannten Horavverfahren, ferner Cyanwasserstoff, zu dessen Entwicklung das billige Calciumcyanid verwendbar ist, und für dessen Gebrauch neuerdings erleichternde Bestimmungen erlassen worden sind.

Zum Schluß sei auf die Einrichtung des Deutschen Pflanzenschutzdienstes hingewiesen. An der Spitze des Deutschen Pflanzenschutzdienstes steht die Biologische Reichsanstalt. Seine einzelnen Glieder bilden mehr als 30 über das ganze Reich verteilte amtliche Pflanzenschutzinstitute. Der Deutsche Pflanzenschutzdienst läßt es sich angelegen sein, die Fortschritte in der Technik der Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten und Schädlingen zu fördern und die Auswüchse des Geheimmittelwesens zu bekämpfen. Zu diesem Zweck führt der Deutsche Pflanzenschutzdienst Versuche zur Prüfung von Pflanzenschutzmitteln durch. Die Prüfungsergebnisse sollen eine zuverlässige Beurteilung der Mittel nach ihrer Brauchbarkeit ermöglichen und damit den Verbrauchern von Pflanzenschutzmitteln die Wahl der für ihre Zwecke erforderlichen Mittel erleichtern und den Herstellern von Pflanzenschutzmitteln in Möglichkeit geben, die Brauchbarkeit ihrer Erzeugnisse nachzuweisen. Die als brauchbar erkannten Mittel werden in das sogenannte Pflanzenschutzmittelverzeichnis des Deutschen Pflanzenschutzdienstes eingetragen und mit diesem den Verbrauchern namhaft gemacht. Diese Maßnahme erfolgt allerdings erst, nachdem sich die Hersteller der Biologischen Reichsanstalt gegenüber verpflichtet haben, ihre Präparate nur in der Zusammensetzung in den Handel zu bringen, in der sie bei der Prüfung vorgelegen haben, und die auch der Prüfstelle für Pflanzenschutzmittel der Biologischen Reichsanstalt vertraulich mitgeteilt worden ist. Mit dieser Prüfungsweise für Pflanzenschutzmittel ist eine Einrichtung getroffen worden, die auf dem vielleicht noch wichtigeren Gebiete der Arzneispezialitäten von Ärzten und Pharmazeuten seit langem angestrebt, aber aus den verschiedensten Gründen bisher noch nicht verwirklicht worden ist.

Vorbedingung für die Anwendung chemischer Mittel im Pflanzenschutz ist natürlich die Rentabilität. Ein genauer zahlenmäßiger Nachweis der Notwendigkeit von Bekämpfungsmaßnahmen ist allerdings außerordentlich schwierig beizubringen. Nur aus Einzelfällen kann daher auf den Nutzen von Bekämpfungsmaßnahmen im Pflanzenschutz geschlossen werden. Auf Grund zahlreicher, in einer größeren Arbeit zusammengestellter Belege für die Erfolge von Bekämpfungsmaßnahmen urteilt Morstatt, daß ein

wohldurchdachter und sorgfältig durchgeführter Pflanzenschutz auch die dafür aufgewendeten Ausgaben lohnt. Nach einer sehr vorsichtigen Schätzung von Morstatt beträgt der durch Krankheiten und Schädlinge an den Kulturpflanzen gegenwärtig in Deutschland jährlich angerichtete Schaden rund 2 Mil-

liarden Mark. Diese Zahl kennzeichnet aufs deutlichste die noch immer bestehende Notwendigkeit intensivster Arbeit im Pflanzenschutzdienst und in der Pflanzenschutzforschung, zu deren Bewältigung Landwirtschaft, Industrie und Wissenschaft in gleichem Maße zum Wohle der Allgemeinheit berufen sind. [A. 108.]

Insektenvergiftung durch arsenhaltige Rauchgase.

Von Prof. Dr. H. POPP.

Institut für gerichtliche Chemie und Mikroskopie Prof. Dr. G. Popp und H. Popp, Frankfurt a. M.

Vorgetragen in der Fachgruppe für gerichtliche, soziale und Lebensmittelchemie auf der 41. Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker am 1. Juni 1928 in Dresden.

(Eingeg. 1. Juni 1928.)

Im Kampf gegen tierische Schädlinge spielt das Arsen heute eine wichtige Rolle. Es wird in Verbindung mit anderen Substanzen zum Bespritzen des Obstes und besonders der Trauben verwandt und über ganze Wälder und Kulturflächen durch Flugzeuge ausgestreut zur Vernichtung von Baumschädlingen, welche teilweise die Wälder zu vernichten drohen. Durch diese Maßnahme gegen bestimmte Schädlinge werden auch andere Tiere, und besonders Insekten, in Mitleidenschaft gezogen werden, sofern nicht für deren Schutz besondere Vorsichtsmaßregeln im Einzelfall ergriffen werden können. Die in unserem Institut durchgeführten Untersuchungen von Bienenvergiftungen durch arsenhaltige Abgase einer Fabrik sollen diese ungewollten Mitvergiftungen beleuchten.

