

Untersuchungen von Günther und Tittel (37) bestätigten und erweiterten die Kenntnisse über die Quantenausbeute bei Röntgenstrahlen. Diese Autoren fanden im Gebiet $\lambda = 0,255 \text{ \AA}$ — $1,54 \text{ \AA}$, daß das Produkt aus Wellenlänge und Quantenausbeute konstant ist. Daraus folgt, daß die pro Grammatom erforderliche Energie bewegter Sekundärelektronen (worauf nach Glockner bei der photochemischen Wirksamkeit der Röntgenstrahlen zu vergleichende Energiewerte den tatsächlichen Verhältnissen gemäß zu beziehen sind) unabhängig von der Wellenlänge etwa 1200 kcal beträgt.

Interessant ist ein Vergleich der Energieausbeuten bei verschiedenen Strahlenarten, wie er in Tab. 2 wiedergegeben ist.

Tabelle 2.

Vergleich der Energieausbeute bei der Photolyse von AgBr (in AgBr-Gelatineemulsionen) bei verschiedenen Strahlenarten.

Strahlenart	kcal pro Grammatom photolytisch gebildetes Ag
Licht 1400 m μ	20
366 m μ	80
Röntgenstrahlen 0,25 Å	1000
α -Strahlen*)	Emanation 3000

*) Hier ist die ganze Energie des α -Strahles eingesetzt. In Wirklichkeit ist die Bremswirkung der Luftzwischenschicht zu berücksichtigen.

Die Energieausbeute bei der Entstehung des latenten photographischen Bildes ist also um so schlechter, je kürzer die Wellenlänge bzw. je größer die Elementarenergie der absorbierten Strahlung ist.

Schrifttum.

(1) Vgl. M. Biltz, diese Ztschr. **47**, 67 [1934] u. DIN-Blatt 4512, Beuth-Verlag G. m. b. H., Berlin SW 19. — (2) R. Luther: Ber. VIII Internat. Kongr. Phot., Leipzig 1932, S. 106 ff. — (3) R. Luther u. H. Staude, Z. wiss. Photogr., Photophysik Photochem. **34**, 40 [1935]. — (4) A. Schilling u. H. Dehio, Photographische Ind. **34**, 167 [1936]. — (5) M. Biltz, Veröff. d. wiss. Zentral-Lab. Agfa, IV, S. 26 ff. S. Hirzel, Leipzig 1935. — (6) M. Biltz u. J. Eggert, vgl. (5), S. 35 ff.; J. Eggert, Z. wiss. Photogr., Photophysik Photochem. **34**, 54 [1935]. —

- (7) W. Rahts u. A. Schilling, Veröff. d. wiss. Zentral-Lab. Agfa, III, S. 153. S. Hirzel, Leipzig 1933. — (8) J. Eggert u. A. Küster, vgl. (5), S. 47 ff., s. auch Kinotechn. **16**, 127 [1934]. — (9) H. Brandes, vgl. (5), S. 58 ff. — (10) A. Küster, vgl. (7), S. 91 ff. — (11) A. Küster, vgl. (5), S. 69 ff. — (12) W. König, Z. wiss. Photogr., Photophysik Photochem. **34**, 15 [1935]. — (13) J. Eggert, vgl. (5), S. 101 ff. — (14) Vgl. (13), dort auch weitere Original-Literatur. — (15) H. Socher u. E. v. Oven, diese Ztschr. **50**, 209 [1937]; dort auch weitere Literatur. — (16) Vgl. z. B. J. Eggert, Agfa-Röntgen-Blätter **7**, 6 [1937]. — (17) H. Arens u. J. Eggert, vgl. (5), S. 166. — (18) Vgl. hierüber zusammenfassend W. Meidinger: Theoret. Grundlagen der phot. Prozesse im Handb. d. wiss. u. angew. Phot., Bd. V. Springer, Wien 1932. — (19) F. Weigert, Z. wiss. Photogr., Photophysik Photochem. **27**, 312 [1930]. — (20) S. E. Sheppard: Ber. VIII. Internat. Kongr. Phot., Leipzig 1932, S. 13. — (21) W. Reinders u. L. Hamburger, Z. wiss. Photogr., Photophysik Photochem. **31**, 32, 265 [1932/1933]. — (22) H. Arens u. F. Lust, vgl. (5), S. 11. — (23) Vgl. den zusammenfassenden Bericht von R. Hilsch, diese Ztschr. **49**, 69, 669 [1936], **50**, 282 [1937]. — (24) B. Gudden u. R. W. Pohl, Z. Physik **16**, 42 [1923], s. auch F. C. Toy u. G. D. Harrison, Proc. Roy. Soc., London Ser. A. **127**, 613 [1930]. — (25) O. Stasiw, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Kl. **1934**, 55. — (26) H. Arens, Z. wiss. Photogr., Photophysik Photochem. **30**, 49 [1931], **31**, 67, 125 [1932], **32**, 65 [1933]; s. auch Zusammenfassung in (7) S. 32 ff. — (27) W. Meidinger, Physik. Z. **36**, 312 [1935]. — (28) F. Weigert, Z. wiss. Photogr., Photophysik Photochem. **29**, 191 [1930], **30**, 217 [1932]; Zus. Darst.: Photogr. Korresp. **70**, 41 [1934]. — (29) G. Schwarz, Photogr. Korresp. **69**, 27 [1933] (Beilage Nr. 5); vgl. dazu auch G. Ollendorff u. R. Rhodius, Z. wiss. Photogr., Photophysik Photochem. **35**, 89 [1936]. — (30) A. Smakula, Z. Physik **63**, 762 [1930]. — (31) F. Löhle, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Kl. **1933**, 271. — (32) A. J. Rabinowitsch u. Ch. S. B. Bagdassarjan, Z. wiss. Photogr., Photophysik Photochem. **32**, 110 [1933/1934]. — (33) I. H. Webb, J. opt. Soc. America **25**, 4 [1936]. — (34) S. E. Sheppard, Z. wiss. Photogr., Photophysik Photochem. **35**, 15 [1936]. — (35) M. Blau u. H. Wambacher, ebenda **31**, 243 [1932/1934]. — (36) M. Blau u. H. Wambacher, ebenda **33**, 191 [1934], **34**, 253 [1935]. — (37) P. Günther u. H. Tittel, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **39**, 646 [1933]; vgl. auch diese Ztschr. **46**, 452 [1933].

[A. 44.]

Wissenschaftliche Fortschritte auf dem Gebiet chemischer Insektizide

Von Dr. L. SPRENGEL, München

Eing.-g. 2. April 1937

Inhalt: Teil I. Toxikologische Prüfungsmethoden für Spritz- und Stäubemittel. — Teil II. Neuere Ergebnisse der Giftwertprüfungen. — Teil III. Prüfung der physikalischen Eigenschaften von Spritz- und Stäubemitteln. — Teil IV. Ersatzpräparate. — Schrifttum.

In den letzten Jahren vor 1930 hatten sich die wirtschaftlichen Verhältnisse derart zugespitzt, daß für die großen, oft vom Staat eingeleiteten und finanzierten Bekämpfungsaktionen, wie sie beispielsweise gegen Forstsäädlinge und im Weinbau erforderlich waren, bessere Grundlagen als die vorhandenen geschaffen werden mußten. Einmal handelte es sich um Erweiterung der Kenntnisse über die Biologie der Schadinsekten, zum zweiten um die Klärung der Entstehung von Insektenkalamitäten. Nach diesen biologischen und epidemiologischen Gesichtspunkten sind zahlreiche Untersuchungen durchgeführt worden. Ein drittes großes Gebiet stellten die Bekämpfungsstoffe, insbesondere Spritz- und Stäubemittel in ihrer Beziehung zu den neu gewonnenen biologischen und epidemiologischen Ergebnissen dar. Lange Jahre waren dafür nur die in der Praxis gewonnenen Erfahrungen maßgebend gewesen. Diese bestimmten die Ansichten über die Brauchbarkeit der von der Industrie gelieferten Stoffe. Die Bewertungen trugen mehr oder weniger subjektiven Charakter. Sie waren untereinander nicht vergleichbar. Infolgedessen konnten auch keine endgültigen Schlüsse

gezogen werden über die Wirksamkeit eines Bekämpfungsstoffes unter verschiedenen Bedingungen. Dies engte die wirtschaftliche Brauchbarkeit dieser Mittel erheblich ein. Erst im letzten Jahrzehnt bahnte sich ein Wandel an, indem durch die Arbeit amtlicher Bewertungsausschüsse die Versuchstätigkeit mit wissenschaftlichen Mitteln begonnen wurde. Damit ist die Prüfung der betreffenden Stoffe in das Stadium des wissenschaftlichen Experimentes getreten.

Das Ziel aller Maßnahmen im Pflanzenschutz ist, Ernteverluste zu verhindern. Die in Zusammenarbeit mit amtlichen Stellen, Industrie und Praxis als brauchbar anerkannten Mittel können dieses Ziel zunächst nur in wenigen Fällen in befriedigender Weise verwirklichen. Fast überall waren Verbesserungen notwendig. Anzustreben ist, daß die Wirkung mancher Stoffe in der Praxis gesteigert werde und daß sich die Stoffe mit andern mischen lassen, damit eine kombinierte Bekämpfung, die gleichzeitig gegen tierische und pilzliche Schädlinge gerichtet ist, durchgeführt werden kann. Außerdem müssen Nebenwirkungen der Giftstoffe auf Pflanzen und Warmblütler vermieden

werden. Dies betrifft vor allem arsenhaltige Mittel. So sehr ihre Wirkung und Reichweite befriedigen, so bedenklich ist die Möglichkeit, daß nach ihrer Verwendung die pflanzlichen Produkte und die aus ihnen gewonnenen Erzeugnisse gesundheitsgefährliche Giftmengen enthalten und daher zu beanstanden sind. Der Ersatz derart bedenklicher Stoffe durch andere ungefährlichere ist vom hygienischen Standpunkt aus schon deswegen dringend, weil mit der Erhöhung der Produktion die vermehrte Verwendung von Bekämpfungsmitteln Hand in Hand geht.

Wie ersichtlich, fällt also der Toxikologie innerhalb der angewandten Entomologie eine außerordentlich wichtige Aufgabe zu. Die Chemie ist bestrebt, die vorhandenen Stoffe zu verbessern und neue zu finden, die Toxikologie muß sie planmäßig nach modernen sicheren biologischen Verfahren prüfen.

Im folgenden sollen die Fortschritte und Erkenntnisse der letzten Jahre in bezug auf Prüfungsmethoden für staub- und spritzförmige Bekämpfungsmittel nach Verfahren und Auswertung mitgeteilt werden. Eine erschöpfende Darstellung der gasförmigen Stoffe in ihrer Beziehung zur Schädlingsbekämpfung ist vor kurzem von Peters (1936) gegeben worden, so daß auf dieses Gebiet hier nicht näher eingegangen wird.

Teil I. Toxikologische Prüfungsmethoden für Spritz- und Stäubemittel.

Kennzeichnung der Insektengifte. Nach den Angriffsstellen unterscheidet man in der Praxis Darm- oder Magengifte und Kontaktgifte. Zu letzteren sind streng genommen auch giftige Gase zu rechnen. Stellt man die primären Giftwirkungen zusammen (Peters 1936), so kann man folgende Gruppen unterscheiden: 1. Atmungsgifte (Blutgifte); zu ihnen gehören mechanisch wirkende, die z. B. durch Umhüllung der Insekten mit Ölhäutchen wirken, und Zellatmungsgifte, durch die in allen Fällen Ersticken eintritt, oder blutzersetzende Gifte. 2. Ätz- und Lösungsgifte, durch die eine chemische Einwirkung auf das Gewebe entweder reduzierend oder oxydierend oder lösend stattfindet. Die ätzende Wirkung von Seifen beruht wahrscheinlich auf deren Fett- und Lipoidlöslichkeit. 3. Zellgifte (Protoplasmagifte), sie enthalten Stoffe, die einfach durch Eindringen in die Zelle und langsames Abtöten des Protoplasmas wirken. Hierher gehören Arsen, Bariumsalze, Blei, aber auch Pyrethrum. 4. Nervengifte; sie umfassen eine große Zahl von Giftstoffen, zu denen auch vielfach solche aus den eben genannten Gruppen zu zählen sind, die neben ihrer spezifischen Wirkung auf Blut, Gewebe und Zellen auch die Nerven angreifen. Daneben gibt es typische Nervengifte, die vor allem Nervenzellen schädigen. Die Geschwindigkeit und Intensität der Reaktionen ist abhängig von der Löslichkeit. So bei Arsen durch Verdauungsflüssigkeiten, durch Resorptionsfähigkeit und Menge, bzw. Konzentration der Giftstoffe.

