

treten. Sie werden deshalb im allgemeinen erst einige Zeit nach Einwirkung der Mittel auftreten.

Zur sicheren Unterscheidung lebender und toter Älchen empfiehlt sich weiter auch die Anwendung und Weiterentwicklung der Fluorochromierung nach HOMEYER (1953) durch Anfärben mit Akridinorange, die jedoch für Kartoffelnematoden vielfach unterschiedliche Ergebnisse gebracht hat. Wir sind bemüht, hier noch eine einfachere zu handhabende Methode zu finden.

Abschließend sei bemerkt, daß sich der Rüben-nematode recht gut zur Durchführung der oben erwähnten Prüfmethode eignet und sich als Testobjekt ohne weiteres benutzen läßt.

Die Methoden mögen hiermit zur Diskussion gestellt werden, wobei bei ihrer Veröffentlichung, die den Charakter einer vorläufigen Mitteilung trägt, davon ausgegangen wurde, die interessierten Fachkreise besonders der Industrie möglichst schnell mit einer Prüfmethode bekannt zu machen, die zur Durchführung von orientierenden Vorprüfungen herangezogen werden kann.

Zusammenfassung

Die Notwendigkeit schneller Entwicklung brauchbarer Nematozide erfordert eine einfache Methode zum Aussondern unbrauchbarer Mittelproben im Laborversuch. Dazu wird so verfahren, daß an die Mittelprobe zunehmend höhere Anforderungen bezüglich ihrer Wirksamkeit unter Annäherung an möglichst natürliche Verhältnisse gestellt werden. Als Testobjekt hat sich *Heterodera schachtii* als brauchbar erwiesen.

Der Tauchversuch stellt dabei die unmittelbare Einwirkung des Mittels auf den Nematoden dar. Er kann zum Schlüpfversuch erweitert werden.

Es folgt der Fließpapierertest, bei dem das Mittel von getränktem, feuchtem Fließpapier her auf die Zysten einwirkt.

Schließlich ist der Topftest anzuwenden, der es ermöglicht, sowohl die Wirkung des Mittels im Boden auf die Zyste und ihren Inhalt in bestimmter Tiefe zu prüfen, als auch Rückschlüsse auf die Einwanderungsfähigkeit der Larven in die Wirtswurzeln zu gewinnen. Außerdem gibt er Hinweise auf die Schäd-

lichkeit für die Wirtspflanze und die Dauerwirkung des Mittels.

Es folgen einige kurze Bemerkungen über die Beurteilung der eingetretenen Schäden an Zysten, Eiern und Larven bei der mikroskopischen Kontrolle.

Literatur

- Goffart, H. (1937), Richtlinien für die Prüfung von Nematodenmitteln. Mitt. Biol. Reichsanst. 1937, H. 55, 155—164.
- , (1951), Nematoden der Kulturpflanzen Europas. Berlin.
- Goodey, T. (1951), Laboratory methods for work with plant and soil nematodes. Technical Bull. Nr.2.
- Homeyer, B. (1953), Die Unterscheidung lebender und toter Stockälchen (*Ditylenchus dipsaci* Kühn) durch Fluorochromierung mit Akridinorgane. Nachrichtenbl. Deutsch. Pflanzenschutzd. (Braunschweig) 5, 8—11.
- , (1953), Die fluoreszenzoptische Vitalanalyse inaktiver Nematoden. Anz. Schädlingsk. 26, 137—140.
- Kämpfe, L. (1953), Untersuchungen zur Zystenbildung bei *Heterodera schachtii* Schmidt (Nematodes). Wiss. Z. Univ. Halle, Math. nat. R., 2, 1952/53, 687—902.
- McBeth, C. W. u. Bergeson, G. B. (1953), Methods of assaying nematocides. Phytopathol. 43, 264—267.
- Nebel, B. (1926), Ein Beitrag zur Physiologie des Rüben-nematoden *Heterodera schachtii* vom Standpunkt der Bekämpfung. Kühn Arch. 12, 38.
- Peters, B. G. (1952), Toxicity tests with vinegar eelworm. I. Counting and culturing. J. Helminthol. 26, 97—110.
- , (1952), Pot tests of nematocides against potato-root eelworm. I. Pilot test and methods. Ann. appl. Biol. 39, 447—456.
- Raski, D. J. (1953), Methods of detecting and investigating plant parasitic nematodes. Phytopathol. 43, 259—263.
- Rensch, B. (1925), Zwei quantitative reizphysiologische Untersuchungsmethoden für den Rüben-nematoden. Z. wiss. Zool. 123, 488—497.

Die Toxikologie des Phosphorwasserstoffes und die gesetzlichen Bestimmungen für seine Anwendung unter besonderer Berücksichtigung der Schädlingsbekämpfung

Von G. Laue,

Chemische Fabrik Delitia in Delitzsch

I. Einleitung

Die stürmische Entwicklung der Schädlingsbekämpfung in den letzten beiden Jahrzehnten hat zur Auffindung und Anwendung immer neuer wirksamerer Mittel und Verfahren geführt. Es sei hier nur an die neuen Kontaktinsekticide, die neuen Rotenticide, Begasungsverfahren u. a. erinnert. Mit jedem neuen Mittel taucht aber die Frage auf, inwieweit die neuen Verbindungen und Verfahren in ihrer Anwendung auch für Mensch und Tier direkt oder indirekt gesundheitsschädlich oder giftig sind. Das trifft auch für den im Laufe dieser Entwicklung zur Anwendung gekommenen Phosphorwasserstoff bzw. die Phosphide zu.

Die Toxikologie in der Schädlingsbekämpfung ist wiederholt Gegenstand zusammenfassender Darstellung für das Gesamtgebiet u. a. von Peters (1) oder von Einzelgebieten, z. B. für die Rotenticide von Borgmann (2), Steiniger (3) u. a. gewesen. Nachdem speziell die Chemie und Physik des Phosphorwasserstoffes und seine Anwendung unter besonderer Berücksichtigung der Schädlingsbekämpfung in umfassenden Darstellungen von Laue (4) gewürdigt worden ist, soll seine Toxikologie und die daraus resultierenden gesetzlichen Bestimmungen für seine Anwendung, insbesondere im Hinblick auf die Schädlingsbekämpfung, noch einer Betrachtung unterzogen werden.

II. Toxikologie

Da der Phosphorwasserstoff speziell auf dem Gebiete der Schädlingsbekämpfung eine so weitgehende praktische Bedeutung erlangt hat, darf seine zweifelsohne vorhandene Giftigkeit nicht außer acht gelassen werden. Die Arbeiten, die sich mit seiner Toxikologie befassen, sind sehr zahlreich und die Untersuchungsergebnisse teilweise widersprechend. Phosphorwasserstoff-Vergiftungen traten nach den Angaben der älteren Literatur in der Hauptsache durch Karbid bzw. bei Schweißarbeiten mit Acetylen, durch Ferrosilicium oder durch Phosphorcalcium aus den Leuchtspitzen der Torpedos auf. Seit Anwendung des Phosphorwasserstoffs und der Phosphide in der Schädlingsbekämpfung als Begasungsmittel und Fraßgift ist die Vergiftungsmöglichkeit wesentlich vermehrt.

Die ältesten Untersuchungen über seine Toxikologie stammen von Nysten (1), der als erster Tierversuche mit Phosphorwasserstoff anstellte, die später von Orfila, Krupp (2) und Liebig (3) nachgeprüft wurden. Ferner haben Munk und Leyden (4) diese Versuche nachgeprüft und auf gewisse Unterschiede zwischen Phosphor- und Phosphorwasserstoff-Vergiftung hingewiesen. Als erster stellte Eulenberg (5) eine gewisse Ähnlichkeit zwischen Phosphorwasserstoff und Arsenwasserstoff in toxikologischer Beziehung fest. Die Versuche ergaben alle teils eine für Phosphorwasserstoff sehr geringe, teils eine sehr starke Giftwirkung und z. T. auch eine Ähnlichkeit mit der Phosphorvergiftung.

