

zuwendenden Kalk befreite Probe Aufschluß geben, da sonst die sich lösenden Arsenverbindungen durch den ebenfalls in Lösung gehenden Kalk immer wieder niedergeschlagen werden. Die Untersuchung wird daher zweckmäßig nach dem unten folgenden diesen Punkt berücksichtigenden Verfahren anstatt der sonst üblichen einfacheren Methode ausgeführt.

Als Höchstwert gilt im allgemeinen ein Gehalt an wasserlöslichen Arsenverbindungen entsprechend 1,5 %  $As_2O_5$ .

Die untersuchten Calciumarsenate wiesen folgende in %  $As_2O_5$  angegebene Wasserlöslichkeit auf:

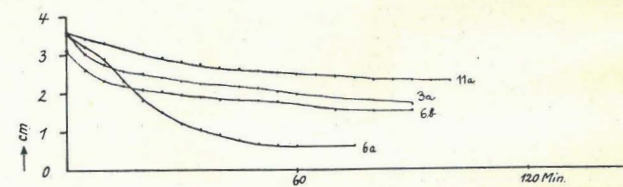
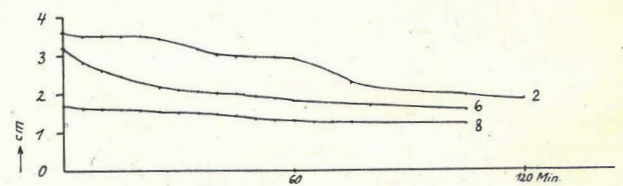
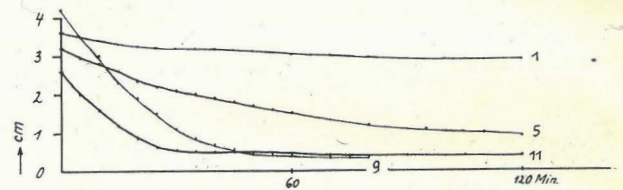
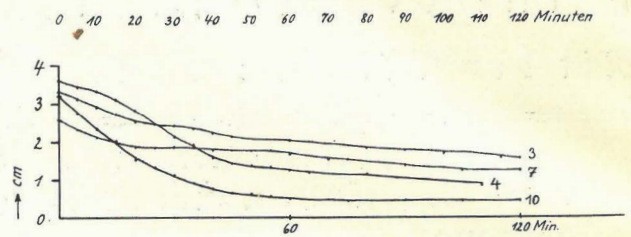
1. 0,4 %/o/	6. 2,3 %/o/	11. 1,2 %/o/
2. 1,2 %/o/	7. 3,8 %/o/	11a. 0,7 %/o/
3. 4,1 %/o/	8. 4,5 %/o/	3a. 4,7 %/o/
4. 0,7 %/o/	9. —	6a. —
5. 0,6 %/o/	10. 0,4 %/o/	6b. 7,2 %/o/

Bei Bewertung der Mittel nach Schwefefähigkeit und Wasserlöslichkeit auf Grund der Laboratoriumsversuche müssen die Präparate 1, 2 und 11a als die zur Zeit vollkommensten bezeichnet werden.