Der Vorgang der Vergiftung hängt ab 1. von der Eigenart des Giftstoffes, 2. von der Eigenart des Insektes, 3. von den bei der Vergiftung herrschenden Außenbedingungen, die sich sowohl auf den Stoff als auch auf das Insekt beziehen können. Schon geringfügige Änderungen in der Zusammensetzung des Stoffes können das Ergebnis entscheidend verändern. Hierfür spielen auch die dem Grundstoff beigegebenen Träger oder Streckmittel eine wichtige Rolle. Sie vermögen u. a. die Giftwirkung abzuschwächen bzw. zu verstärken. Durch die physikalischen Eigenschaften der Beistoffe (Oberflächenspannung, Viscosität) kann sich auch eine rein mechanische Wirkung auf die Insekten ergeben, die ebenfalls zur Abtötung beitragen oder sie hervorzurufen vermag. Die verschiedene Empfindlichkeit gegenüber Giften wird bedingt durch

Lebensweise und Lebensbedingungen der Insekten, durch Verschiedenheit der physiologischen Vorgänge bei den einzelnen Arten, den Generationen, den Entwicklungsstadien, den Geschlechtern und Lebensaltern. Unter Außenbedingungen, die den Vergiftungsverlauf beeinflussen, wären vor allem zu nennen Temperatur, Luftfeuchtigkeit und Licht.

In einer Reihe von Aufsätzen (1929—1931) beschäftigt sich Stellwaag mit grundsätzlichen Erwägungen über die Bewertung toxischer Eigenschaften, über Zweck und Reichweite der Prüfungsarten für Bekämpfungsmittel. Gleichzeitig unterzieht er die bisher in Deutschland angewandten Prüfungsmethoden einer Kritik. Nach Problemstellung und Methodik müssen folgende Versuchsarten unterschieden werden:

1. **Großversuche.** Sie haben den Zweck, den praktischen Nutzen von Bekämpfungsmitteln festzustellen. Sie vermitteln ein Bild über den Gesamteffekt einer Bekämpfungsarbeit und lassen auch ein vergleichendes Urteil über die dabei entstehenden Kosten, die Menge der verbrauchten Materialien, die Brauchbarkeit der Behelfsapparate, die beste Zeit der Bekämpfung, die Häufigkeit der Anwendung, die Eingliederung der Arbeit in andere praktische Maßnahmen, die Verbesserung der Methoden, die Nebenwirkungen auf Pflanzen, die Eindämmung des Schädlings, die Beeinflussung des Erntegutes u. dgl. zu. Bei der Fülle der unkontrollierbaren Faktoren (Verhalten der Schädlinge in ihrem Mikroklima, physikalische Bedingungen, Ungleichmäßigkeiten der Arbeit, mangelnde Genauigkeit bei Feststellung des Ergebnisses, das z. B. aus Menge und Beschaffenheit des Erntegutes geschätzt wird, und bei der Feststellung des Schädlingsbefalles) sind aber Irrtümer unmöglich auszuschalten.

2. **Parzellenversuche.** Mit ihnen soll, ebenfalls im Freiland, aber auf kleinerem und infolgedessen besser zu überschauendem Gelände mit annähernd einheitlicher Pflanzung, einheitlichem Schädlingsbefall und bei möglichst einheitlichen Außenbedingungen die Brauchbarkeit von Präparaten festgestellt werden. Die Parzellenversuche liefern einen Einblick in die Verhältnisse bei der gerade vorhandenen Kombination von Faktoren. Beide Versuchsarten, für die der Deutsche Pflanzenschutz-Dienst und der Deutsche Weinbauverband seit Jahren einheitliche Richtlinien aufgestellt haben, sind auch insofern wichtig, als von ihnen aus die Probleme bekannt werden, die für die Bekämpfung in der Praxis bestehen. Diese Fragen können aber nur in Laboratoriumsversuchen experimentell bearbeitet werden.

3. **Serien- und 4. Individualversuche.** Mit Hilfe dieser beiden Versuchsarten ist die physiologische Wertbestimmung von Giftstoffen möglich. Stellwaag schlägt vor, sich dabei der gleichen Definitionen zu bedienen, wie sie in der Pharmakologie üblich sind.

Als **Giftigkeit** bezeichnet er die Eigenart eines Stoffes, schädliche Wirkungen zu erzeugen. Zu messen ist die Giftigkeit z. B. durch die Dosis letalis pro Grammgewicht des Insektenkörpers. **Giftkoeffizient** nennt er diejenige Menge eines Stoffes, die schon Störungen erzeugt. Als **Inkubationszeit** wird die Zeit vom Augenblick der Giftaufnahme bis zum ersten Auftreten von Störungen betrachtet. Weitere Bezeichnungen sind **Wirkungsgeschwindigkeit**, **Ausbrechungszeit**, **Sterblichkeit**, deren Bedeutung auf der Hand liegt. Unter **Giftwert** versteht er einen Vergleichswert, keinen absoluten Wert. Bei der Beurteilung mehrerer Stoffe, deren Giftwert bestimmt werden soll, ist für diesen entscheidend der Eintritt des Todes einer Zahl, etwa von 100 %, der Versuchstiere, oder ferner eine vorher festgesetzte Zeiteinheit, oder der Prozentsatz der Toten nach Aufnahme genau bemessener Giftmengen.

Zweck der Serienversuche ist die vergleichende Feststellung des Giftwertes von Präparaten. Es soll ermittelt werden, welche Bekämpfungsstoffe eine bestimmte Anzahl gemeinsam gehaltener Insekten gleicher Art innerhalb einer bestimmten Zeit abtöten. Auch der Serienversuch muß im Laboratorium stattfinden, und zwar mit einheitlichem Tiermaterial. Die pro Individuum verabreichte und aufgenommene Menge des Giftstoffes gilt als nicht bekannt und unwesentlich. Es kommt nur auf die Gesamtwirkung gegenüber einer Anzahl von Tieren an, nicht aber auf den Charakter der Giftwirkung und auf die Dosis letalis. Man kann deshalb auch chemische Verbindungen und Gemenge als Reagenzien benutzen, sowie

Fertigpräparate als Vergleichsmittel. Das Ergebnis wird festgestellt, indem man nach bestimmten Zeitabständen nach der Giftanwendung die lebenden und toten Tiere zählt. Der Vorteil des Serienversuches liegt in der Möglichkeit, eine Anzahl von Präparaten zahlenmäßig in kurzer Zeit zu bewerten. Er gestattet auch, den Nachweis zu führen für ab- und zunehmende toxische Wirkung von Mischungen. Ferner gibt er Aufschluß über die Giftigkeit von Präparaten, die aus nicht bekannten verschiedenen wirksamen Stoffen bestehen, ermöglicht also auch eine vergleichende Prüfung neuer Ersatzmittel.

Der Individualversuch dient dem Studium rein toxikologischer Fragen. Durch ihn sollen der Charakter der Vergiftung, ihr Verlauf und die Giftigkeit der Stoffe mit Hilfe der von den Tieren aufgenommenen aktiven bekannten Giftmenge bestimmt werden. Kontaktgifte werden weniger einverleibt, als vielmehr in bestimmten Dosen äußerlich aufgetragen, bzw. die Tiere werden darin eingetaucht. Die Untersuchung findet im Laboratorium statt, wo die physikalischen Bedingungen bekannt und veränderbar sind. Als Versuchstiere dienen einzeln gehaltene Individuen.

Der genaue Vergleich zur Bestimmung der Giftigkeit eines Stoffes im Tierversuch kann in verschiedener Weise vorgenommen werden. Man unterscheidet die zeitlose und die Zeitmethode. Der zeitlosen Methode zur Bestimmung der Giftigkeit mit Hilfe der tödlichen Dosis gilt als Prüfstein lediglich, ob das Tier stirbt oder nicht.

Die Dosis letalis stellte *Moore* (1917, siehe bei *Stellwaag*) dadurch fest, daß er nach Abschluß des Versuches die Leichen der Tiere und ihre Exkremeante einzeln chemisch analysierte. Die Beziehung Exkremeante : Körper brachte dabei konstante Vergleichswerte, und es ließ sich für die zu vergleichenden Giftstoffe die Beziehung $x = \frac{E}{K}$ ermitteln. Als Einheitswert nahm *Moore* ein Bleiarsen bestimpter Zusammensetzung an, auf das er die reziproken Werte der andern Stoffe bezog. So konnte er eine Wertskala aufstellen, deren einzelne Stoffe lediglich als Vergleichswerte zu gelten haben. Die Methode ist für den angewandt arbeitenden Entomologen in ihrer Anwendung zeitraubend. Sie hat auch den Nachteil, daß bei der Analyse des ganzen Tierkörpers unberücksichtigt bleibt, daß manche Insekten an sich schon arsenhaltig sind. In diesem Falle brauchen also die bei der Analyse gefundenen Giftmengen nicht den tatsächlich aufgenommenen zu entsprechen. Ein anderer Weg, die Dosis letalis zu bestimmen, ist die Einverleibung des Giftstoffes. Sie kann bei Darmgiften durch Injektion vorgenommen werden, die aber meist schwer durchzuführen ist. Leichter kann sie bewerkstelligt werden durch Eingabe von Tropfen per os oder noch zweckmäßiger durch Verfütterung von Blattstücken, die einen bekannten Giftbelag erhalten haben. Die Aufnahme solcher Giftgaben entspricht auch den normalen Verhältnissen. Im Ergebnis wird die verfütterte Dosis des Gesamtgiftstoffes und die verfütterte Dosis des wirksamen Stoffes festgestellt. Durch diese Art der physiologischen Wertbestimmung lassen sich genauere Ergebnisse erhalten als durch die chemische Analyse, und man kommt auch rascher zum Ziel. Folgende Untersuchungen lassen sich auf diese Weise anstellen:

1. Genauer Vergleich von Gesamtstoffen in mehr oder weniger komplexer Zustandsform.

2. Genauer Vergleich der einzelnen Gifte, z. B. essigsaurer Kupferarsenit, Calciumarsenat, Bleiarsenat, Kieselfluorid.

3. Genauer Vergleich der Zustandsformen und Träger der Gifte.

4. Genauer Vergleich der wirksamen Prinzipien, z. B. As_2O_3 mit As_4O_3 .

5. Genaue Bestimmung der Gesamtwirkung verschiedener Komponenten auf das Endsystem.

Bei der Verabreichung von Blattstücken nach der *Campbell-Stellwaagschen* Methode wird die Dosis letalis durch Wägen und rechnerisch bestimmt. In ähnlicher Weise arbeiteten *Görnitz* sowie *Trappmann* und *Nitsche*, die die Giftstoffe ebenfalls in bestimmten Dosierungen auftragen und danach eine durchschnittliche tödliche Dosis errechnen. Diese wird also nicht für das einzelne Tier bestimmt, wie *Stellwaag* dies tut. Wie für die Beurteilung reiner Stoffe, so kann die zeitlose

Methode auch bei der Prüfung von Handelspräparaten verwendet werden. *Lang* und *Welte* (1930) behandeln im Verstäubungsapparat Tiere mit Handelskontaktmitteln und bewerten diese dadurch, daß sie bei den einzelnen die Zahl der getöteten Tiere feststellen. Für *Kemper* (1935) gilt als zahlenmäßig zu erfassender Wert die kleinste Pulvermenge, die notwendig ist zur Abtötung aller Versuchstiere. Diese tödliche Mindestmenge, die er nicht mit der Dosis letalis verwechselt haben will, wird in Beziehung gesetzt zu einer bestimmten Raumgröße oder einem Flächenmaß oder einer Wassermenge. Bei der Bewertung soll festgestellt werden die Giftwirkungsgeschwindigkeit bis zum Eintritt einer spezifischen Reaktion, z. B. von Lähmung, falls auf diese der Tod folgt.