Zahlenmäßig machte zuerst Dybkowski (6) genauere Angaben, der bei $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Prozent Phosphorwasserstoff in der Atmosphäre nach 8 bis 30 Minuten die Tötungszeit im Tierversuch und auch Einwirkung auf das Blut feststellte. Koschlakoff und Popoff (7) untersuchten ebenfalls die Einwirkung von reinem Phosphorwasserstoff auf Blut, desgl. Scherer (8). In der ausländischen Literatur machte Henderson (9) über Phosphorwasserstoff-Versuche Mitteilung, der in einer halben Stunde 0,2 bis 1 Prozent als tödliche Dosis für Ratten und Kaninchen feststellte. Nach Boehm (10) stellte Brilliant (10) fest, daß seine Versuchstiere (Kaltblüter) bei 15 Minuten langem Aufenthalt in 6 bis 7 Volumenprozent Phosphorwasserstoff-Atmosphäre weder sofort noch später irgendwelche Vergiftungserscheinungen erkennen ließen. Wärmblüter dagegen waren wesentlich empfindlicher. 0,5 Volumenprozent töteten nach 25 Minuten langem Aufenthalt eine Katze. Er beobachtete langsamere Absorption vom Magen als von der Lunge und ein tiefes Narkosestadium vor dem Exitus, dazu Kreislaufstörungen und Blutdrucksenkung. Bolstern (11) erkannte aber, daß bei Briliants Versuchen auch Kohlen-säureintoxikationen mitgewirkt haben können. Auch von Schulz (12) wird diese Möglichkeit in Betracht gezogen. Er stellte eine Schädigung der Nervenzentren sowie des Rückenmarks fest und beobachtete ein starkes Abnehmen von Puls und Blutdruck. Santesson und Malmgren (13) untersuchten vor allem die Ähnlichkeit und Zusammenhänge zwischen Phosphorwasserstoff- und Phosphorvergiftungen und die Giftwirkung von Jodphosphonium. Sie stellten eine direkte Herzwirkung und bei chronischer Einwirkung eine fettige Degeneration der Leber fest. Weitere Angaben ähnlicher Art macht Kobert (14). Jokote (15) stellte fest, daß Phos-

phorwasserstoff wohl sehr giftig ist, daß er aber in kleinen Dosen in einigen Stunden kaum eine Wirkung entfaltet, während eine chronische Einwirkung bei wiederholter Einatmung möglich ist. Für charakteristisch erachtet er nach Hühnfeld (16) Schmerzen in der Zwerchfellgegend. Er berichtet von zwei tödlichen Vergiftungen u. a. nach Dietze (17) in einer Phosphorfabrik. Bahr, Lehnkering (18) und Erben (19) berichten über menschliche Vergiftungsfälle mit Ferrosilicium, wobei sehr hohe Phosphorwasserstoffkonzentrationen vorgelegen haben sollen. Außerdem ist nicht festgestellt, inwieweit Arsenwasserstoff, der meist aus Ferrosilicium mit entsteht, vorhanden gewesen ist. Sie berichten von sechs Todesfällen. Die Arbeit von Böttcher, Stock und Lenger (20) bringt nur Angaben über die Giftwirkung von festem Phosphorwasserstoff, die verhältnismäßig gering ist. Dieser wirkt nur durch die allmähliche Entwicklung von gasförmigem Phosphorwasserstoff. Gadammer (21) erwähnt, daß gasförmiger Phosphorwasserstoff im Organismus rasch zu phosphoriger Säure und Phosphorsäure oxydiert wird.

Eigentlich erst vom Jahre 1911 ab finden sich in der Literatur exaktere Angaben über die Toxizität von Phosphorwasserstoff, was leicht erklärlich ist, da man sich erst nach den auftretenden Vergiftungen durch Ferrosilicium eingehender mit den gewerblichen Vergiftungen durch Phosphorwasserstoff beschäftigt hatte. So gibt Ramboisek (22) an, daß 0,025 Prozent in der Luft für Tiere nach einiger Zeit gefährlich ist, und daß 0,2 Prozent in der Luft schnell tödlich wirken. Beachtenswert ist, daß Ramboisek als erster auf die aus Ferrosilicium entstehenden großen Mengen Arsenwasserstoff aufmerksam machte, wodurch wahrscheinlich viele dem Phosphorwasserstoff zugeschobene, akute Vergiftungen zurückzuführen sind. Er schreibt außerdem, daß leichte Phosphorwasserstoff-Vergiftungsfälle bald in Genesung ohne bleibende Folgen übergehen. Eine französische Arbeit von Welsch-Henri (23) hebt als Symptome der Vergiftung Muskellähmung hervor, Weyl (24) macht ähnliche Angaben. Lehmann-Rubner (25) führen ebenfalls die Vergiftungen durch Ferrosilicium an. Große Dosen werden nach ihren Angaben kurze Zeit ohne Folgen ertragen. Beachtenswert ist die umfassende Arbeit von Meißner (26), der den gesamten Fragenkomplex der Giftigkeit des gasförmigen Phosphorwasserstoffs, der sich in der toxikologischen Literatur angesammelt hat, einer eingehenden Prüfung unterzogen hat. Die Ursache für seine Untersuchungen war eine Notiz von Messinger und Engels (27), die sich chemisch eingehend mit der Darstellung von reinem Phosphorwasserstoff und seiner Einwirkung auf organische Substanzen befaßt haben und angeben, daß sie die angebliche Giftigkeit des Gases beim Einatmen nicht erfahren hätten. Meißner schreibt, daß er auch den Eindruck gewonnen hätte, daß Phosphorwasserstoff nicht den früheren Angaben der außerordentlichen Giftigkeit entspräche. Meißner stellte fest, daß Phosphorwasserstoff wohl in geschlossenen Räumen sehr giftig ist und daß 0,05 Prozent in 25 bis 30 Minuten ein Kaninchen töten, was ungefähr der toxischen Grenze von Schwefelwasserstoff im geschlossenen Raum entspricht. Er ruft Nervenlähmungen hervor und beeinflußt auch das Herz. Weiter gibt er an, daß Phosphorwasserstoff im Gegensatz zu Arsenwasserstoff kein Blutgift ist.