In der Nähe einer Metall verarbeitenden Hütte am Rhein war einem Bienenzüchter ein großer Teil der Völker nach und nach eingegangen. Der Züchter vermutete, daß die Tiere in den Blüten und auf den Blättern der Umgegend Arsen aufgenommen hätten und durch diese Arsenzufuhr langsam zugrunde gegangen wären. Es war in der betreffenden Hütte allerdings der sonst benutzte Schornstein, welcher die nötige Höhe aufwies, zur damaligen Zeit in Reparatur und infolgedessen ein niederer Schornstein benutzt worden, welcher die arsenhaltigen Abgase nicht hoch genug über die Hütte umgebenden Höhen hinausbrachte. Infolgedessen zeigten sich z. B. auch an den Wäldern, die von dem Rauch bestrichen wurden, Wachstumsstörungen und sogar Welken des Blattbehangs. An diesen, von den Abgasen bestrichenen Blättern war der Arsennachweis selbst nicht schwer zu führen. Wesentlich schwieriger war die Frage, ob die Bienen wirklich durch diesen Vorgang zu Tode gekommen waren.

Die Untersuchungen der an den Bienenstöcken gesammelten toten Bienen selbst, welche von anderen Stellen ausgeführt worden waren, hatten leider nicht zu einer quantitativen Bestimmung geführt, sondern es war nur der qualitative Nachweis von Arsen in Spuren erbracht worden. Das Marshsche Verfahren, welches von den beiden untersuchenden Chemikern für die Prüfungen angewandt worden war, ergab einen positiven Arsenbefund. In dem einen Fall sind 5 g Bienen zur Untersuchung benutzt worden, in dem anderen Fall war die Einwaage oder auch die Zahl der angewandten Bienen nicht angegeben worden.

Es ist zu berücksichtigen, daß die Bienen nicht am Ort der Einnahme verendet sind, sondern in den Stöcken, und um diese herum tot aufgefunden wurden. Sie mußten also einen längeren Flugweg zurücklegen. Überhaupt ist nicht mit einer ganz akuten, sondern mit einer chronischen Vergiftung, wenigstens mit einer einige Tage fortgesetzten Giftaufnahme zu rechnen.

Fand der Untersucher in 5 g Bienen nach Marsh noch nachweisbare Mengen Arsen, so müssen in diesen 5 g

mindestens 0,1 mg Arsen vorhanden gewesen sein. Dies ist nach Untersuchungen, welche noch später beschrieben werden sollen, eine außerordentlich hohe Dosis, und es erscheint fraglich, ob die Bienen mit dieser Arsenmenge noch bis zu ihrem Korb zurückfliegen konnten. Es ist aber zu berücksichtigen, daß das Arsen im vorliegenden Fall nicht nur in den Bienen, sondern auch in dem von den Bienen beigetragenen Blütenseim vorhanden war, den sie nicht konsumiert hatten, sondern der sich noch zum größten Teil an ihnen hängend befand.

Das geringe Gewicht von Bienen macht es notwendig, eine relativ große Anzahl dieser Tiere zur Untersuchung zu bringen, denn eine Biene wiegt nur etwa 75 mg.

Zur Beurteilung der tödlichen Arsendosis für eine Biene sei ein anderer Fall herangezogen, der vor Jahren in unserem Institut zur Untersuchung gelangte. Damals waren in der Lüneburger Heide 73 Bienenvölker plötzlich eingegangen, und zwar fand man die Tiere alle um den Stock oder in diesem tot auf. Die Untersuchung ergab damals, daß ein Bienenzüchter der Gegend zur Ausschaltung der Konkurrenten auf die Anflugbretter der Bienenstöcke eine arsenhaltige Zuckerlösung gespritzt hatte, durch welche die betreffenden Völker vergiftet wurden.

Die Untersuchung, die seinerzeit zur Überführung und Bestrafung des Täters führte, ist im Rahmen dieses Referates lediglich für die gefundene Arsenmenge interessant. In 100 g der noch nicht eingetrockneten toten Bienen wurden 7,5 mg Arsen gefunden. Es waren also von den Bienen relativ große Mengen Arsen aufgenommen worden, besonders unter Berücksichtigung des Umstandes, daß die Bienen sofort getötet wurden und von dem arsenhaltigen Zuckerschleim doch wohl nur so viel aufgenommen haben, als zur Tötung ausgereicht hat, nicht aber wie wir Menschen, die wir ein Vielfaches der tödlichen Dosis mit einem Bissen einnehmen können.

Von den luftgetrockneten, zur Untersuchung gelangten Bienen gingen 942 Bienen auf 20 g. Aus dem Arsenbefund berechnen sich für jede dieser Bienen 0,002 mg Arsen. Diese geringe Menge muß also als die Dosis angesehen werden, welche zur Tötung einer Biene ausreicht. Diese Tötungsdosis auf 1 kg lebende Substanz umgerechnet, beträgt also 27 mg As. Vergleicht man diese Zahl mit der tödlichen Arsendosis des Menschen, welche als Minimaldosis mit etwa 100 mg angesehen wird, so reichen beim Menschen pro Kilo Körpergewicht etwa 2 mg As als tödliche Dosis aus.

Zur Beurteilung der ganzen Fragen ist aber noch ein weiterer Umstand heranzuziehen. Schon seit einer Reihe von Jahren ist die Ubiquität des Arsens bekannt. Gosio hat viele in der Natur vorkommende mineralische, pflanzliche und tierische Materialien untersucht,