Die Zeitmethode zur Bestimmung des Giftwertes will den Einheitswert Zeit festlegen, auf den alle anderen gefundenen Werte rechnerisch bezogen werden. Welche der einzelnen Möglichkeiten der Zeitmethode, die hier angeführt werden, zur Verwendung kommen, hängt von Natur und Wirkungsweise der betr. Giftstoffe ab.

1. Der Vergleichswert kann sein der Eintritt des Todes von 100% der Tiere nach bestimmter Zeit. Die Konzentrationen werden auf die Abscissen, die reziproken Werte der Zeit auf die Ordinaten aufgetragen. In neuerer Zeit hat sich in den Vereinigten Staaten als Vergleichswert 50% toter Tiere eingebürgert, an Stelle von 100%. Man benutzt niedere Konzentrationen und nimmt steigende Mengen, bis man an 50%ige Abtötung herankommt. Dies hat den Vorteil, daß man weniger Versuchstiere benötigt. *Markovitch*, der in dieser Weise arbeitet, gibt folgende Gleichung an: K (Giftwert) = $\frac{1}{t \text{ (Zeit)}} \cdot \log \frac{1}{\text{Konzentration}}$. Für die Berechnung des Giftwertes bei Kontaktstoffen zählten *Peet* u. *Grady* (1928) nach bestimmter Zeit die toten und lebenden Tiere. War C der Prozentsatz der lebenden unbehandelten und T der Prozentsatz der Versuchstiere, so war $100 \cdot \frac{C-T}{C} = x$. Je niedriger x war, um so weniger wirkte der untersuchte Stoff.

2. Der Vergleichswert ist eine vorher festgesetzte Zeit von Minuten. Die Methode kommt besonders für zeitgebundene Gifte, wie Gase, aber auch für Kontaktstoffe, z. B. die Pyrethrine, in Frage. Der Giftwert x ist bei Gasen die Anzahl der Gramm-Moleküle, die ein Insekt in 400 min abtötet. Bei konstanter Giftdosis und veränderlicher Einwirkungszeit — ebenso wie bei veränderlicher Giftdosis und konstanter Einwirkungszeit — gilt immer eine bestimmte Gesetzmäßigkeit, die graphisch zu veranschaulichen ist. Eine Folge von steigenden Abtötungsergebnissen ergibt eine S-Kurve. An Hand mehrerer solcher Kurven lassen sich die untersuchten Stoffe nach ihrer Giftigkeit ordnen, ein Auswertungsverfahren, das bei Gasen, festen Stoffen und Lösungen angewendet werden kann. Beim Beurteilen und Vergleichen von Gasen kommt man zur Feststellung einer Tödlichkeitsziffer oder Wirkungszahl, die man aus Milligramm pro Kubikmeter (Konzentration) und Minuten (Zeit) oder praktischer aus Gramm und Stunden errechnet (*Peters*). Die Abhängigkeit der 100%igen Tödlichkeitsziffer von Zeit und Konzentration läßt sich graphisch wiedergeben.

3. Der Vergleichswert ist der Prozentsatz der Toten nach Aufnahme genau bemessener Giftmengen. Zur Bewertung der Schnelligkeit der Giftwirkung wird der reziproke Wert der Zeit des Todeseintrittes verwendet. Indem man auf die Ordinate die Konzentration, auf die Abscisse die reziproken Werte der Zeit einträgt, erhält man eine Schnelligkeitskurve.

4. Der Vergleichswert ist ein bekanntes Insektizid. Angenommen ein Insekt, das ein unbekanntes Gift (x) gefressen hat, stirbt nach 10 Tagen, ein anderes, das Schweinfurtergrün aufnahm (1), nach 5 Tagen, so verhalten sich die toxischen Werte der beiden Gifte umgekehrt wie die Lebensdauer des Insekts. Es ist dann $x : \text{Schweinfurtergrün} = 5 : 10 \cdot x = \frac{5}{10} \cdot 1 = 0,5$ = gesuchter Giftwert. Das von *Holloway* aufgestellte Gesetz lautet: „Wenn die Lebensdauer eines vergifteten Insekts für den toxischen Wert eines Insektizides maßgebend sein soll, so verhalten sich die toxischen Werte beider Verbindungen wie die Lebensdauer der gefütterten Arten, voraus-

gesetzt, daß die Insekten der gleichen Spezies angehören und die Umweltfaktoren gleich sind."

Im Individual- und Serienversuch wird ein einwandfreies Messungsergebnis gefordert. **Beobachtungsfehler**, die bei der technischen Ausführung vorkommen, müssen daher rechtzeitig erkannt und vermieden werden. Sie beziehen sich in der Hauptsache auf: 1. das Tiere Material, 2. die Art der Giftdarreichung, 3. die Beachtung der Umweltfaktoren, 4. die rechnerische Auswertung. Über die Anforderungen, die nach dieser Richtung gestellt werden sollen, sei daher im folgenden Näheres ausgeführt.

1. Tiermaterial: Die Tiere, an denen Vergiftungsversuche vorgenommen werden, müssen von gleicher physiologischer Beschaffenheit sein. Gleiche Größe, gleiches Gewicht, gleiches Alter, gleicher Entwicklungszustand sind Hinweise dafür. Die Tiere sollen nicht unmittelbar vor der Häutung stehen und dürfen nicht parasitiert sein. Die zu bekämpfenden Schädlinge, für deren Vernichtung die Giftstoffe eigentlich bestimmt sind, werden in dem Stadium, das einer chemischen Behandlung zugänglich ist, jeweils nur in beschränkter Zahl vorhanden sein. Die labormäßige Mittelpunktprüfung könnte, wenn sie sich lediglich auf solche Tiere beschränkte, daher nur in wenigen Arbeitswochen und auch dann nicht in der gewünschten Genauigkeit vorgenommen werden. So lag es nahe, zu Laboratoriumsuntersuchungen Test- oder Standard-Tiere heranzuziehen. An diese stellt *Stellwaag* folgende Anforderungen: sie müssen immer in größten Mengen zur Verfügung stehen; sie sollen möglichst im Laufe des ganzen Jahres erhältlich sein; ihre physiologischen Ansprüche, morphologischen Eigenschaften und biologischen Verhältnisse sollen weitgehend bekannt sein; sie sollen normales Verhalten unter extremen äußeren Verhältnissen, also geringe Variation, aber deutliche Empfindlichkeit gegenüber Giften aufweisen; daneben Resistenz gegenüber Krankheiten; die Zucht soll einfach sein; schließlich wird große Fruchtbarkeit und für Untersuchungen mit Darmgiften starker und regelmäßiger Fraß gefordert.

Nach *Campbell* eignen sich als Standard-Tiere für Darmgifte in hervorragendem Maße die Raupen des Seidenspinners *Bombyx mori*. Auch *Stellwaag* benutzte sie als Standard-Tiere. Die ebengenannten Bedingungen werden von ihnen großteils erfüllt. Bei geeigneter Zucht in Staffeln stehen sie wenigstens 3—4 Monate hindurch zur Verfügung. Nach *Janisch* ist bei richtig durchgeführter Zucht ihre Sterblichkeit gering. Als Test-Tiere für Darmgifte sind vielfach auch Stabheuschrecken benutzt worden. Ihre Zucht ist außerordentlich einfach und billig, die Tiere sind in verschiedenen Stadien das ganze Jahr hindurch vorhanden, man kennt ihre Lebensbedingungen ziemlich genau. Zu beanstanden wären die schon erwähnten häufigen Fraßpausen, deren Verlauf und Ursachen nicht vorher bestimmbar sind. Sie sind außerdem Nachtresser, was eine besondere Versuchsanordnung bedingt, und Langsamverdauer und vermögen lange zu hungrig, was sich für die Prüfung von Darmgiften als ungünstig erweist. *Görnitz* (1933) verwendete Tiere im II. Stadium, deren größere Giftempfindlichkeit er durch die an sich geringere Nahrungsaufnahme als ausgeglichen ansieht. Nach *Marcovitch* sollen sich für die Prüfung von Darmgiften auch Stechmückenlarven eignen. Zur Prüfung von Kontaktstoffen benutzten englische und amerikanische Autoren in der Hauptsache Blattläuse, z. B. *Aphis fabae*, die sich an Sauboline Monate hindurch züchten läßt. Für die Prüfung von Gasen kommen verschiedene Tiere in Frage. In neuerer Zeit benutzte *Kirchner* (1932) die Blattlaus *Macrosiphum tulipae* zur Beurteilung gasförmiger Stoffe, deren Wirkungsgeschwindigkeit er auf Grund der Schlagfrequenz des Dorsalgefäßes unter verschiedenen Temperaturbedingungen feststellte.

Eine Reihe neuerer Untersuchungen erwies, daß die einzelnen Insektenarten auf Giftstoffe verschieden reagieren. So zeigten *Trappmann* und *Nitsche* (1935), daß Seidenraupen gegenüber manchen Arsenalzen weniger empfindlich waren als Stabheuschrecken. Andrerseits wirken bei Seidenraupen die Stoffe Pyrethrine, Rotenon, Nicotin besonders rasch vergiftend. Blattläuse starben auf Pyrethrum- oder Rotenon-Bespritzungen zu 100%, Obstmade und Nonne wurden im gleichen Verhältnis nicht vergiftet. Pyrethrum töte die Raupen des Tagpfauenauge restlos, Rotenon dagegen nicht.

Nach neueren Erfahrungen wirken manche synthetischen Präparate in hohem Maße elektiv. So kann man der Meinung sein, die auch ausgesprochen wurde, daß die Verwendung von Test-Tieren zu falschen Schlüssen führt. Andere Untersuchungen haben wieder ergeben, daß die Giftempfindlichkeit mehr quantitativ als qualitativ wechselt. Es ist demnach sehr wohl möglich, die Vorteile der Test-Tiere zur vorläufigen Prüfung auszunutzen. Ebenso ist der Vergleich der Giftigkeit und des Giftwertes möglich. Für die praktische Verwendung müssen allerdings die Präparate in der Enduntersuchung an dem zu bekämpfenden Schädling nachgeprüft werden.

Gerade die neueren Untersuchungen weisen darauf hin, daß als Standard-Tiere benutzte Insekten noch viel eingehender studiert werden müssen als bisher. Es gibt sicherlich noch eine Reihe von Vorgängen, deren Einflüsse auf den Vergiftungsverlauf man nicht kennt. Nach dieser Richtung lieferte *Janisch* (1932) einen Beitrag. Er fand, daß Individuen derselben Population bei Seidenraupen Wachstumsunterschiede zeigen, die durch Aufeinanderfolge zweier Einflüsse wie Temperatur und Hungerperiode verstärkt werden können. Die Nichtbeachtung solcher individueller Unterschiede könnte leicht zu Versuchsfehlern führen. Es wäre auch denkbar, daß bei Auswahl der Tiere aus einer Zucht solche in den Versuch einbezogen würden, die durch vorhergehendes Hungern andere pH-Werte aufzeigen als Tiere, die nicht gehungert haben, die also Darmgiften gegenüber anders reagieren würden. Es ist daher *Janisch* beizupflichten, wenn er für die toxikologische Prüfung eine stärkere Beachtung der Individualitätsfrage fordert. Vielleicht wäre von hier aus auch das Verhalten der Insekten gegenüber subletalen Dosen, die eigenartigen Nachwirkungsscheinungen von Darmgiften bei der folgenden nächsten und sogar übernächsten Generation zu untersuchen.

2. Giftdarreichung: Bei Versuchen im Laboratorium zur physiologischen Wertbestimmung muß mit gleichbleibenden und jederzeit reproduzierbaren Spritz- und Stäubebelagen gearbeitet werden. Im Gegensatz zu früher, wo die aufgetragenen Mengen nach dem Augenmaß abgeschätzt wurden, hat man jetzt Dosierungsapparate im Gebrauch. Sie ermöglichen die Verteilung gleichmäßiger Mengen, die entweder beim Auftragen oder nachher gewogen und dem Giftgehalt nach bestimmt werden. Für Individualversuche eignet sich der *Campbell-Stellwaag*-Apparat (1929).