Meißner kommt zu dem Gesamtergebnis, daß Phosphorwasserstoff wohl ein giftiges Gas ist, daß man aber in einer Atmosphäre, in der man Phosphorwasserstoff noch deutlich riecht, sich längere Zeit aufhalten kann, falls der Gasgehalt unter der toxischen Grenze liegt. Außerdem mahnt der charakteristische Geruch ohne weiteres zur Vorsicht. Die Angaben älterer Autoren, daß das Einatmen kleinster, wahrnehmbarer Mengen schon tödliche Wirkung habe, besteht nicht zu Recht, zumal sein intensiver Geruch schon in kleinster Verdünnung das Gas weniger heimtückisch macht als etwa das völlig geruchlose Kohlenoxyd. Labes (28) hat den Mechanismus der PH_3 -Vergiftung zu klären versucht und seine hämolytische Wirkung bei möglichem Oxydationsvorgang festgestellt, wobei eine Überführung des Phosphidphosphors in die kolloidale Form erfolgt. Heffter und Heubner (29) erwähnen auch die widersprechenden Ergebnisse der älteren Literatur. Als sicher tödliche Dosis geben sie 0,015 Prozent bis 0,025 Prozent Phosphorwasserstoff je Kilogramm Kaninchen nach 15 bis 47 Minuten an. Die Oxydation erfolgt auf Kosten des Blutes. Es erfolgt Lähmung des Atemzentrums; der Blutdruck sinkt; es kommt zur Gefäßverschiebung. In der neueren ausländischen Literatur weisen Henderson und Haggard (30) darauf hin, daß die Toxikologie von akuter Phosphorwasserstoffvergiftung noch nicht genügend untersucht ist. Sie stellen Wirkung auf das Zentralnervensystem fest, bei chronischer Einwirkung Analogie zur Phosphorvergiftung. Flury und Zangger (31) zählen Phosphorwasserstoff zu den giftigsten Gasen, der meist mit Arsenwasserstoff zusammen vorkommt. Die angegebenen Zahlenwerte beziehen sich auf Angaben von Lehmann und Heß. Naelsund (32) macht Schutzmaßnahmen gegen Arsen- und Phosphorwasserstoffgefahr durch Kaliumpermanganatfilter bekannt. Das Reichsgesundheitsblatt (33) veröffentlicht einen Erlaß über den Handel und Verkehr mit Phosphorwasserstoff abgebendem Ferrosilicium. Lewin (34) weist ebenfalls auf Phosphorwasserstoff-Vergiftungen durch Ferrosilicium hin und gibt toxische Zahlenwerte für den Menschen an. Ein Aufenthalt in einer Atmosphäre von 0,5 Prozent ist als tödlich anzusehen. Ein von ihm mitgeteilter Fall einer Phosphorwasserstoff-Vergiftung durch Hypophosphit beruht evtl. auf einer Phosphorvergiftung und nicht auf einer Phosphorwasserstoff-Vergiftung. Einen menschlichen Vergiftungsfall durch Phosphorwasserstoff aus phosphidhaltigem Karbid teilt Straub (35) mit. Flury (36) hat in einer Übersicht über gewerbliche Vergiftungen den Phosphorwasserstoff in einer tabellarischen Zusammenstellung in tödlichen, gefährlichen und erträglichen Konzentrationen zu anderen Gasen in Vergleich gesetzt und dabei seine wesentlich geringere Giftigkeit gegenüber Arsenwasserstoff festgestellt, wobei u. a. die bei Gasintoxikationen maßgebenden Begriffe, wie Konzentrationsgift, Reizungsgift und Potentialgift, festgelegt werden.

Endlich gibt das Standardwerk über giftige Gase von Flury und Zernik (37) toxische Werte von Phosphorwasserstoff für den Menschen an. 2,8 mg Liter sind als rasch tödlich anzusehen, während 0,14 bis 0,26 mg im Liter $\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde ohne sofortige oder spätere Folgen ertragen werden können. Wichtig ist noch die von Flury und Zernik angegebene Geruchsschwelle von 200 mg je cbm für Phosphorwasserstoff. Sie bezeichnen Phosphorwasserstoff als

Nerven- und Stoffwechselgift und schreiben ihm eine Wirkung auf die Blutgefäße zu. Von Schatz (38) werden zwei tödliche Vergiftungen erwähnt, die aber wohl mehr dem Kohlenoxyd als dem Phosphorwasserstoff zuzuschreiben sind. Brezina (39) gibt 100 bis 200 Teile Phosphorwasserstoff je Millionteil Luft für eine Stunde als ohne Schaden ertragbar an und weist darauf hin, daß im Ferrosilicium meist der giftigere Arsenwasserstoff neben Phosphorwasserstoff vorhanden ist und die Vergiftungssymptome praktisch nicht von diesem zu unterscheiden sind. Eine Zusammenstellung über toxische PH_3 -Werte gibt Junk (40), der auch Angaben über die Aufnahmefähigkeit entsprechender Gasschutzfilter für Phosphorwasserstoff macht. Weber (41) gibt 2,5 Millionstel-Gramm je Liter als ungefährlich, 100 Millionstel-Gramm je Liter $\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde ohne sofortige oder spätere Folgen als ertragbar an. Auch hier findet sich der Hinweis auf den giftigen Arsenwasserstoff, der neben Phosphorwasserstoff aus Ferrosilicium entsteht. Über einen Vergiftungsfall mit PH_3 durch Acetylen berichtet Eichler (42). Deshalb wird auch von seiten des Arbeitsschutzes und der Unfallverhütung auf die Verwendung von Gasmasken mit Spezialfilter hingewiesen (43).

In der neueren Literatur, die sich mit der Toxikologie des Phosphorwasserstoffs befaßt, sind die Angaben von Wirth (44) und Muntsch (45) zu erwähnen, in der dem Phosphorwasserstoff der Blausäure analoge Vergiftungssymptome zugeschrieben werden und auf die Vergiftungsmöglichkeiten aus Calciumphosphid bei den Torpedoleuchtspitzen hingewiesen wird. Über einen Phosphorwasserstoff-Vergiftungsversuch durch Phosphid per os berichtet Klauer (46). Heering (47) gibt für den Phosphorwasserstoff den Nachweis mit Quecksilbercadmiumjodid und die diesbezüglichen toxischen Grenzwerte an, die sich auf Angaben von Flury und Zernik stützen. Des weiteren wird der Phosphorwasserstoff in toxikologischer Beziehung von Koelsch (48) in bezug auf Phosphorzink und Phosphorkupfer erwähnt. Koelsch (49) bezeichnet in seiner Gewerbehygiene den Phosphorwasserstoff als Stoffwechsel- und Nervengift, welches bei chronischer Einwirkung Anaemie, Bronchitis und Verdauungsbeschwerden verursacht. Phosphorkupferschädigungen (50) durch Cu_3P_2 und Cu_2P wurden auch schon früher erwähnt. Von Cazaux (51) wird eine Besprechung der Toxikologie von Zinkphosphid gegeben. Peters (52) gibt das Tödlichkeitsprodukt, das ist das Produkt aus Einwirkungszeit und Konzentration, für Phosphorwasserstoff mit 12 000 an, während es für Schwefelwasserstoff 10 000 beträgt, für Arsenwasserstoff 3000 und für Blausäure 1000. Er zählt den Phosphorwasserstoff zu den Nerven- und Blutkörperchengiften. Geßner (53) berichtet über die Phosphorwasserstoff-Vergiftung bei einer Phosphorwasserstoff-Begasung, bei der eine Frau vier Tage lang ununterbrochen der Einwirkung von Phosphorwasserstoff ausgesetzt war, so daß hier der Zeitfaktor eine wesentliche Rolle spielte. Flury (54) berichtet über die angeblich stärkere Giftigkeit von Phosphorwasserstoff gegenüber der Blausäure. Er schreibt dem Phosphorwasserstoff eine schleichende Giftwirkung zu. Laue (55) konnte feststellen, daß auf Grund der in der Literatur bisher veröffentlichten Ergebnisse dem Phosphorwasserstoff zugeschriebene Vergiftungsfälle vielfach auf Arsenwasserstoff beruhen, und daß infolge der günstig

gelegenen Geruchsschwelle des Phosphorwasserstoffs dieser schon in stärkster Verdünnung wahrnehmbar ist, im Gegensatz zur Blausäure, die außerdem ein außerordentliches Haftvermögen besitzt. Des weiteren berichtet M a e n i c k e (56) über dem Phosphorwasserstoff zugeschriebene Vergiftungsfälle, bei denen sich herausgestellt hat, daß sie durch gleichzeitig vorhandene Stickoxyde bedingt waren. Verhaltensmaßregeln gegenüber der toxischen Einwirkung des Phosphorwasserstoffs bei seiner praktischen Anwendung gibt L e n t z (57). In ausführlichem Maße werden Verhaltensmaßregeln und Vorsichtsmaßnahmen gegenüber der toxischen Einwirkung des Phosphorwasserstoffs bei seiner Anwendung in der Schädlingsbekämpfung von F r e y b e r g (58) gegeben, wobei auch die gesetzlichen Bestimmungen für seine Anwendung ausführlich gewürdigt werden. Über die Entwicklung von Phosphorwasserstoff bei der Giftgetreideherstellung als einer Vergiftungsmöglichkeit berichtet L a u e (59), während E l b e l und H o l s t e n (60) einen Vergiftungsfall durch phosphidhaltigen Staub bei Feldmausbekämpfungsmitteln besprechen. Von einer wohl keinesfalls zutreffenden, schlagartigen Giftwirkung von Phosphorwasserstoff wird von T e i t g e (61) berichtet. Das Blut spielt eine Rolle als Zwischenträger. Vorhanden ist eine Wirkung auf die Blutgefäße. Eine Erkrankung tritt schon durch kurze Einwirkung ein, die aber ohne Folgen vergeht. Eine durch den Geruch wahrnehmbare Menge schließt nach ihm die Vergiftung nicht aus. Auf die Betriebsgefahren durch Phosphorwasserstoff in der chemischen Industrie wird von M a r t i u s (62) hingewiesen.

Von Phosphorwasserstoff-Vergiftungsmöglichkeiten mit Phosphiden bei Tieren, insbesondere bei Vögeln und Wild, wird von S c h m i d t (63) und G o t i n k und v a n U l s e n (64) berichtet. Über die Vergiftungsmöglichkeiten mit durch Phosphide vergifteten Mäusen bei Raubvögeln berichten F r e y b e r g und L a u e (65). Die Phosphide werden dabei schon im Körper der Maus zersetzt. Im übrigen besitzen nach U s i n g (66) Eulenvögel keine freie Salzsäure im Magen, können also Phosphide nicht zersetzen. Desgleichen wird über die Zinkphosphidwirkung auf Tiere von S a s s e n h o f f (67), S c h e u (68), V i a n e l l o (69) und B a l l h a u s und K r a u s e (70) berichtet. S c h e u ermittelte u. a. bei Zinkphosphid eine tödliche Dosis von 50 mg/kg für Mäuse, 40 mg/kg für Hühner, B a l l h a u s und K r a u s e 500 mg/kg für Hunde. Nach S c h a n d e r und C o e t z e (71) beträgt die letale Dosis von Zinkphosphid für Ratten 0,03 bis 0,05 g/100 g Ratte, nach S t e i n i g e r und K r e u l (72) die Dosis letalis minima 5,5 mg/100 g Ratte. Speziell für die Wanderratte gibt S t e i n i g e r (73) 15 mg je 300 g an, für die Katze 100 mg je 2,5 kg, für den Hund 200 bis 500 mg je 5 kg. Weiter macht S t e i n i g e r (74) eingehende Angaben über die Toxizität von Zinkphosphid unter besonderer Berücksichtigung seiner Verwendung zur Rattenbekämpfung unter Angaben weiterer Literatur. H e i n z (75) gibt 3,76 bis 4,73 mg je 100 g Ratte an und stellt besonders Nieren- und Leberschädigung fest. Zinkphosphidvergiftungen bei Haustieren werden dann auch von J a n s c h (76) und S c h e u h a m m e r (77), der Nachweis im tierischen Organismus von H o f m a n n (78) besprochen. B o r g m a n n (79) weist in einer Übersicht über die Toxikologie neuer Rodenticide ebenfalls auf Zinkphosphid hin unter gleichzeitigem Hinweis, daß auf

seine Verwendung insbesondere in der Feldmausbekämpfung nicht verzichtet werden kann. Außerdem weist er darauf hin, daß es keine Gaswirkung besitzt. Spezielle toxikologische Studien über Phosphorzink sind u. a. von J o h n s o n und V o s s (80) durchgeführt worden. Sie beeinflussen die Wirkung durch Änderung des Magensäuregehaltes ihrer Versuchstiere. Bei chronischer Vergiftung stellten sie Schädigung der Lunge und Leber fest.

Auf die Gefahren des Phosphorwasserstoffs in der Schädlingsbekämpfung wird von S e i s s e r (81) und S c h w a r z (82) hingewiesen. Für den Acetylenbetrieb weist S m o l e c z y k (83) auf die Gefahren durch Phosphorwasserstoff und Carbid hin. Untersuchungen über die Phosphorwasserstoff-Vergiftung im Tierversuch sind in neuester Zeit von M ü l l e r (84) angestellt worden. Selbst in geringen, an sich ungefährlichen Mengen wiederholt eingeatmet, zeigt der Phosphorwasserstoff kumulative Wirkung und schädigt Lunge, Leber und Nieren. Nach F ü h n e r (85) bestehen Vergiftungsmöglichkeiten durch PH_3 mit unreinem Acetylen, dem sog. Dissougas, sowie in der Schädlingsbekämpfung aus AlP; es wirkt nicht hämolytisch. Die chronische Vergiftung verläuft wie eine Phosphorvergiftung. Auch R o d e n a c k e r (86) weist sowohl auf die Vergiftungsmöglichkeit durch Ferrosilicium, wie in der Schädlingsbekämpfung durch Zinkphosphid und Aluminiumphosphid hin. Nach ihm unterscheidet sich die Wirkung des Phosphorwasserstoffes auf den Organismus nicht von der des Phosphors. Als spezifische Therapie gibt er Behandlung mit Natriumthiosulfat, Calcium Ascorbinsäure, Traubenzucker, Analeptica sowie Sauerstoffatmung an. J a h r (87) weist nochmals auf die Ähnlichkeit der Symptome der Arsen- und Phosphorwasserstoffvergiftung hin. Er gibt an, daß nach H o l s t e i n (88) die Beschwerden erst nach Stunden oder Tagen auftreten können und daß nach B a a d e r (89) schon mehr als 0,001% akute Vergiftungen, allerdings ohne Hämolyse im Gegensatz zu Arsenwasserstoff, hervorrufen können. Sehr eingehend ist das Gebiet der Phosphorwasserstoffvergiftung, und zwar der akuten wie der chronischen Vergiftung von T a e g e r (90) zusammengefaßt worden. Er weist auf die verschiedenen Vergiftungsmöglichkeiten, u. a. auch durch die Schädlingsbekämpfung, hin und hebt die Wirkung auf das Zentralnervensystem hervor; bei chronischer Vergiftung, die bis dahin am Menschen nicht sicher festgestellt war, soll diese der Phosphorvergiftung ähneln. Nach seinen Angaben sind die Phosphorverbindungen erst 1936 in die Verordnung über die entschädigungspflichtigen Berufskrankheiten aufgenommen worden. In einer weiteren zusammenfassenden Toxikologie wird von F ü h n e r, W i r t h und H e f t e r (91) der Phosphorwasserstoff, speziell das Zinkphosphid zur Schädlingsbekämpfung erwähnt. Ferner führt M o e s c h l i n (92) Ferrosilicium und Carbid und Zinkphosphid als PH_3 -Spender an, unter Hinweis auf Angaben von R i e u x und B o u i l l e t (93) und v. O e t t i n g e n (94) und L o e w e n t h a l (95). Letzterer gibt an, daß subakute Vergiftungen zu Blut- und Lymphstörungen mit Hirn- und Blutschädigungen führen, während chronische Vergiftung direkte irreparable Schädigungen des Zentralnervensystems hervorruft. Erkrankungen durch Phosphorwasserstoff als Phosphorverbindung gehören nach der Verordnung vom 27. Dezember 1947 zu den Berufskrankheiten (96).

Damit dürfte ein ziemlich umfassender Überblick über die gesamte bestehende toxikologische Phosphorwasserstoff-Literatur gegeben sein. Dieser Überblick zeigt zunächst ziemlich widersprechende Angaben. Sie sind bedingt z. T. durch die Versuchsarrangements. Es treten schwankende Zahlenergebnisse bei Tierversuchen mit Phosphorwasserstoff auf, bis endlich das gewerblich häufigere Auftreten von Phosphorwasserstoff-Vergiftungen allmählich zu Zahlenergebnissen führt, die auch für die Toxizität des Phosphorwasserstoffs gegenüber den Menschen Anhaltspunkte geben können. So dauerte es eine geraume Zeit, bis man erkannte, daß die zahlreichen Vergiftungsfälle durch Ferrosilicium vielmehr auf das Konto des giftigeren Arsenwasserstoffs als auf das Konto des Phosphorwasserstoffs zu buchen seien. Auch bezüglich der Zahlenwerte für die Toxizität des Phosphorwasserstoffs kam man erst ziemlich spät zu genaueren Werten, die aber vielfach schwankten.