Er besteht aus einem Glaszyylinder (Präparatenglas) mit ebenem Kragen (äußerer Durchmesser etwa 25 cm, Höhe 30 cm) und ruht mit der Öffnung nach unten auf einem Holzschemel. Dieser ist in der Mitte durchbohrt und mit einem breiten Kork verschlossen. Durch den Kork läuft eine Glasröhre bis etwa in ein Drittel des Zylinderhohlraumes. Sie setzt sich nach unten fort in eine Pulverflasche, in die etwa 4—6 cm³ des zu verstäubenden Stoffes eingefüllt werden. Eine zweite in die Pulverflasche führende Glasröhre steht mit einem Handgebläse in Verbindung. Durch Druck auf das Gebläse werden die Pulver in den Zylinder getrieben, der von einem leichten Nebel erfüllt wird. Man hebt ihn dann ab und setzt ihn auf eine bereitliegende Glasscheibe, auf deren mit Filtrierpapier bedekter Fläche ausgestanzte Blattstücke liegen, die den Staubbelag erhalten sollen. Die Menge des auf die Blättchen gelangenden Belages berechnet man an Hand mitbestäubter Deckgläser. Die Blattstücke werden den Versuchstieren verabreicht und die von ihnen aufgenommenen Mengen samt dem Giftbelag mit Hilfe von Vergroßerungsmaßnahmen zeichnerisch festgehalten. Den Flächeninhalt liest man entweder an Millimeterpapier ab oder berechnet ihn mit dem Planimeter. An Hand der Giftgehaltsbestimmung der Deckgläser läßt sich die verabreichte Menge des Gesamtgiftstoffes sowie die verabreichte Menge des wirksamen Stoffes ermitteln. Ein Nachteil des Apparates ist die Notwendigkeit der nachherigen Berechnung. Vorteile sind seine Billigkeit und leichte Handhabung.

Einen ähnlichen Apparat zur Prüfung von Kontaktstoffen haben *Lang* und *Welte* (1930) entwickelt.

Er besteht ebenso aus Glasglocke, Glasplatte und einem Pulverzerstäuber. Die zu behandelnden Tiere werden in Drahtgazettwringern in die Glasglocke gebracht und darin bestäubt. Nachteilig ist, daß je nach Feinheit der Pulver die Dosierung mehr oder weniger ungenau ist. Voluminöse Pulver lassen sich nur unvollkommen verstäuben. Es bleibt immer ein Teil im Zuführungsrohr zurück. Die austretende Menge aber ergibt häufig keinen genügend haftenden Belag. Je nach der Haftfähigkeit der Pulver setzt sich beim Ausblasen ein Teil an den Glaswänden ab, so daß der auf den Boden bzw. auf die Tiere gelangende Teil mengenmäßig bei verschiedenen Mitteln wechselt. Es ist also die Genauigkeit der Dosis nicht verbürgt, besonders da eine nachhere Bestimmung wie beim *Stell*

waagschen Verfahren nicht stattfinden kann. Der Apparat gestattet aber einen vorläufigen groben Vergleich der Giftstoffe.

Einen Dosierungsapparat für staubförmige Stoffe hat Görnitz (1933) beschrieben.

Er besteht aus einer chemischen Waage mit einer Empfindlichkeit von etwa 2—5 mg. An Stelle der rechten Waagschale ist eine Aufhängevorrichtung angebracht, die eine Dosierungsfläche und ein Gegengewicht aus Messingrohr trägt, das diese Fläche und die darauf gelegten Versuchsstoffe im Gleichgewicht halten soll. Um die Waage durch das Gegengewicht möglichst wenig zu belasten, ist dieses nach oben, bis über den Waagebalken, dem es ringförmig umschließt, verlängert und verläuft in einen möglichst langen Hebarm. Dieser trägt ein kleines Laufgewicht, durch dessen Verschiebung die Dosierungsfläche bei jeder Lage in horizontale Lage gebracht werden kann. Als Dosierungsflächen dienen Celluloidplatten in Größe 25×25 cm. Sie ruhen, um rasch entfernt werden zu können, ohne weitere Befestigung auf einem leichten Drahtrahmen. Die beschriebene Dosierungsfläche brachte Görnitz in Verbindung mit einem Wägeraum und einem Vernebelungsraum, in dem die gleichmäßige Verteilung des Staubes gewährleistet wird. Zum Bestäuben dient ein Staubsauger. Sollen ganze Pflanzenteile bestäubt werden, so kommen sie in den Vernebelungsraum. Die Dosierungsfläche stellt dann eine registrierende Fläche dar. Die Mengen Staub, die sich im Vernebelungsraum auf den Pflanzenteilen absetzen, entsprechen denjenigen, die etwa bei Freilandbestäubungen auf die Pflanzen einer bestimmten Fläche entfallen würden. Es wird also hierbei nicht auf eine absolute Menge Staub Wert gelegt, sondern auf Verhältnisse, wie sie etwa im Freiland herrschen. Daneben ist es jederzeit möglich, genau dosierte Giftmengen auf Blättern, die auf die Dosierungsfläche selbst gelegt werden, zu erzeugen.

Der Apparat kann auch zur Dosierung von Spritzflüssigkeiten benutzt werden. Im Vernebelungsraum wird mit einem fein verteilenden Zerstäuber, den man mit der Hand gleichmäßig bewegt, ein auf die Dosierungsfläche herabsinkender Flüssigkeitsnebel erzeugt. Selbst bei Übung und Sorgfalt wird eine völlig gleichmäßige Belagsmenge nicht zustande kommen. Görnitz ist jedoch der Ansicht, daß sich bei Spritzmitteln eine nicht so genaue Dosierung verantworten läßt. Da ja der Spritzbelag an sich nicht kontinuierlich ist und durch Zusammenfließen einzelner Tröpfchen immer gewisse Ungleichheiten entstehen, erhalte man ohnedies nur Durchschnittswerte.

In Anlehnung an den Apparat von Görnitz schildern Trappmann und Nitsche (1934) eine einfachere Dosierungsvorrichtung.

Von einer Laboratoriumswaage wird eine Waagschale nach außen verlagert und mit einer Wägefläche aus Celloidin versehen. Eine Blechplatte, die dem Stützbalken der Wägefläche durch einen Schlitz genügend Spielraum läßt, trennt den übrigen Teil der Waage von der Wägefläche ab. Mit Mundzerstäuber werden die auf der Dosierungsfläche liegenden Blattstücke mit der Spritzflüssigkeit versehen. Sollen sie einen bestimmten Flüssigkeitsbelag erhalten, so wird, nachdem die Waage eingestellt ist, ein Übergewicht in Höhe der aufzusprühenden Flüssigkeitsmenge auf die Gewichtsschale gelegt und dann aufgespritzt, bis die Waage einspielt. Bei Arsenflüssigkeiten ergab eine Menge von 1,5 g Flüssigkeit einen gleichmäßigen, lückenlosen Belag der 500 cm^2 großen Wägefläche. Voraussetzung für genaue Dosierung ist, daß die zu behandelnden Blattstücke der Unterlage dicht anliegen. Will man Insekten auf der Wägeplatte mit flüssigen Kontaktstoffen behandeln, so muß sich die Menge der Spritzflüssigkeit nach der Körperbeschaffenheit der Tiere richten. Für Kiefernspinnerraupen und Erlenblattkäfer dürfen für eine 500 cm^2 große Fläche von brauchbaren Pyrethrum-Spritzmitteln 2 g, von Derris- und Nicotinbrühen 4 g Flüssigkeit ausreichen.

3. Umweltfaktoren: Es ist bekannt, daß sowohl die Vitalität der Tiere und die damit zusammenhängende Nahrungsaufnahme als auch die Verarbeitung des Giftes durch den Körper oder bei Kontaktgiften dessen Empfindlichkeit von den umgebenden abiotischen Faktoren abhängig sind. In ganz besonderem Umfang wird die Giftwirkung von Gasen von Temperatur und Luftfeuchtigkeit beeinflußt. Temperatur und Luftfeuchtigkeit müssen daher in den Versuchen konstant sein. Gegebenenfalls ist unter verschiedenen konstanten Bedingungen zu arbeiten. Die Nichtberücksichtigung der genannten Faktoren kann zu schwerwiegenden Versuchfehlern führen.

4. Rechnerische Auswertung: Eine rechnerische Auswertung ist gerechtfertigt, wenn genügend Tiere in den Versuch einbezogen sind. Als unterste Grenze für die Berechnung von Abtötungsprozenten sollte die Tierzahl 30 pro Versuch zu gelten haben. Ebenso groß muß die Zahl in den jeweils durchgeföhrten Kontrollen, in denen die Tiere normal gehalten werden, oder in den Hunger- und Durstkontrollen sein. Falsche

Beurteilung der Reaktionen der Tiere können die rechnerische Auswertung beeinträchtigen. Hierfür ist zu beachten, daß z. B. manche Gifte, wie Derris, lange vor Eintritt des Todes einen schlafähnlichen Zustand hervorrufen, der allmählich und ohne äußerlich sichtbare Zeichen zum Tod überleitet. Andrerseits kann Wiederbelebung nach längerer Starre erfolgen. Irrtümer in der Beurteilung des Giftwertes können ferner eintreten, wenn im Serienversuch Fraß- und Versuchsbeginn gleichgesetzt wird, ohne daß beobachtet wurde, daß dies tatsächlich der Fall ist. Görnitz löst, um solche Fehler zu vermeiden, den Serienversuch deshalb bei Stabheuschrecken, bei denen häufig Fraßpausen von kürzerer und längerer Dauer eintreten, in eine Reihe von Einzelversuchen auf, indem er die Tiere isoliert und ihre Reaktionen und Verhalten gesondert aufzeichnet. In gleicher Weise haben Trappmann und Nitsche gearbeitet. Für die Erkenntnis der Versuchsfehler, soweit sie im Verhalten der Tiere begründet sind, ist eine genaue Protokollierung auf vorgedruckten Formularen eine wesentliche Hilfe.

Teil II. Neuere Ergebnisse der Giftwertprüfungen.

Über verschiedene Giftwirkungsweise und Giftwertbestimmung von Arsenpräparaten lieferten Trappmann und Nitsche (1933) an Hand von Einzel- und Käfigversuchen einen Beitrag. Ihre Versuchstiere waren Seidenraupen und Stabheuschrecken. Maßstab für die Bewertung der Stoffe war die Zeit des Absterbens und die Größe des Giftfraßes, der durch Nachzeichnen der Blattumrisse festgestellt wurde. Schweinfurtergrün, Calciumarsenat und Bleiarsen hatten, wenn sie ohne Beimischungen benutzt wurden, ausreichende Giftwirkung auf Stabheuschrecken, mit einer geringen Überlegenheit der beiden erstgenannten Stoffe. Gegenüber Seidenraupen zeigten Schweinfurtergrün und Bleiarsen größere Wirksamkeit als Calciumarsenat, trotzdem von diesem, gemessen an der Größe des Giftfraßes, erheblich mehr aufgenommen wurde als von den beiden anderen Stoffen. Calciumarsenat hatte also eine andere Wirkungsgeschwindigkeit. Dies stellte sich noch mehr bei Heranziehen verschiedener Stadien von Seidenraupen heraus. Die Ursache scheint in der Freßlust oder Freßunlust zu liegen, die wiederum bedingt ist durch die Länge der zwischen den Häutungen liegenden Zeitspannen, d. h. also durch das Tagesalter der Raupen. Mit der Zugabe von Kupferkalk- oder Schwefelkalkbrühe veränderte sich die Giftwirkung der drei geprüften Arsenpräparate. Calciumarsen + Schwefelkalkbrühe wirkte bei Stabheuschrecken besser als Bleiarsen + Schwefelkalkbrühe. Andrerseits zeigte letztere Kombination bessere Giftwirkung bei Seidenraupen. Es ist also i. allg. nicht angängig zu behaupten, daß Zugabe von Kalk oder Kupferkalk- oder Schwefelkalkbrühen immer den Giftwert der genannten Präparate herabsetze oder fraßabschreckend wirke.

Die Ursachen dieser verschiedenen Giftwirkungsweise liegen begründet einmal in der Natur der Stoffe, dann in der spezifischen Reaktion der Tiere. Nach Trappmann und Nitsche bedingt bei sonst gleicher Art des Arsenalzes höherer Arsengehalt auch höhere Giftwirkung. Diese scheint hauptsächlich von der Stabilität und der damit verbundenen Wasserlöslichkeit der verschiedenen Arsenverbindungen beeinflußt zu sein. Daher die eben besprochenen Unterschiede, je nachdem saure oder neutrale oder basische Salze zur Anwendung kamen. Nach früheren Feststellungen (Lovett und Robinson, siehe Trappmann u. Nitsche 1933) ist die zur Abtötung führende Menge an As_2O_3 an sich gleich, die Menge aber, die absorbiert wird, abhängig von der Stabilität des Salzes. Von hier aus erklären sich auch die Abänderungen in der Giftwirkung bei verschiedenen zusammengesetzten Mischbrühen. Einige weitere Beispiele für die Abhängigkeit der Giftwirkung vom Stoff seien hier herangezogen. Nach Beran u. Watzl (1934) ist die Wirksamkeit der Obstbaumkarbolineen weit-

gehend beeinflußt von deren Gehalt an hochsiedenden Stoffen, besonders der Fraktionen über 27°. Daß die Teilchengröße die Giftwirkung und Giftwirkungsgeschwindigkeit bestimmen kann, geht aus Untersuchungen von *Buchmann* (1934) und *Zacher* (1931) hervor. Die chemische Beständigkeit steht ebenfalls in enger Beziehung zur Giftwirkung. Besonders für die Verwendung von Giftstoffen in der Praxis spielt dies eine Rolle. Verhältnismäßig lange Beständigkeit von Nicotin und Pyrethrum stellte *Märks* (1935) bei Untersuchungen über die Einwirkung beider Stoffe auf Eier von Apfel- und Traubenzwickler fest, wobei er auch aus seinen Versuchen nicht mit Sicherheit schließen kann, daß beide Stoffe als Kontaktgifte wirken. Beständigkeit von Nicotin in fertigen Spritzbrühen für einen Zeitraum von 3—4 Tagen hat *Bodnar* (1935) ermittelt.

Für die Abhängigkeit der Giftwirkung von spezifischen Reaktionen der Tiere bietet die Untersuchung von *Trappmann* und *Nitsche* Beispiele. Sie führen die Giftigkeitsunterschiede auf Verschiedenheiten der pH-Werte beider Versuchstiere zurück. Frühere Arbeiten hatten schon ergeben, daß die pH-Werte der Darmsäfte des Einzeltieres bei Insekten je nach dem Darmabschnitt verschieden sind, und daß sie sich auch bei den einzelnen Insektengruppen unterscheiden. Mit dem Entwicklungszustand ändert sich also der pH-Wert, während er offenbar im gleichen Entwicklungsstadium konstant zu sein scheint. Je nach der Stabilität scheinen die Gifte den verschiedenartigen Verdauungssäften der einzelnen Tiere zu widerstehen. Die geringste Giftwirkung wäre in Ableitung dieser Erscheinungen dann zu erwarten, wenn stark basische Verbindungen mit sauren Verdauungssäften in Berührung kommen. Sie würden dann nicht mehr gelöst werden können. Hierin liegt vielleicht die Ursache für die geringe Angriffbarkeit der Stabheuschrecke durch Calciumpräparate. Dies stimmt mit Feststellungen von *Tietz* (1934) überein, der bei Untersuchungen über Honigmagen und Mitteldarm der Honigbiene fand, daß saure Arsenverbindungen toxischer waren als basische, offenbar wegen ihrer größeren Unbeständigkeit. Untersuchungen an der Biologischen Reichsanstalt über die pH-Werte von Stabheuschrecken, Seidenraupen, den Raupen von Schwammspinner, Nonne und Forleule ergaben für Vorder-, Mittel- und Enddarm jeweils kleinere oder größere Differenzen. Danach müßten Stabheuschrecke und Forleule die im Darm befindlichen Arsensalze leichter angreifen und arsenanfälliger sein als die Seidenraupe. Wenn nach dem Vorstehenden der pH-Wert des Mitteldarmes ausschlaggebend ist, so läßt sich damit vielleicht auch die veränderte Giftwirkung durch Mischbrühen erklären. *Trappmann* und *Nitsche* machen darauf aufmerksam, daß außer den Mitteldarmsekreten auch die Speicheldrüsensekrete in Zukunft zu untersuchen seien. Vielleicht spielt auch die Reaktion der Nährpflanze eine Rolle. Es wäre denkbar, daß Nährpflanzen mit sehr saurer Reaktion als Nahrungsbrei die Löslichkeit der Gifte ändern und dadurch eine Beeinflussung der Giftwirkung eintreten lassen könnten.

Wie aus den Giftwertbestimmungen von **Kontaktgiften** hervorgeht, spielt hier die spezifische Beschaffenheit der Versuchstiere eine noch ausschlaggebendere Rolle als bei Darmgiften. *Trappmann* und *Nitsche* (1935) untersuchten Pyrethrine und Rotenon auf ihre Wirkung bei verschiedenen Insekten. Sie benutzten Stammlösungen beider Stoffe, die in bestimmten Mengen mit Hilfe der geschilderten Dosierungsvorrichtung aufgespritzt und Pulver, die mit dem Verstäubungsapparat von *Lang* und *Welte* aufgestäubt wurden. Das Ergebnis war eine deutliche Überlegenheit der Pyrethrine über Derris, ferner eine Bestätigung der schon bekannten Tatsache, daß beide Gifte auf verschiedene Tierarten und auf Vertreter derselben Art ganz verschieden wirkten. Erklärungen hierfür werden nicht gegeben.

Eine chemische und in Verbindung damit physiologische Wertbestimmung nach der gleichen Versuchsanordnung wie bei *Trappmann* und *Nitsche* haben *Fischer* und *Nitsche* für Derris-Extrakte unternommen. Sie wollten die Rolle der Rotenonbegleiter und des Rotenons auf dem angegebenen Wege klären, d. h. feststellen, ob Rotenon als der wirksame Bestandteil von Derris anzusehen sei, oder ob Derriswurzelextrakt stärker wirke als sein Rotenongehalt, eine Angabe, die sich in der Literatur mehrfach findet. Mit zwei neuen colorimetrischen Methoden, der polarimetrischen und der vereinfachten *Takei*-Methode, wurden Derrisextrakte bestimmt und dann im Serienversuch an der sehr empfindlichen Seidenraupe und der sehr widerstandsfähigen Kiefernspinnerraupe auf Giftigkeit geprüft. Es konnte der Nachweis erbracht werden, daß für die Giftigkeit in erster Linie Rotenon, nicht aber seine verwandten Begleiter, maßgebend ist. Die Giftwirkung der Derrisextrakte entsprach ungefähr ihrem Rotenongehalt, obwohl zur Extraktion chemisch wie physikalisch verschiedene Lösungsmittel benutzt worden waren. Nur bei zu kurzer Extraktion war noch eine restliche Giftigkeit der Wurzel zu bemerken. Nach erschöpfender Extraktion lag im Extrakt die Gesamtmasse des Wurzelstoffes unzersetzt vor. Die gemahlene Wurzel, die auf das gleiche Mittel verteilt wurde, das zur Streckung der Wurzel selbst gedient hatte, war aber dem Extrakt als Stäubemittel toxisch deutlich überlegen. Als Erklärung dieses Unterschiedes wird angenommen, daß in Wurzel und Kunstprodukt (Extrakt) der Giftstoff sich in sehr unterschiedlicher Verteilung befindet. Die ideal feine Verteilung, die in den Zellen des Wurzelpulvers vorhanden ist, kommt offenbar beim Kunstprodukt nicht zustande. Auch im Wirkungsverlauf zeigt sich eine Verschiedenheit zwischen Wurzelpulver und Extrakt. Die Wurzel bewirkt sofort nach der Anwendung hohe, dann aber rasch abfallende Abtötung, die Giftwirkung des Extraktes steigt sich langsam aber progressiv. Hierin darf man vielleicht einen Beweis dafür sehen, daß auch im Extrakt die Wirkstoffe unzersetzt vorliegen, aber infolge ungünstiger physikalischer Verhältnisse erst allmählich zur vollen Wirkung kommen können. Die praktische Folgerung dieser Feststellung wäre, daß bei Mitteln gleichen Rotenongehaltes diejenigen, die Wurzelpulver enthalten, höher zu werten sind als Zubereitungen aus Extrakten.

Mit der Uneinheitlichkeit der Wirkungsweise von Pyrethrum und Derris beschäftigt sich *Klinger* (1936). Er will klären die Giftwirkung beider Stoffe, die Abhängigkeit vom anatomischen Bau und der Physiologie des Insektenkörpers, die verschiedene Giftempfindlichkeit einzelner Arten und Individuen und den Verlauf der Giftwirkung beider Stoffe im einzelnen.

Zum Nachweis von Pyrethrinen im Körper verwendet er folgende Methoden: Mikroskopische Untersuchung von Gewebsstücken an verschiedenen gefärbten Schnitten, Messung der elektrischen Leitfähigkeit des Bauchmarkstranges mit Saitengalvanometer, Bestimmung der pH-Werte nach *Trenel* mit einer Chinhydronelektrode, Leitfähigkeit der Körperflüssigkeit, Bewegungen der Raupen in Erregungszuständen auf rotierender Trommel eines Kymographions. Er benutzte die Giftstoffe als reine Substanzen, seine Stammlösungen enthielten 0,15% Pyrethrin bzw. Rotenon. Für die Auftragung von Spritzflüssigkeiten verwendet er die Dosierungswaage von *Trappmann* und *Nitsche*, für die Applizierung der staubförmigen Stoffe den Apparat von *Lang* und *Welte*. Eine Dosis toxicum für Pyrethrine und Rotenon, bei der die Empfindlichkeitsunterschiede der einzelnen Arten deutlich kennbar wurden, war nicht zu finden. Daher wurde eine Mitteldosierung verwendet, die wenigstens bei Pyrethrinen einigermaßen abgestufte Unterschiede in der Giftempfindlichkeit einzelner Arten erkennen ließ. Brauchbare Vergleichswerte ergab auch die von *Trappmann* und *Nitsche* 1935 benutzte Konzentration von 0,00015 g Pyrethrin- bzw. Rotenongehalt in 0,1 g Stäubemittel auf

415 cm² Dosierungsfläche in der Verstäubungsglocke. Der Dosierungsfläche der Spritzwaage entsprechend (500 cm²) mußte die flüssige Lösung 0,00018 g Pyrethrin bzw. Rotenon aufweisen. Manchmal wurden die Konzentrationen verdoppelt oder verdreifacht. Zusatzstoffe, wie Seifen, waren ausgeschaltet.

Die Ergebnisse waren folgende: Derris ist als Zellatmungsgift bezeichnet und nachgewiesen, wie dies aus der Literatur bereits bekannt war. Ein Nachweis über seine Einwirkung und sein Eindringen in die einzelnen Organe ist nicht möglich gewesen. Die Wirkung der Derriswurzel mit all ihren Bestandteilen war ihrer Giftigkeit nach stärker als die des reinen Rotenons. (Dies widerspricht den oben mitgeteilten Ergebnissen von *Fischer* und *Nitsche*!) Für die Giftwirkung von Pyrethrum ergab sich die ebenfalls schon bekannte Unterschiedlichkeit bei einzelnen Altersstadien und Insektenarten. Diese Unterschiede sind physiologisch-anatomisch bedingt. Die Giftempfindlichkeit ist abhängig von Bau und Permeabilität der Haut, von der Beschafttheit des Nervensystems, von den Hautsinnesorganen. Für die Cuticula sind ausschlaggebend die Eigenschaften der Epicuticularschicht. Nach *Klinger* reichen bei jungen Raupen von der Hypodermis Plasmafortsätze weit ins Chitin hinein. Bei geringer Dicke des Chitins ist also der Weg von ihnen zum Chitin nur kurz. Von der Hypodermis dringt das Gift vermutlich durch die Nervenbahnen zu den Ganglien. Bei älteren Stadien ist mit der größeren Dicke der Cuticula der Weg länger und die Diffusion schwieriger (siehe auch *Morozow*, 1936). Die Permeabilität der Epicuticula für Pyrethrine hängt zusammen mit deren Gehalt an Fettsäuren und cholesterin-(lipoid-) ähnlichen Stoffen. Pyrethrine sind als Ester lipoidlöslich. Die an Öl oder Talcum gebundenen Pyrethrinerester können durch ihre Fettlöslichkeit auch bei fetthaltiger Cuticula durch die Pseudoporen an die Nervenendigungen gelangen. Vielleicht spielt die Fettlöslichkeit für die Erscheinung der Wiedererholung der Tiere nach eingetretener Pyrethrumvergiftung eine Rolle, wenn der Gifstoff in subletalen Dosen verabreicht worden war. Die durch organische Fettlösungsmittel bewirkte größere Durchlässigkeit des Protoplasmas ist z. B. bei subletalen Chloroformgaben reversibel (*Klinger*). Die Giftempfindlichkeit stellt weiter in Beziehung zur Wasserstoffionenkonzentration der Körperflüssigkeit. Wie bereits *Gößwald* (1934) angab, fand auch *Klinger* bei widerstandsfähigen Tieren niedere pH-Werte. Doch stellte er auch Ausnahmen von dieser Beobachtung fest. Die verschiedene Wasserstoffionenkonzentration der Körperflüssigkeit führt er zurück entweder auf Umlagerung oder auf Zersetzung der Pyrethrine im Körper in giftige Substanzen oder aber auf qualitative Unterschiede in der Zusammensetzung der Nervensubstanz einzelner Arten, so daß die chemisch-physiologischen Reaktionen einmal größere, einmal geringere toxische Wirkungen in der Nervenmasse auslösen würden.