Bis zum Jahre 1935 sind in der bis dahin veröffentlichten toxikologischen Phosphorwasserstoff-Literatur eigentlich zwei Anschauungen festzustellen; nämlich einmal die von der außerordentlich starken Giftigkeit des Phosphorwasserstoffs und demgegenüber die Anschauung, daß Phosphorwasserstoff durchaus nicht eine so starke Giftigkeit besitze. Die verstärkte Anwendung des Phosphorwasserstoffs in der Schädlingsbekämpfung führte naturgemäß auch zu häufigeren Vergiftungsfällen. Andererseits konnte durch die verstärkte Produktion Phosphorwasserstoff abgebender Produkte von gewerbeärztlicher Seite Material gesammelt werden, um über die tatsächliche Giftwirkung des Phosphorwasserstoffs Klarheit zu schaffen. So hatte sich weiter in der Praxis ergeben, daß Vergiftungsfälle, die man dem Phosphorwasserstoff zuschrieb, durch Stickoxyde bedingt waren. Es zeigt sich also hier, daß ähnlich wie seinerzeit beim Ferrosilicium der Arsenwasserstoff, neben dem Phosphorwasserstoff ein anderes, toxisch stärker wirkendes Gas vorhanden war. Eine langjährige gewerbeärztliche Kontrolle, die sich auf eine laufende Untersuchung der Einwirkung von Phosphorwasserstoff ausgesetzten Personen in bezug auf den Allgemeinzustand, insbesondere Herz und Lunge, sowie auf die Veränderungen des Blutbildes erstreckte, zeitigte das Ergebnis, daß dem Phosphorwasserstoff keine Einwirkung zugeschrieben werden konnte. Nahezu 5000 laufende Blutbildkontrollen im Verlauf von sieben Jahren bestätigten den Befund bezüglich Veränderung des Blutbildes in bezug auf rote und weiße Blutkörperchen. Auch eine Einwirkung auf die Zähne, wie sie beim Phosphor vorhanden ist, war nicht festzustellen. Es zeigte sich dann aber im Verlauf weiterer Jahre, daß bei besonderer konstitutioneller Veranlagung irreparable Schädigungen des Blutbildes (Leukopenie), Störungen der Leukopoese sowie Einwirkungen auf Leber und Galle auftreten können, die z. T. an eine Phosphorschädigung erinnern. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß speziell beim Menschen die Leukocytenzahl nach *Taussig* (97) bei Phosphorvergiftungen regelmäßig abnimmt. Auch Kreislaufstörungen durch Gefäßverengung scheinen auf Grund neuerer Befunde in Betracht gezogen werden zu müssen.

Die in Standardwerken der Literatur angegebenen Zahlenwerte über die Toxicität des Phosphorwasserstoffs lassen aber bei genauer Nachprüfung der zitierten Literaturstellen die Überzeugung aufkommen, daß dieselben vielfach nur aus der Literatur ohne

Nachprüfung übernommen worden sind. Unterzieht man einmal die mit Phosphorwasserstoff vorgekommenen Vergiftungsfälle einer eingehenden Betrachtung, so ergibt sich, daß durch Ferrosilicium u. a. hervorgerufene tödliche Vergiftungen, von denen insgesamt einige 20 Todesfälle in der Literatur von *Eulenber*, *Dietze*, *Bahr*, *Lehnker*, *Erben*, *Rambousek*, *Lewin*, *Brezina* u. a. erwähnt werden — wobei es sich z. T. noch um die gleichen Fälle handelt —, zum großen Teil einer akuten Einwirkung von Arsenwasserstoff zuzuschreiben sind. Zwei von *Schatz* erwähnte Vergiftungsfälle dürften mehr dem Kohlenoxyd zuzuschreiben sein. Die von *Lewin* erwähnte Hypophosphit-Vergiftung beruht zweifelsohne mit auf der Einwirkung von gelbem Phosphor. Bei den durch Carbid bzw. beim Schweißen mit Acetylen eingetretenen Vergiftungen, von denen vier Fälle von *Lewin*, *Straub*, *Eichler* und *Maenicke* erwähnt werden, dürfte nach den Untersuchungen von *Maenicke* den Stickoxyden vielfach die Hauptgiftwirkung zuzuschreiben sein. Eine chronische oder kumulative Wirkung wurde von *Jokote*, *Santesson*, *Malmgren*, *Lewin* und in neuer Zeit von *Müller* in Betracht gezogen.

Eine akute Einwirkung bei toxisch wirksamen Dosen hat überall da vorgelegen, wo eine Phosphorwasserstoff-Vergiftung im Magen-Darmkanal von Mensch oder Tier stattgefunden hat, wie sie von *Klauer*, *Schmidt*, *Sassenhoff*, *Scheu*, *Vianello*, *Cazaux*, *Jansch*, *Scheuhammer*, *Hofmann* u. a. beschrieben wurde. Bei diesen Vergiftungen ist die Aufnahme der Mittel immer per os erfolgt. Das Vergiftungsbild ähnelt hierbei sehr der Phosphorvergiftung, insbes. bezüglich fettiger Degeneration der Leber. Bei leichteren Vergiftungen trat Durchfall ein; bei akuter und chronischer Vergiftung Einwirkung auf die Leber, Herz, Nieren und Milz.

Die Vergiftungssymptome bei Aufnahme des Phosphorwasserstoffgases durch die Respirationsorgane sind nach *Flury* und *Zernik* bei geringer Konzentration Übelkeit, Mattigkeit, Kopfschmerzen und Erbrechen in der Zwerchfellgegend. Bei schwerer Vergiftung schnelle Betäubung, Lungenödem, Verfettung der Organe. Als wirklich einwandfrei festgestellte Phosphorwasserstoffgas-Vergiftung bleibt eigentlich nur der von *Gessner* beschriebene tödliche Vergiftungsfall übrig.

Hierbei hat der Phosphorwasserstoff ununterbrochen eine sehr lange Zeit, nämlich vier Tage, auf die vergiftete Person eingewirkt; d. h. der Zeitfaktor im Tödlichkeitsprodukt spielte eine wesentliche Rolle. Außerdem ist nach *Muntsch* (98), *Flury* und *Zernik* der Geltungsbereich des Produktes nicht als absolut feststehend zu betrachten. Entgiftung und Ausscheidung im Körper spielen bei den verschiedenen Gasen, insbesondere bei Nerven- und Blutkörperchengiften, eine wesentliche Rolle. Wie hoch die Konzentrationen bei dem Vergiftungsfall tatsächlich gelegen haben, ließ sich nachträglich nicht mehr ermitteln. Die bei Phosphorwasserstoff-Begasungen ermittelten Konzentrationen betragen im Raum 0,0056 Volumenprozent, im Getreide waren diese natürlich höher. Bei dem von *Gessner* besprochenen Vergiftungsfall waren insgesamt 11 Personen betroffen; darunter ein sieben Monate altes Kind, die sich außer dem einen Todesfall sämtlich ohne bleibende Folgen

bald wieder erholen. Bei der tödlichen Vergiftung konnte Lungenödem, Herzerweiterung und Blutüberfüllung in Leber und Nieren festgestellt werden. Der besprochene Vergiftungsfall ereignete sich durch Verkettung besonders unglücklicher Umstände. Es ist jedenfalls einer der wenigen dem Phosphorwasserstoffgas zuzuschreibenden akuten Vergiftungsfälle.