Zu den Außenfaktoren, von denen die Giftwirkung in Abhängigkeit steht, gehören nach *Stellwaag* in erster Linie Temperatur, Luftfeuchtigkeit und Licht. Er wies darauf hin, daß bei niedrigen Temperaturen die Nahrung den Darm passieren kann, ohne daß Verdauung stattfindet. *Görnitz* hat mit Hilfe eines eigens konstruierten Koprographen über Fraß und Kotabgabe forstlicher Raupen Messungen ausgeführt, die für diese Fragen aufschlußreich sind. Er fand zeitliche Übereinstimmung zwischen Fraß und Kotabgabe. Doch beeinflußte der rhythmische Wechsel der Außentemperatur und der Wechsel von Licht und Dunkelheit die Fraßintensität und damit auch die Kotabgabe. Bei Nonnenraupen ist der Fraß am stärksten in der Nacht. Bei Tag treten Fraßpausen ein, die aber mit der durch das Entwicklungsalter zunehmenden Fraßintensität immer kürzer werden und schließlich ganz verschwinden. Nach *Görnitz* steigt ferner die Giftwirkung von Calciumarsenat,

Bleiarsenat, Eisenarsenat und Cadmiumarsenat mit Zunahme der Temperatur. *Gößwald* (1933) stellte fest, daß wie im Laboratorium auch im Freiland Fraßgifte die beste Abtötung erzielten, wenn die Temperaturen weit über oder unter 16—24° lagen. Geringe Luftfeuchtigkeit begünstigte die Giftwirkung. Hohe Luftfeuchtigkeit machte die Raupen widerstandsfähig, ebenso längere Regenperioden. Gegenüber Pyrethrum zeigten Raupen größte Widerstandsfähigkeit innerhalb ihres normalen Entwicklungsoptimums. Oberhalb dieses Optimums trat Beschleunigung, unterhalb Verzögerung ein. Nach *Stellwaag* beeinflußt die Temperatur besonders die Wirkung flüchtiger Stoffe. Bei Seidenraupen, die dem Einfluß wässriger Nicotinlösungen ausgesetzt waren, trat der Tod bei 12° in 6,10 min, bei 22° in 3—5 min, bei 32° in 1—3 min ein. Noch deutlicher waren die Unterschiede bei sehr geringen Konzentrationen. Auch die Lichtverhältnisse scheinen eine nicht unbeträchtliche Rolle zu spielen. Nach *Friedrichs* und *Steiner* (s. *Stellwaag*) steigerte Dunkelheit bei photophilen Tieren deren Mortalität.

Teil III. Prüfung der physikalischen Eigenschaften von Spritz- und Staubmitteln.

Die Bewertung der physikalischen Eigenschaften von spritz- und staubförmigen chemischen Bekämpfungsstoffen ist ebenfalls in den letzten Jahren auf exakte Grundlagen gestellt worden. An die als **Spritzmittel** verwendbaren Lösungen, Emulsionen oder Suspensionen chemischer Verbindungen werden besondere Anforderungen gestellt. Die für ihre praktische Verwendbarkeit wichtigsten Eigenschaften sind: Schwebefähigkeit, Benetzungsähigkeit, Haftfähigkeit oder Regenbeständigkeit.

1. Schwebefähigkeit. Sie ist von der Größe und der Form der suspendierten Teilchen abhängig. Ihre Bestimmung erfolgt mit einem Zweischenkelflockungsmesser (*Trappmann*), der aus einer engen und einer weiten Röhre besteht, welche beide durch eine verschließbare enge Röhre miteinander verbunden sind. In der engen Röhre befindet sich das Vergleichsmittel, in der weiten Röhre die zu prüfende Flüssigkeit. Beide werden durch nachheriges Öffnen des Verbindungshahnes in Verbindung gebracht, und es läßt sich der daraufhin eintretende Höhenunterschied ablesen. Je besser die Schwebefähigkeit der Suspension, um so langsamer die Ausgleichung der beiden Flüssigkeitssäulen.

Nach einer andern Methode von *Hengl* und *Reckendorfer* kann die Schwebefähigkeit geprüft werden mit einem Revolver-sedimentierapparat. Er besteht aus einer sich nach unten verjüngenden Glasröhre, die oben abgeschliffen und mit einem birnenförmigen Kölben versehen ist. In dem Kölben werden 3 g Schweinfurtergrün mit 60 cm³ destilliertem Wasser von 20° 5 min geschüttelt und der Kolben bis zum Rand mit destilliertem Wasser gefüllt, ebenso die Röhre und die auf einem zugehörigen Stativ befindlichen, in Vertiefungen angebrachten 6 Glasgefäße. Die Röhre wird jetzt umgedreht und so in das Stativ gehängt, daß sie unten in ein Glasgefäß taucht und gleichzeitig eine Stoppuhr in Gang gesetzt. Nach 3, 5, 7, 9, 11 und 13 min werden die Glasgefäße auf dem Stativ gewechselt, das über dem Bodensatz stehende Wasser entfernt, die Glasgefäße im Trockenschrank getrocknet und gewogen. Für eine bestimmte Zeit wird ein bestimmter Bodensatz festgelegt. Er soll z. B. nach 9 min 200 mg nicht übersteigen. Nach solchen Grenzwerten werden die einzelnen untersuchten Flüssigkeiten eingeteilt.

2. Benetzungsähigkeit. Spritzflüssigkeiten müssen gute Benetzungsähigkeit besitzen, damit die Tropfen nicht von den bespritzten Flächen abrollen. Dies ist besonders leicht der Fall, wo Blätter einen starken Wachsüberzug aufweisen. Bei der Bestimmung der Benetzungsähigkeit von Lösungen geht man davon aus, daß die Benetzungsähigkeit um so besser ist, je geringer ihre Oberflächenspannung ist; um so größer ist dann die Zahl der Tropfen, mit der die Flüssigkeit aus einer Glasröhre abtropft. Aus der geringen Tropfenzahl läßt sich also auf hohe Oberflächenspannung und schlechte Benetzungsähigkeit schließen. Die Tropfenzahl bestimmt man mit Hilfe von Stalagmometern, capillären Glasröhren, die mit einer Skala versehen sind und an einer Stelle eine Erweiterung haben. In den senkrecht befestigten Röhren wird die Flüssigkeit hochgesaugt und beobachtet, wieviel Tropfen in bestimmter Zeit abfallen. Für bestimmte Mittel hat man bestimmte Tropfenzahlen.

3. Haftfähigkeit. Sie ist abhängig von dem Gehalt der Spritzflüssigkeiten an Kolloiden, die angetrocknet auf ihrer Unter-

lage bei Hinzukommen von Wasser nicht mehr quellen und infolgedessen fest anliegen bleiben. Sie ist also gleichbedeutend mit Widerstandsfähigkeit gegenüber Einflüssen des Regens und als identisch zu betrachten mit Regenbeständigkeit. Einen Apparat zur Prüfung der Regenbeständigkeit entwickelte Görnitz (1935). Er dient zur Schaffung von möglichst den natürlichen Beregnungen entsprechenden Verhältnissen. Im wesentlichen besteht der Apparat aus einer Vorrichtung zur Erzeugung eines Spritzstrahles, einer Blechplatte, die den erzeugten Strahl abknickt und zerteilt, einer schief stehenden Ebene mit bespritzten Aluminiumfolien und einem Meßglas, an dem man die Regenmenge abliest. An einem Gummischlauch, der mit der Wasserleitung und dem Druckmesser verbunden ist, wird eine ausgezogene Glasröhre angeschlossen und mit einem Halter in stets gleicher Höhe befestigt. Darüber in etwa 5 cm Entfernung steht ein schiefgestelltes Blech, das auf und ab geneigt werden kann, so daß der Spritzstrahl, der sich in Tröpfchen zerteilt, in weitem oder engem Winkel gebrochen wird und je nachdem ein größeres oder kleineres Gewicht hat. Um seitliche Tröpfchen abzufangen, kann man einen vorn und unten offenen Blechkasten darüberschieben. Auch dieser kann nach oben und unten geneigt werden, damit die Wassermenge regulierbar ist. Die Tröpfchen fallen in etwa 1 m Entfernung von der Spritzdüse auf eine schief gestellte Glasplatte, die auf einem Stück Blech ruht, das einerseits zu einer Rinne aufgebogen ist. Auf die Glasplatte legt man, u. U. befestigt durch Klammern, eine Aluminiumfolie, die mit dem Bekämpfungsmittel bespritzt oder bestäubt ist und bei völliger Trockenheit gewogen worden war. Während der Beregnung sammeln sich die Tropfen in der Rinne und fließen durch eine Röhre in das verdeckt stehende Meßgefäß. Nach Beregnung in einer gewissen Einheitszahl trocknet man die Aluminiumfolie und wähgt sie abermals. Statt der Wägung kann man auch chemisch untersuchen. Voraussetzung für genaues Arbeiten ist, daß die Aluminiumfolie gleichmäßig mit dem Präparat bedeckt wird. Als Zahlenwert für die Regenbeständigkeit kann man den Prozentsatz des haftengebliebenen Anteils gemäß der Formel $R = \frac{B-F}{S-F} \cdot 100$ berechnen, wobei F das Gewicht einer unbespritzten, S dasjenige einer bespritzten und B dasjenige einer berechneten Folie bedeutet. Auf Grund dieser Berechnungsweise lassen sich Spritzmittel nach ihrer Regenbeständigkeit in eine Zahlenreihe einordnen. Die erhaltenen Zahlen sagen allerdings nichts darüber aus, wie groß die Menge des wirksamen regenbeständigen Bestandteiles ist. Doch läßt sich dies durch chemische Analyse feststellen.

Görnitz fand mit dem beschriebenen Apparat bei einer Reihe untersuchter Mittel erhebliche Unterschiede. Sehr deutlich war der Unterschied zwischen Bleifarsen und Calciumarsen. Die Differenz zugunsten des Bleifarsens betrug hier 35, was sich durch dessen gute insektizide Wirkung im Freiland auch bestätigt. Die auf diesem Wege gefundenen Werte für die Regenbeständigkeit von Präparaten geben gute Anhaltspunkte für die Verhältnisse im Freiland, wenigstens für die Zeit unmittelbar nach einer Spritzung. Später allerdings finden, besonders in Mischbrühen, Umsetzungen statt, die auch die Regenbeständigkeit in ihrer Beziehung zur Giftwirkung beeinflussen werden. Hierüber wären weitere experimentelle Untersuchungen notwendig.

Die meisten der in der Praxis gebräuchlichen **Stäube-mittel** werden gebrauchsfertig geliefert. Der wirksame Stoff ist bei ihnen mit Talkum, Kieselgur oder anderen Stoffen gestreckt. Häufig bestehen sie nicht aus einfachen Mischungen, sondern die wirksame Substanz ist auf einen Träger niedergeschlagen oder gelöst auf einen Trägerstoff gebracht, der dann getrocknet und fein gemahlen wurde. Derartige Vorgänge können zuverlässig nur bei fabrikmäßiger Herstellung erfolgen. Folgende physikalische Eigenschaften von Staubpräparaten müssen der Prüfung unterworfen werden:

1. Verstäubbarkeit. Sie ist abhängig von der Feinkörnigkeit der Pulver, deren spezifischem Gewicht, der Form der einzelnen Teilchen und ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften. Die Feinkörnigkeit und Form der Teilchen kann gemessen werden an dem Schüttgewicht, d. h. dem Gewicht von 1 cm³ des lose eingeschütteten Mittels. Die Prüfung erfolgt nach Hilgendorf (1927) so, daß Pulver durch ein Teesieb von etwa 0,75 mm Maschenweite in einen 14 cm hohen Trichter und von diesem in ein darunter gestelltes Glasgefäß rieseln, dessen Rand oben abgeschliffen ist. Durch Wägung stellt man das Gewicht der Pulvermenge fest, dividiert durch die Anzahl Kubikzentimeter, die das Glas enthält, und bekommt so das Schüttgewicht. Der beste Maßstab für die Verstäubbarkeit von Pulvern gibt deren Schwebefähigkeit in der Luft, für die eine eigene Messungsmethode noch nicht bekannt ist.

2. Unentmischbarkeit. Sie spielt eine Rolle besonders bei Verstäubungen vom Flugzeug aus. Findet dann eine Entmischung statt, so gelangen Teilchen auf die Pflanzen, die in ihrer Giftwirksamkeit verändert oder überhaupt nicht mehr giftig sind,

sofern es sich bei den verwendeten Pulvern um ein Gemisch verschiedener Substanzen handelt. Eine russische Methode zur Bestimmung der Entmischung besteht darin, daß man die Pulver durch ein 19 m langes senkrechtiges Rohr auf ein mit Zeitmarkierungen versehenes laufendes Band fallen läßt und auf diesem den Grad der Entmischung feststellt.

3. Haftfähigkeit. Man versteht darunter die Fähigkeit eines Staubes, immer in gleicher Verteilung, auch bei Erschütterungen seiner Unterlage, liegen zu bleiben. Zu messen ist die Haftfähigkeit mit einem von Görnitz (1927) entwickelten und von Völkel verbesserten Apparat. Er besteht aus einer zweiteiligen Nirosta-Platte, auf die der zu prüfende Staub und als Testmittel Talkum gleichmäßig aufgetragen werden. Mit einer gleichmäßig arbeitenden Klopfvorrichtung wird die Platte in bestimmter Weise erschüttert, das abgerutschte Pulver gewogen und sein Gewicht mit dem des Testmittels verglichen. Das Verhalten von verschiedenen beschaffenen Oberflächen, wie sie an Pflanzen vorkommen, im Experiment nachzuahmen, ist man bislang noch nicht imstande.

4. Windbeständigkeit. Sie steht in enger Beziehung zur Haftfähigkeit, ist aber an sich noch nicht exakt prüfbar. Die Bestimmung der Haftfähigkeit müßte sofort nach dem Aufstäuben erfolgen, weil sich das Pulver sonst absetzt und dann nur mehr die Haftfähigkeit ausschlaggebend ist.

5. Regenbeständigkeit. Sie ist bei Pulvern wesentlich geringer als bei Spritzmitteln; sie kann mit der oben beschriebenen Apparatur von Görnitz zur Bestimmung der Regenbeständigkeit von Spritzmitteln geprüft werden.

Neuerdings haben Borchers und May (1935) die hier geschilderten Methoden zur Prüfung der physikalischen Eigenschaften von Staubpräparaten einer kritischen Durchschau unterzogen und Vorschläge gemacht. Sie kommen zu folgenden Ergebnissen: Von brauchbaren Stäubemitteln ist zu verlangen gute Verstäubbarkeit bzw. Vernebelungsfähigkeit, Schwebefähigkeit, Bildung einer gleichmäßigen Staubdichte bei geringster Klumpenbildung, ausreichende Erschütterungs-, Wind-, Regenbeständigkeit.

Schwebefähigkeit und Verstäubbarkeit stehen in engster Beziehung zum spezifischen Gewicht, zum Schüttgewicht, zum Zwischenraumvolumen, zur Korngröße und -form. Verstäubbarkeit und Vernebelungsfähigkeit sind zu unterscheiden. Zur Verstäubung und Vernebelung ungeeignet sind stark polydisperse Staubmittel. Für die Vernebelung ungeeignet sind Präparate, die stark klumpen, d. h. solche mit ungenügender Teilchentrennung. Zur Vernebelung bestimmte Staube müssen besonders feines Korn haben, fast Monodispersität besitzen und größte Teilchentrennung. Für die zur Verstäubung bestimmten Teile genügt ein größeres Korn, Monodispersität und Teilchentrennung können fehlen. Das spezifische Gewicht läßt sich mit der Methode der Einschmelzung des Staubes in Wachs bestimmen, das Schüttgewicht mit der Zentrifugiermethode, Korngröße und Korngrößenverteilung mit der Methode Wiegner-Geffner. Für die Korngrößenbestimmung ist wesentlich die Bestimmung des Monodispersitätsgrades. Die Kornform wird auf mikroskopischem Wege bestimmt. Entmischungerscheinungen bei kombinierten Pulvern müssen noch weiter untersucht werden, und zwar auf Grundlage der Untersuchungen von Wittkewitsch. Die Erschütterungsbeständigkeit vernebelter Pulver kann mit dem Görnitzschen Apparat geprüft werden, doch wäre dabei noch zu klären, welche künstlichen Flächen den in der Praxis vorkommenden Unterlagen bezüglich Oberflächenbeschaffenheit und Oberflächenaktivität entsprechen. Wind- und Regenbeständigkeit sind nach den Methoden von Barnes und Potts, Reckendorfer und Görnitz (siehe bei Borchers u. May) zu prüfen. Die Bestimmung der Feuchtigkeitsaufnahme der Präparate ist in die Prüfung einzubeziehen, ebenso wie auch die elektrischen Erscheinungen, die in einer Verstäubungswolke zustande kommen, beachtet werden müssen.

Für die zukünftige Prüfung physikalischer Eigenschaften sind besonders wichtig die Schüttgewichtsbestimmung nach anderen Gesichtspunkten als bisher, die Berechnung des Zwischenraumvolumens aus Schüttgewicht und spezifischem Gewicht, die Ermittlung der Korngrößen-

verteilung, der Hygroskopizität, der Wind-Erschütterungs- und Regenbeständigkeit. Es handelt sich bei diesen Bestimmungen um Eigenschaften, die einer normenhaften Erfassung grundsätzlich zugänglich sind. Man darf also annehmen, daß mit der Zeit die den Prüfungen entgegenstehenden technischen Schwierigkeiten überwunden und die den Anforderungen der Praxis nach dieser Richtung entsprechenden Staubmittel geschaffen werden.

Teil IV. Ersatzpräparate.

In den letzten Jahren ist vielfach die Forderung erhoben worden, Bekämpfungsmittel in die Praxis einzuführen, die gegenüber den gebräuchlichen Vorteile besitzen. Insbes. sind die Arsenpräparate durch solche Stoffe zu ersetzen, die hygienisch weniger bedenklich sind.

Schon vor längerer Zeit wurde über **Fluor** als Ersatzpräparat für Arsen gearbeitet. Gewisse Fluorverbindungen kommen in ihrer Giftwirkung dem Arsen nahe. Die Giftigkeit bzw. der Giftwert des Präparates genügt aber in der Schädlingsbekämpfung nicht. Da Fluorverbindungen leicht Pflanzenschäden hervorrufen, besonders wenn sie in alkalische Brühen gebracht werden, können sie nur in sehr beschränktem Maße Verwendung finden. Sie werden zurzeit meist in Verbindung mit Köderstoffen zur Vernichtung von Hausinsekten oder schädlichen Geradflüglern benutzt. Aus den eben genannten Gründen kann **Bariumchlorid**, das zugleich als Magengift wie als Berührungsgift wirkt, nicht als Arsenersatz angesprochen werden.

Von manchen Autoren werden Kontaktgifte wie **Nicotin**, **Pyrethrum** oder **Derris** als Ersatzgifte für Arsen angesehen. Als Berührungsgifte von nur kurzer Wirkungsdauer ermöglichen sie aber nicht unter allen Bedingungen eine vollgültige wirtschaftliche Bekämpfung. Dies trifft z. B. für Wein- und Obstbau zu, wo die Notwendigkeit besteht, Schädlinge und Krankheiten gemeinsam und vorbeugend zu bekämpfen. Auch das Verhalten dieser Kontaktmittel in den üblichen Mischbrühen bezüglich ihrer Beständigkeit läßt zu wünschen übrig, d. h. es ist nicht sicher, ob ihre Giftigkeit nicht durch Zusätze von Kalk, Kupferkalk- oder Schwefelkalkbrühe beeinträchtigt wird. Die drei genannten Gifte kommen also im Wein- und Obstbau nach dem jetzigen Stand unserer Erfahrungen als ausreichende Arsenersatzmittel nicht in Frage. Sie sind dagegen als wertvolle Zusatzmittel anzusehen und als Präparate, die unter gewissen Verhältnissen gute Dienste leisten. Schon damit ermöglichen sie eine Einschränkung in der Benutzung von Arsenmitteln. Anders liegen die Verhältnisse bei der forstlichen Schädlingsbekämpfung. Hier konnte man allmählich von der Verwendung von Arsenpulvern abgehen. Dies war auch notwendig, da durch die Art der Bekämpfung mit Flugzeugen gewaltige Mengen der Präparate in die Wälder gebracht worden sind. Es ist ferner zu bedenken, daß im vorliegenden Fall keine kombinierte Giftwirkung erforderlich ist, sondern eine rein insektizide. Seit 1932 werden in steigendem Maße Kontaktstoffe bei Waldbestäubungen verwendet, zuerst gegen Nacktraupen, wie Kieferneule und Blattwespenlarven, nunmehr auch gegen die Nonne. Auch im Gemüse- und Feldbau spielen die Kontaktstoffe eine große Rolle. Es handelt sich hier vorwiegend um direkte Bekämpfung von Schädlingen, die außerdem ihrer Lebensweise entsprechend nur mit Berührungsgiften zu erfassen sind, wie z. B. Blattläuse.

Die Frage, inwieweit giftige Darmgifte durch andere weniger oder nicht hygienisch bedenkliche Stoffe zu ersetzen sind, ist besonders für Amerika von Interesse. Durch die Vorschriften der Gesundheitsbehörde ist dort der gesetzlich zulässige Giftrückstand auf Früchten und pflanzlichen Produkten, die zum Genuß bestimmt sind, so sehr beschränkt worden, daß notwendigerweise mit der Zeit

weniger Arsen, Blei, Fluor, Quecksilber, Thallium, Bor, Selen und andere unorganische Stoffe zur Schädlingsbekämpfung benutzt werden können. Gerade in den letzten Jahren hat man daher **organische Stoffe** z. T. wiederholt, z. T. erstmalig auf ihre insektizide Brauchbarkeit untersucht. In erster Linie bezogen sich die Arbeiten auf Nicotin, Pyrethrum und Derris, als drei der schon häufig gebrauchten Mittel. Eine ihnen gemeinsame ungünstige Eigenschaft ist ihre Unbeständigkeit und die damit zusammenhängende geringe Wirkungsdauer. Durch geeignete Träger und Zusätze hat man versucht, diesen Mangel zu beheben. Nicotintannat und Nicotinsulfat, jeweils mit Zusatz von Bentonitschwefel, hatten z. B. im Freiland gegen Obstmade angewendet ebenso gute Ergebnisse wie die üblichen Blei-Arsen-Spritzungen in Verbindung mit Sommeröl. Der Erfolg gründete sich darauf, daß in den genannten Mischungen Nicotin lange Zeit hindurch wirksam war (*Driggers u. Pepper*, 1935). Ähnlich gute Ergebnisse berichten *Swingle* und *Cooper* 1935 über Mischungen, die Nicotin in unlöslicher nichtflüchtiger Form enthielten. Für Pyrethrum und Derris sind derart günstige Ergebnisse nicht bekanntgeworden. Neben Nicotin, Pyrethrum und Derris hat man andere organische Verbindungen untersucht. *McAllister* und *Vanleeuwen* 1930 prüften 283 organische Verbindungen, von denen 50 eine Wirksamkeit von 70% oder mehr zeigten. Einige davon erwiesen sich in ihrer Giftwirkung als besonders günstig, wie Diazoaminobenzol, Dibromnaphthalin, Dinitrophenol, Dinitro-o-kresol, die eine 100%ige Abtötung erbrachten.