Da der Phosphorwasserstoff heute in großem Maßstabe zum Zwecke der Schädlingsbekämpfung insbes. der Getreide- und Raumentwesung verwendet wird, sei hier nur nochmals kurz darauf hingewiesen, daß eine toxische Einwirkung begasten Getreides oder sonstiger Lebensmittel oder Futtermittel beim Genuß durch Mensch oder Tier auf Grund umfangreicher Untersuchungen nicht auftreten kann. Selbst fetthaltige Stoffe werden nicht beeinflußt. Bei sehr stark wasserhaltigen Stoffen kann höchstens eine geringe Erhöhung des Gesamtphosphorsäuregehaltes eintreten. Vorsichtshalber sollen solche Stoffe bei Anwendung von Phosphorwasserstoff aus dem zu begasenden Raum entfernt werden. Auch stellen begaste Materialien keine Gefahr in bezug auf Adsorption des Gases dar, wie es bei Blausäure der Fall ist, da Phosphorwasserstoff im Gegensatz zur Blausäure keinerlei Haftvermögen besitzt und sehr bald eine Oxydation eintritt. Günstig ist zweifellos für das Arbeiten mit Phosphorwasserstoff die Geruchschwelle die, wie schon erwähnt, bei 2,00 Gamma-mg im cbm liegt. Diese günstige Wahrnehmbarkeitsgrenze des Phosphorwasserstoffs zwischen 0,002 bis 0,004 mg im Liter = 0,00014 bis 0,00028 Volumenprozent warnt rechtzeitig vor dem Gas, weshalb sich bei seiner Anwendung, im Gegensatz zur Blausäure, der Zusatz eines Warn- oder Reizgases erübrigt.

Zweifelsohne ist der Phosphorwasserstoff, insbes. bei hoher Konzentration oder langer Einwirkungszeit, ein starkes Gift; deshalb ist auch seine praktische Anwendung gesetzlich geregelt. Andererseits hat aber die jahrelange Anwendung desselben, besonders zu Begasungszwecken in der Schädlingsbekämpfung, ergeben, daß er doch weit weniger gefährlich ist, als es nach den z. T. unklaren und verworrenen Angaben der toxikologisch-pharmakologischen Literatur erscheinen mußte.

III. Gesetzliches

Auf Grund der hohen Giftigkeit des Phosphorwasserstoffs ist seine Anwendung gesetzlich besonders geregelt. Das Phosphorwasserstoffgas fällt unter die Verordnung über die Schädlingsbekämpfung mit hochgiftigen Stoffen vom 29. Januar 1919 (1).

Eine weitere gesetzliche Maßnahme, die sich auf den Phosphorwasserstoff bezieht, ist der Erlaß über den Verkehr mit Ferrosilicium vom Jahre 1928 (2).

Für die Schädlingsbekämpfung ist auf die oben genannte Verordnung von 1919 auf Grund einer weiteren Verordnung vom 6. April 1936 (3) über die Verwendung von Phosphorwasserstoff zur Schädlingsbekämpfung Bezug genommen und seine diesbezügliche Anwendung gesetzlich festgelegt. Sie bezieht sich speziell auf die Verwendung des Phosphorwasserstoffs zu Begasungszwecken. Fraßgifte fallen nicht unter diese Verordnung; darauf wird in einer zweiten Verordnung vom 15. 8. 1936 (5) besonders hingewiesen. Eine Erleichterung für die Anwendung von

Phosphorwasserstoff entwickelnden Mitteln bringt die Verwaltungsverordnung des niedersächs. Ministers f. Ernährung, Land- und Forstwirtschaft vom 27. 10. 1950 (4), die widerruflich die Verwendung von Calciumphosphid zur Wühlmausbekämpfung in umfriedeten Grundstücken durch anerkannte Schädlingsbekämpfer gestattet.

Gesetzlich unzulässig und bedenklich ist, die Verwendung von Zink- bzw. Aluminiumphosphid durch Zersetzung mit Säuren zum Ausgasen von Nagetierbauen zu empfehlen (6).

In einem Runderlaß vom 18. 4. 1936 (7) sind dann für die Anwendung von Phosphorwasserstoff zu Begasungszwecken besondere Erleichterungen erlassen worden. Darüber hinaus weist ein Runderlaß vom 2. 9. 1936 (8) darauf hin, daß die erschwerenden Vorschriften für die Feuer- und Explosionsgefahr, speziell für die Phosphorwasserstoffbegasung nach dem Delicia-Verfahren, keine Anwendung finden. Ein Runderlaß vom 12. 10. 1937 (9) weist dann noch auf die Einhaltung besonderer technischer Anwendungsvorschriften beim Phosphorwasserstoff-Verfahren hin, während in Runderlassen vom 25. 11. 1936 (10) und 2. 2. 1937 (11) Gebührenfragen geregelt werden. Im Runderlaß vom 14. 12. 1939 (12) werden Erleichterungen in der Ausbildung von Begasungsleitern für die Anwendung von Phosphorwasserstoff bekanntgemacht. In besonderen Richtlinien über die Bekämpfung des Kornkäfers und anderer Getreideschädlinge im Gesetz- und Amtsblatt von Sachsen-Anhalt (13) wird ebenfalls auf das Phosphorwasserstoff-Kornkäferbegasungsverfahren hingewiesen.

Das sind in kurzen Zügen die gesetzlichen Hinweise und die behördlichen Vorschriften, die die Verwendung des Phosphorwasserstoffs, speziell zu Begasungszwecken, in der Schädlingsbekämpfung regeln.

Daneben galt bisher allgemein für die Verwendung der als Phosphorwasserstoffentwickler auftretenden Phosphide die Polizeiverordnung über den Handel mit Giften vom 11. 1. 1938 (14), wonach die Phosphide, wie Calciumphosphid, Zinkphosphid usw., unter die Abteilung I im Verzeichnis der Gifte zählten. Ihr Erwerb und ihre Anwendung war demnach nur mit einem polizeilich genehmigten Giftschein möglich. Eine Ausnahme bildeten Phosphorwasserstoff entwickelnde Zubereitungen mit höchstens 7 Gewichtsteilen Phosphid in 100 Gewichtsteilen des Präparates, die bei entsprechender Färbung zu Abteilung III im Verzeichnis der Gifte gehörten. Daneben war der Verkehr mit Phosphorwasserstoff entwickelnden Phosphiden auch durch die Polizeiverordnung über den Verkehr mit giftigen Pflanzenschutzmitteln vom 13. 12. 1940 (15) im gleichen Sinne geregelt. Bezüglich der Verwendung von Calciumphosphid zum Ausgasen von Bauen höhlenbewohnender Schädlinge ist bereits auf das diesbezügliche Verbot gemäß der Regierungsverordnung vom 6. 4. 1936 (16) und auf die Erleichterung seiner Anwendung gemäß Verordnung des niedersächs. Ministers f. Ernährung, Land- und Forstwirtschaft vom 27. 10. 1950 hingewiesen worden. In analoger Weise wird die Verwendung der Phosphide durch das

Gesetz über den Verkehr mit Giften (Giftgesetz) vom 6. 9. 1950 (17) und die erste Durchführungsvorschrift hierzu vom 26. 11. 1951 (18) in der DDR geregelt. Das Gesetz berücksichtigt die giftigen Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel. Auch hiernach gehören die Phosphide, wie Phosphorcalcium, Phosphorzink usw. zur Abteilung I, phosphorwasserstoffentwickelnde Zubereitungen mit höchstens 7 Gewichtsteilen Phosphid in 100 Gewichtsteilen zur Abteilung III des Verzeichnisses der Gifte.

Darüber hinaus sind im Rahmen der angeführten Gesetze und Verordnungen noch eine Reihe besonderer Vorschriften für Handhabung, Verpackung, Lagerung, Kennzeichnung usw. der phosphorwasserstoffabspaltenden Präparate im Rahmen der allgemeinen Bestimmungen für Gifte bzw. giftige Pflanzenschutzmittel gegeben (19). Auf diese wird auch in den entsprechenden Merkblättern und Flugblättern der Biologischen Reichsanstalt, der Biologischen Bundesanstalt, der Landesanstalt für Wasser und Luftgüte u. a. hingewiesen. Sie basieren z. T. auf den Bestimmungen des Reichsjagdgesetzes vom 3. 7. 1934 (21) und beziehen sich u. a. auf Verbot des breitwürfigen Ausstreuens der Köder, das ordnungsgemäße Einbringen derselben in die Nagerbaue, z. B. bei der Feldmausbekämpfung, oder auf entsprechende Sicherung der ausgelegten Gifköder bei der Rattenbekämpfung u. a. m.