Im Jahre 1934 veröffentlichten *Campbell, Sullivan, Smith* und *Haller* Untersuchungen über den insektiziden Wert von 68 synthetischen organischen Verbindungen. Die wirksamsten waren Diphenylenoxyd und Diphenylen-sulfid in ihrer Giftigkeit auf Stechmückenlarven. In Fortsetzung dieser Arbeit fanden *Bulger* und *Fink*, daß Thiodiphenylamin für Stechmücken giftiger war als Rotenon und noch in einer Konzentration von 1:1000000 insektizid wirkte. Nach *Siegler, Munger und Smith* 1936 hat sich Phenothiazin auch gegen die Obstmade als wirksam erwiesen und scheint ein in diesem Fall geeignetes Ersatzmittel für Bleiarsen zu sein.

Für weitere Untersuchungen pflanzlicher Produkte hinsichtlich ihrer Insektizität tritt *Roark* (1935) ein. Er betont, daß neben den schon bekannten: Tabak, Pyrethrum, Derris, Cubé, Nieswurz, Rittersporn, Quassia, Roter Ceder noch zahlreiche andere geprüft werden müßten. Nachdem man feststellte, daß Rotenon in der virginischen Ziegenraute vorhanden ist, besteht die Möglichkeit, bestimmte Unkräuter für die Schädlingsbekämpfung nutzbar zu machen. Neben den pflanzlichen Produkten ist das Augenmerk auf synthetische organische Insektizide zu richten oder auf solche organischen Verbindungen, die aus pflanzlichen Produkten abgeleitet sind. Erinnert sei an Naphthalin, p-Dichlorbenzol und an die aliphatischen Thiocyanate, die als Fliegenbekämpfungsmittel verwendet werden. Die Suche nach geeigneten Insektiziden ist deswegen so schwierig, weil die für die Giftigkeit maßgebenden Grundbestandteile nicht bekannt sind. Im allgemeinen scheinen Insektizide, die für Menschen wenig giftig sind, mehr auf dem Gebiete der pflanzlichen als der tierischen Produkte zu finden zu sein.

Schrifttum.

- Bodnár, J.*, Über die Änderung des Nicotingehaltes von Nicotinspritzbrühen bei Aufbewahrung, *Anz. Schädlingskunde* 11, 27 [1935].
Borchers, F., u. *May, E.*, Betrachtungen und Untersuchungen über die physikalischen Eigenschaften staubförmiger Pflanzenschutzmittel, *Mitt. Biol. Reichsanstalt*, Heft 50, 5 [1935].

- Buchmann, W., Untersuchungen über die Teilchengröße der wirksamen Substanz von wässrigen Pyrethrum-Insektenpulver-Suspensionen, Z. angew. Entomol. 20, 136 [1933].
- Campbell, F. L., Methoden zum Studium der Giftigkeit magen-giftiger Insektizide, Anz. Schädlingeskunde 5, 133 [1929].
- Campbell, F. L., Sullivan, W. N., Smith, L. E., u. Haller, H. L., Insecticidal tests of synthetic organic compounds—chiefly tests of sulfur compounds against culicine mosquito larvae, J. econ. Entomol. 27, 1176 [1934].
- Fischer, W., u. Nitsche, G., Die Brauchbarkeit einiger Schnellmethoden zur chemischen Prüfung von Derrisextrakten und ihr Vergleich mit der Prüfung derselben Extrakte an Kiefernspinner- und Seidenraupen, Mitt. Biol. Reichsanstalt, Heft 50, 57 [1935].
- Ginsburg, Arsenical substitutes 1. Chem. tested as arsenical substitutes, J. econ. Entomol. 28, 292 [1935].
- Görnitz, K., Neue Apparate und Methoden, Mitt. Biol. Reichsanstalt, Heft 46, 5 [1933].
- Gößwald, K., Die Wirkung des Kontaktgiftes Pyrethrum auf Forstsädlinge unter dem Einfluß der physiologischen Disposition der Sädlinge und der Einwirkung von ökologischen Außenfaktoren, Z. angew. Entomol. 20, 489 [1933].
- u. Zwölfer, W., Das Pyrethrumkontaktgift „Dusturan“ als neues Kampfmittel gegen forstliche Großsädlinge, Anz. Schädlingeskunde 9, 73 [1933].
- Janisch, E., Über die Eignung der Seidenraupe als Standard-Tier, ebenda 8, 96 [1932].
- Kemper, H., Über die physiologische Wertbestimmung von Pyrethrumpulvern, Z. angew. Entomol. 21, 208 [1934].
- Kirschner, R., Beurteilung der Giftwirkung gasförmiger Insektizide auf Grund der Schlagfrequenz des Dorsalgefäßes, ebenda 19, 544 [1932].
- Klinger, H., Die insektizide Wirkung von Pyrethrum- und Derrisgiften und ihre Abhängigkeit vom Insektenkörper, Arb. physiol. u. angew. Entomol. 3, 49, 115 [1936].
- Krüger, F., Untersuchungen über die Giftwirkung von dalmatinischen Insektenpulvern auf die Larven von Corethra plumicornis, Z. angew. Entomol. 18, 344 [1931].
- Lang, W. u. Welte, E., Zur Prüfung staubförmiger Erdflohmittel, Nachrichtenbl. Dtsch. Pflanzenschutzdienst 10, 75 [1930].
- Leibbrandt, F., Untersuchungen über die Pflanzenschäden durch arsenhaltige Schädlingsbekämpfungsmittel, Anz. Schädlingeskunde 6, 142 [1930].
- McAllister, L. C., u. Van Leeuwen, E. R., Laboratory Tests of Miscellaneous Chemicals against the Codling Moth, J. econ. Entomol. 23, 907 [1930].
- Märks, H., Über die Wirkung von Nicotin und Pyrethrum auf die Eier des Apfelwicklers und des bekreuzten Traubewicklers, Anz. Schädlingeskunde 11, 13 [1935].
- Markwood, A new water-Soluble Nicotine Insecticide—Nicotin Humat, Ind. Engng. Chem. 28, 648 [1936].
- Nitsche, G., Methoden zur Prüfung von Pflanzenschutzmitteln. 3. Bestimmung des Wachslösungsvermögens von Blutausmitteln, Nachrichtenbl. Dtsch. Pflanzenschutzdienst 13, 9, 18 [1933].
- Peters, G.: Chemie und Toxikologie der Schädlingsbekämpfung, Verlag Enke, Stuttgart 1936.
- Riehm, E.: Pflanzenschutz-Praktikum. Verlag Parey, Berlin 1931.
- Roark, R. C., Insecticides and Fungicides, Ind. Engng. Chem. 27, 530 [1935].
- Siegler, Munger, Smith, Laboratory tests of phenothiazine against codling moth larvae, J. econ. Entomol. 29, 532—537 [1936].
- Smith, Munger, Siegler, Phenothiazine. A promising new insecticide. J. econ. Entomol. 28, 727 [1935].
- against codling moth larvae, J. econ. Entomol. 29, 532—537 [1936].
- Sprengel, L., Gegenwärtiger Stand der Kenntnisse über Pyrethrum als Insektengift, Anz. Schädlingeskunde 10, 1, 14, 111 [1934].
- Stellwaag, F., Giftigkeit und Giftwert der Insektizide, ebenda 6, 37 [1930].
- , Allgemeine Technik der physiologischen Wertbestimmung, 6, Heft 6 [1930].
- , Ziele und besondere Methodik bei der Bestimmung der Giftigkeit im Individualversuch, Z. angew. Entomol. 18, 113 [1931].
- , Grundlagen und besondere Methodik der Bestimmung des Giftwertes im Serienversuch, ebenda 18, 698 [1931].
- Swingle, M. C., u. Cooper, J. F., Toxicity of Fixed-Nicotine Preparations to certain Lepidopterous Pests of Truck Crops, J. econ. Entomol. 28, 220 [1935].
- Trappmann, W. u. Nitsche, G., Beiträge zur Giftwertbestimmung und zur Kenntnis der Wirkung von Arsenverbindungen, Mitt. Biol. Reichsanstalt, Heft 46, 61 [1933].
- , Methoden zur Prüfung von Pflanzenschutzmitteln, Nachrichtenbl. Dtsch. Pflanzenschutzdienst 14, 51 [1934].
- , Beiträge zur Giftwirkung von Rotenon und Pyrethrinen auf verschiedene Insekten, ebenda 15, 6 [1935].
- Voelkel, H., Methoden zur Prüfung von Pflanzenschutzmitteln: Die Bestimmung der Haftfähigkeit von Stäubemitteln, Arb. Biol. Reichsanst. Land- u. Forstwirtsch. XVII [1930].
- Walker, H. G., u. Anderson, L. D., Summary of Results obtained with Arsenical Substitutes for the Control of Vegetable Crop Insects at the Virginia Truck Experiment Station, J. econ. Entomol. 28, 603 [1935].
- Wilcoxon u. Hartzell, Further Experiments on organic thiocyanates as insecticides, Contrib. Boyce Thompson Inst. 7, V, 29—36 [1935]; Ref. in: Neuh. a. d. Geb. d. Pflanzenschutzes 29, 3, 124 [1936].
- Zacher, F., Untersuchungen zur Morphologie und Biologie der Samenkäfer, Arb. Biol. Reichsanst. Land- u. Forstwirtsch. XVIII [1931].
- [A. 53.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Physikalisches Institut der Universität Berlin.

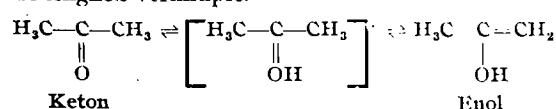
Colloquium am 11. Juni 1937.

K. Wirtz, Kaiser Wilhelm-Institut für Physik: „Das Deuterium als Indicator für den Wasserstoffaustausch.“

1. Der Wasserstoffaustausch kann — wie jede andere chemische Reaktion — durch eine Gleichgewichtskonstante charakterisiert werden. Für die Reaktion $C_6H_6 + DCl \rightleftharpoons C_6H_5D + HCl$ z. B. ergibt sich experimentell der Wert 1,6. Nach einem vereinfachten Verfahren von Ehrenfest kann diese Konstante auch theoretisch berechnet werden, wenn die Reaktionswärme bekannt ist. Diese läßt sich angenähert aus der Isotopieverschiebung der Molekülfrequenzen ermitteln; man muß dann allerdings annehmen, daß die für die Reaktion entscheidenden C—H-Schwingungen noch nicht angeregt sind, d. h., daß in ihnen nur die Summe der Nullpunktsenergien $\Sigma \frac{h\nu}{2}$ aufgespeichert ist. Wegen der hohen Frequenzwerte ν für C—H-Schwingungen trifft diese Annahme bei Zimmer-

temperatur weitgehend zu. Mit den von Kohlrausch aus dem Raman-Spektrum gewonnenen Frequenzdifferenzen kommt man auf den gut übereinstimmenden Wert 1,73. Allgemein zeigt sich, daß die so gefundenen Verteilungsquotienten der Wasserstoffisotope zwischen Wasser und einem beliebigen Molekül weder für dieses Molekül noch (bei mehreren H-Atomen) für die Austauschstufe charakteristisch sind. Für den Wert dieses Quotienten ist anscheinend nur die Art der Wasserstoffbindung (OH, aro. bzw. aliph. CH) maßgebend.

2. Zur Erforschung des Reaktionsmechanismus müssen spezielle Einzelprozesse betrachtet werden, wie zum Beispiel der Acetonaustausch, der durch die Keto-Enol-Tautomerie zusätzliche Beobachtungen ermöglicht. Die Enolisierung ist wahrscheinlich mit der Bildung eines positiven Komplex-Ions als Zwischenglied verknüpft.



Erfahrungsgemäß erfolgt ja der Austausch an OH-Gruppen sehr leicht, an C—H-Bindungen dagegen nicht. Wegen des Unterschiedes der Aktivierungswärmen (kleinere Null-