Damit sind in den wesentlichsten Punkten die gesetzlichen Vorschriften für die Anwendung des Phosphorwasserstoffes in der Schädlingsbekämpfung angeführt. Sinn und Zweck der gesetzlichen Bestimmungen ist einmal, eine mißbräuchliche Benutzung der Giftsubstanzen — hier der Phosphide bzw. des Phosphorwasserstoffes — zu Suicidversuchen oder Mordzwecken nach Möglichkeit auszuschließen. Zum anderen soll durch die Anordnung des Gesetzgebers erreicht werden, daß die erforderliche Anwendung der Gifte bzw. ihrer Zubereitungen — hier in der Hauptsache zum Zwecke der Schädlingsbekämpfung — so vorgenommen wird, daß Schädigungen von Mensch und Tier weitgehend vermieden werden. Wenn dies beim Phosphorwasserstoff bzw. den Phosphiden als Starkgiften im Vergleich zu anderen Giften trotz umfangreichster Anwendung weitgehend gelungen und speziell beim Phosphorwasserstoff zu Begasungszwecken gegenüber anderen Giftgasen trotz stärkster Anwendung ganz besonders augenfällig ist, dann dürfte dies ein Beweis dafür sein, daß die gesetzlichen Bestimmungen für seine nun schon seit Jahren erfolgende Anwendung eine weitgehende Sicherheit darstellen und damit ihr gesetzgeberischer Zweck erreicht ist.

Literatur:

I. Einleitung

1. Peters, (1936), Chemie u. Toxikologie d. Schädlbepf.
2. Borgmann, (1952), Hyg. Zool., 193—201.
3. Steiniger, (1952), Rattenbiol. u. Rattenbekpf. einschl. Toxikologie gebräuchl. Nagergifte, Stuttgart.
4. Laue, (1952), Schädlingsbekpf., 186—190. Nachrichtenbl. f. Dtsch. Pflanzenschutzd. 1953, 143.

II. Toxikologie

1. Nysten, (1811), Recherches de Physiol. et de Chem. pathol.
2. Orfila-Krupp, (1853), Lehrb. d. Toxikol.

3. Orfila-Liebig, s. b. Eulenberg, 436.
4. Munk-Leyden, (1865), Die akute Phosphorvergiftg., 103.
5. Eulenberg, (1865), Lehre v. d. schäd. u. giftig. Gasen, 467.
6. Dybkowsky, (1866), Mediz.-chem. Unters., 69.
7. Koschlakoff-Popoff, (1867), Cbl. f. d. med. Wissenschaft, 405.
8. Scherer, (1867), Jahresber. Leistgen u. Fortschr. i. d. ges. Med., 13.
9. Henderson, (1879), J. of Anatomy and Physiol., 13, 109.
10. Böhm-Briliant, (1882), Arch. exp. Pathol. u. Pharmakol., 15, 439, Diss. Petersburg. 1881.
11. Boltens Stern, Diss. 1889.
12. Schulz, (1890), Arch. exp. Pathol. u. Pharmakol., 314, 333, 335.
13. Santesson-Malmgren, (1904), Skand. Arch. Physiol., 444—450.
14. Kobert, (1893), Lehrb. d. Intoxikat., 430.
15. Jokote, (1904), Arch. f. Hyg., 301—303.
16. Hühnfeld, Arch. f. med. Erfahr., 56, 789—794.
17. Dietze, Württembg. Correspondbl., 22, 52.
18. Bahr-Lehnkering, (1906), Vierteljahresschr. ger. Med., 126.
19. Erben, (1909), Handb. d. ärztl. Sachverständigentätigkeit.
20. Böttcher, Stock, Langer, (1909), Ber. dtsh. chem. Ges., 2839.
21. Gadamer, Lehrb. Toxikol., 57.
22. Rambousek, (1911), Vergiftg., 244.
23. Welsch-Henri, (1913), Cbl. ges. inn. Med., 229.
24. Weyl, (1913), Handb. d. Hyg., 7. Bd., 523, 579, 802.
25. Lehmann-Rubner, Handb. Hyg., 173—174, 358.
26. Meissner, (1924), Z. ges. exp. Med., 272. Meissner-Stross, (1925), Dtsch. Z. ges. ger. Med. 334—335.
27. Messinger-Engels, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 21, 326—336.
28. Labes, (1926), Dtsch. med. Wochenschr., 52, 2152—2154, 2192—2193.
29. Heffter-Heubner, (1927), Handb. exper. Pharmakol., 614.
30. Henderson-Haggard, (1927), Noxious Gases, 188.
31. Flury-Zangger, (1928), Lehrb. Toxikol., 32, 160, 161, 256, 267.
32. Naelsund, (1928), Münch. med. Wochenschr., 75.
33. Reichsgesb., 1928, 3. Jg.
34. Lewin, (1929), Gifte u. Vergiftg., 172.
35. Straub, (1930), Vergiftfälle — Führer, 115.
36. Flury, (1928), Arch. f. exp. Path. u. Pharmakol., 138.
37. Flury-Zernik, (1931), Schäd. Gase, 109, 170.
38. Schatz, (1931), Arch. Kriminalog., 52.
39. Brezina, (1932), Gewerbl. Vergift. u. Bekämpfung, 29, 131—134.
40. Junk, (1933), Tabulae Biolog. Period. Bd. III/IX, 264—265, 280.
41. Weber, (1934), Cbl. Gewerbehyg. u. Unfallverhütung.
42. Eichler, (1934), Führers Sammlg. Vergiftfällen 5. Abt. B, 23—26, C 1936, I., 3539.
43. Chem. Ind., 1934, 2, 38.
44. Wirth-Muntsch, (1935), Gefahren d. Luft u. Bedämpfung, 45.
45. Muntsch, (1936), Leitfaden Patholog. u. Therap. Kampfstoffkrankg., 119.
46. Klauer, (1935), Dtsch. Zeitschr. ges. ger. Med., 43—45.
47. Heering, (1936), Gasmasken, 32, 88—89.
48. Koelsch, (1936), Chem. Fabr., 427.

49. Koelsch, (1937), Lehrb. Gewerbehyg. Stuttgart, 222.
50. Jahresber. Berufsgen., 1933—34. Chem.-Ztg., 1938, 33.
51. Cazaux, Bull. Trav. Soc. Pharm., 71, 42—50. C 1933, II., 1403.
52. Peters, (1936), Chem. u. Toxikol. Schädlingsbekpfg., 44, 47, 58.
53. Gessner, (1937), Führer Sammlg. Vergift-fällen 8. Abt. B, 13—18. C 1937, I., 3826.
54. Flury, (1937), Anz. Schädlingskd., 26—28.
55. Laue, (1937), Z. Hyg. Zool., 275—280.
56. Maenicke, (1937), Gasmasken, 46—47.
57. Lentz, (1937), Schädlingsbekämpfung m. hochgift. Stoffen, Berlin.
58. Freyberg, (1938), Anleitung z. Anwendung. Delicia-Kornkäferbegas., II. Aufl.
59. Laue, (1938), Z. Hyg. Zool., 300—301.
60. Elbel-Holsten, (1936), Dtsch. Zeitschr. f. ges. ger. Med., 26, 178—180.
61. Teitge, (1938), Chem.werker.
62. Martius, (1939), Betriebsgefahren chem. Indust. Berlin, 209, 233, 336.
63. Schmidt, (1938), Berl. tierärztl. Wochschr., 423.
64. Gotink-van Ulsen, (1952), Tijdscher. Tiergeneerskd., 77, 214—215, C 52, 5616.
65. Freyberg-Laue, (1939), Nachrichtenbl. f. Dtsch. Pflanzenschutzd., 9—10.
66. Usinger, (1951), W. u. Hund, 315.
67. Saassenhoff, (1939), Arch. f. wiss. u. prakt. Tierheilk., 513—517. Berl. Münch. tierärztl. Wochschr., 484.
68. Scheu, (1939), Diss. München.
69. Vianello, (1939), La Clie. Veter. Berl. Münch. tierärztl. Wochschr., 62. Jg., 684—687, 509.
70. Ballhaus-Krause, (1950), Dtsche Tierärztl. Wochschr., 398—400 (1951), 220—221.
71. Schander-Goetze, (1930), Cbl. Bakt., II. Abt., 260—284, 335—367, 481—501.
72. Steiniger-Kreul, (1948), Taschenb. Schädlingsbekpfgmitt., 26—30.
73. Steiniger, (1952), Prakt. Schädlingsbek., 23.
74. Steiniger, (1952), Rattenbiol. u. Rattenbekämpfung einschl. gebräuchl. Rattenmittel, Stuttgart, 92—94.
75. Heinz, (1951), Anz. Schädlingskd., 92—93.
76. Jansch, (1940), Wiener tierärztl. Monatsschr., 531—536.
77. Scheuhammer, (1950), Wiener tierärztl. Monatsschr., 31. Monatsh. f. Vet. Med., 1951, 159.
78. Hofmann, (1940), Diss. Wien, Eigenber. Diss. 1939—1940, tierärztl. Hochsch. Wien. 1940. Berl.—Münch. tierärztl. Wochschr. 1942.
79. Borgmann, (1952), Hyg. Zool., 193—201.
80. Johnson, Voss, (1952), J. Amer. Pharmacol. Assoc. (41), 9, 468—472. Hyg. Zool., 1952, 309.
81. Seisser, (1940), Gesing., 550.
82. Schwarz, (1940), Hyg. Zool., 81.
83. Smolczyk, (1940), Gasmasken, 69.
84. Müller, (1940), Naunyn Schmied. Arch. exper. Pathol. u. Pharmacol., 195, 184—193. C 1940, II., 3063. Arch. Hyg. u. Bakt., 129, 286—292, 1943. C 1943, I., 2518.
85. Fühner, (1943), Med. Toxikolog., 58.
86. Rodenacker, (1951), Chem. Gewerbekrankh. u. Behandlg. Leipzig, 123—124. Arbeitsmed. Abhdlg. ü. Berufskrankht. u. Vergütg., 12.
87. Jahr, (1953), Gesdienst, 268—270.
88. Holstein, (1949), Grundriß d. Arbeitsmed. Leipzig.
89. Baader, (1931), Gewerbekrankh. Berlin—Wien.
90. Taeger, (1941), Klinik d. entschädigungs-pflichtig. Berufskrankheiten, Berlin, 54—58.
91. Fühner, Wirth, Heffer, (1951), Medizin. Toxikologie, 3. Aufl. Stuttgart.
92. Moeschlin, (1952), Klinik u. Therapie d. Vergiftungen, Stuttgart.
93. Rieux-Bouillet, (1948), Traité des maladies professionnelles. Paris, 48.
94. v. Oettingen, (1947), Publ. Health, Rep. Suppl. Nr. 203, Washgt.
95. Loewenthal, (1948), Bull. schweiz. Akad. Wiss., 4, 280—286.
96. Verord. 27. 12. 47. Gesdienst. Jg. 3, 253—254.
97. Taussig, (1927), Heffer-Heubner, 3. Bd., 575.
98. Muntsch, (1936), Kampfstoffkrankg., 23—24.

III. Gesetzliches

1. Reichsgesbl., 1919, I., 165.
2. Reichsgesundhbl., 1928, 3. Jg.
3. Reichsgesbl., 1936, I., 360. Amtl. Pflanzenschutzbest., 1936, 72.
4. Verwaltanordn. niedersächs. Min. Ernähr. Landw. 27. 10. 50. Schädlingsbekpfg., 1951, 47—48.
5. Reichsgesbl., 1936, I., 637. Amtl. Pflanzenschutzbest., 1936, 137.
6. Steiniger-Kreul, (1948), Taschenb. Schädlingsbekpfg., 46.
7. Amtl. Pflanzenschutzbest., 1936, 74. Reichsminbl. Landw. Verwalt., 1936, 43.
8. Amtl. Pflanzschutzbest., 1936, 180. Reichsminbl. Landw. Verwalt., 1936, 467.
9. Amtl. Pflanzschutzbest., 1937, 170. Reichsminbl. Landw. Verwalt., 1937, 755.
10. Amtl. Pflanzschutzbest., 1937, 2. Reichsminbl. Landw. Verwalt., 1936, 628.
11. Amtl. Pflanzschutzbest., 1937, 22. Reichsminbl. Landw. Verwalt., 1937, 189.
12. Amtl. Pflanzschutzbest., 1940, 4. Reichsminbl. Landw. Verwalt., 1939, 1309.
13. Gesetz- u. Amtsbl. Sachs.-Anh., 1951, Nr. 1, 2.
14. Amtl. Pflanzschutzbest., 1938, 8.
15. Amtl. Pflanzschutzbest. 1940, 25. Reichsgesbl., 1940, I., 349.
16. Reichsgesbl., 1936, I., 300.
17. Gesbl. d. DDR Nr. 1, 1950, 2.
18. Gesbl. d. DDR Nr. 141, 1951, 1108—1114.
19. Wührer, (1940), Verkehr m. giftig. Pflanzschutzmitteln, Leipzig
20. Sachtleben, (1942), Flugblatt Nr. 13 der BRA, 10. Aufl., 3.
Miestinger, (1941), Flugblatt Nr. 98, 5. Aufl., 9—10.
Mehl, (1950), Flugblatt C 5, BZA Braunschweig, 1. Aufl., 7—10.
Mehl, (1950), Flugblatt C 4, BZA Braunschweig, 1. Aufl., 10—11.
Saling, (1941), Merkblatt Nr. 12, Landesanst. Wasser u. Luftgüte, Berlin, 2. Aufl., 9—11.
21. Reichsgesetzbl. (1934) I. Nr. 73, 549, Amtl. Pflanzschutzbest. (1934), Bd. VI. Nr. 5, 78—86.
Mitschke-Schäfer, (1935), Das Reichsjagdgesetz, 2. Aufl. Berlin, 35, 78.

Herausgeber: Deutsche Akademie der Landwirtschaftswissenschaften zu Berlin — Verlag Deutscher Bauernverlag, Berlin C 2. Am Zeughaus 1/2; Fernsprecher: 20 04 41; Postscheckkonto: 439 20. — Schriftleitung: Prof. Dr. A. Hey, Kleinmachnow, Post Stahnsdorf bei Berlin, Stahnsdorfer Damm 81. — Erscheint monatlich einmal. — Bezugspreis: Einzelheft 2,— DM. Vierteljahresabonnement 6,— DM einschließlich Zustellgebühr. — In Postzeitungsliste eingetragen. — Bestellungen über die Postämter, den Buchhandel oder beim Verlag. — Anzeigenverwaltung: Deutscher Bauernverlag, Berlin C 2, Am Zeughaus 1/2; Fernsprecher: 20 04 41; Postscheckkonto: 443 44. — Veröffentlicht unter Lizenz-Nr. 1102 des Amtes für Literatur und Verlagswesen der DDR. — Druck: (13) Berliner Druckerei, Berlin C 2, Dresdener Straße 43. Nachdrucke, Vervielfältigungen, Verbreitungen und Übersetzungen in fremde Sprachen des Inhalts dieser Zeitschrift — auch auszugsweise mit Quellenangabe — bedürfen der schriftlichen Genehmigung des Verlages.