#### Bestimmung der »Wasserlöslichkeit« der Calciumarsenate.

0,5 g Calciumarsenat werden in einem 500 ccm Erlenmeyerkolben mit 100 ccm destilliertem Wasser 3 Stunden unter dreimaligem Umschütteln stehengelassen. Nach Zusatz von 3 Tropfen alkoholischer 1%iger Thymolphthaleinlösung, gegebenenfalls auch bei eintretenden Schwierigkeiten infolge Anwesenheit von Farben im Calciumarsenat nach Zusatz von Phenolphthalein, wird mit frisch hergestellter 0,02 n- $CO_2$ -Lösung bis zur Entfärbung titriert. Man verdünnt auf 250 ccm und läßt 24 Stunden stehen. In den ersten 5 Stunden wird fünfmal je  $\frac{1}{2}$  Minute lang in Abständen von je 1 Stunde und nach 24 Stunden nochmals  $\frac{1}{2}$  Minute lang geschüttelt. Unmittelbar darauf wird filtriert oder bei trübem Filtrat zentrifugiert. 200 ccm des klaren Filtrats werden nach Zugabe von 10 bis 15 ccm  $H_2SO_4$  und 20 ccm  $HNO_3$  (spez. Gew. 1,52) im schräg gestellten 500 ccm Rundkolben über freier Flamme bis zum fast vollständigem Verjagen des Wassers und nach Zugabe von weiteren 20 ccm  $HNO_3$  bis zum Auftreten weißer Schwefelsäuredämpfe erhitzt. Die gebildete Nitrosylschwefelsäure beseitigt man durch getrennte Zugabe von 25 ccm und 5 ccm kaltgesättigter Ammonoxalatlösung und Eindampfen nach jedem Zusatz bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen. Zu der kalten Schwefelsäure gibt man 8 g Ferrosulfat, kühlt ab und verbindet den Rundkolben mit einem wie bei der Kjeldahl'schen Stickstoffbestimmung üblichen, mit dem bekannten Kugelaufsatz versehenen Destillationsrohr von etwa 75 cm Länge ohne Wasserkühlung. Der das Destillationsrohr tragende, doppelt durchbohrte Gummistopfen trägt ferner einen 100 ccm fassenden Tropftrichter. Das hintere Rohrende, das unter der Biegung kugelförmig oder besser noch zylindrisch zwecks Auffangen etwa zurücksteigender Flüssigkeit aus der Vorlage während der Destillation erweitert ist, geht durch einen doppelt durchbohrten Stopfen bis fast auf den Boden eines Erlenmeyerkolbens von etwa 700 ccm Inhalt. Die andere Stopfenöffnung dient zur Aufnahme eines kleinen, mit Glaswolle gefüllten Peligotrohres. Der Erlenmeyerkolben sowie das Peligotrohr werden mit insgesamt etwa 250 ccm wässriger Natronlauge, die ungefähr 45 g NaOH enthält, beschickt. Den Kolben kühlt man mit Eiswasser oder auch in lebhaft fließendem Leitungswasser. Durch den

Tropftrichter des fertig zusammengestellten Apparates läßt man langsam 100 ccm HCl (spez. Gew. 1,19) fließen. Die Flüssigkeiten müssen vorher zur Vermeidung allzu starker Reaktion und Zurücksteigens der vorgelegten Natronlauge gut, am besten mit Eiswasser gekühlt sein. Etwa sich zeigende Neigung der Natronlauge zum Zurücksteigen kann man durch schnelles Erwärmen des



Kolbeninhalte verhindern. Man destilliert über freier Flamme etwa  $\frac{2}{3}$  bis  $\frac{3}{4}$  der Salzsäure über. Unmittelbar darauf wird der Hahn des Tropftrichters zwecks Verhinderung des Zurücksteigens der Vorlage geöffnet. In der Vorlage titriert man das Arsen nach Ansäuern mit HCl bis zur schwach sauren Reaktion und Zugabe von Natriumbicarbonat bis zum Überschuss von 4 bis 5 g unter Verwendung von Stärkелösung als Indikator mit n/20 Jodlösung; 1 ccm n/20 Jodlösung = 0,00287 g  $As_2O_5$ .

## Botrytis cinerea Pers. als Spargelschädling

Von R. Hasselbrauk.

Mit 2 Textabbildungen.

(Aus der Zweigstelle Gießmarode der Biologischen Reichsanstalt für Land- und Forstwirtschaft.)

Bei aufmerkamer Besichtigung von Spargelfeldern habe ich seit Jahren immer wieder die Feststellung machen können, daß vereinzelt Spargelpflanzen am Stengel oder auf den Seitentrieben mehr oder weniger ausgedehnte weißchlorotische Zonen mit einem grauweißen Schimmelfall aufweisen. Wie eine genauere Prüfung ergab, handelte es sich bei diesem Krankheitsbilde anscheinend

regelmäßig um einen primären Befall durch Spargelrost, der eine Ansiedelung von Botrytis cinerea Pers. und anderen Schwächeparasiten im Gefolge gehabt hatte. Da derart verfärbte und befallene Zonen zumeist nur eine beschränkte Ausdehnung von höchstens wenigen Zentimetern zeigten, wurde der Erscheinung gegenüber dem gleichzeitigen Befall mit Puccinia asparagi DC. bislang



keine größere Bedeutung beigemessen. In diesem Jahre jedoch hat der Botrytis-Befall auf der Spargelanlage des hiesigen Versuchsfeldes, stellenweise auch auf Spargelfeldern in der näheren und weiteren Umgebung Braunschweigs ein Ausmaß angenommen, das zur Beachtung zwang.

Bereits Anfang August zeigte ein namhafter Anteil der bis zum 24. Juni gestochenen Spargelpflanzen des Versuchsfeldes ein auffallend fränkliches Aussehen. Große Strecken des Haupttriebes wie auch der Seitentriebe waren bei den erkrankten Pflanzen chlorotisch und dicht mit den Konidienträgern von *Botrytis cinerea* bedeckt (Abb. 1). Die Phyllokladien der befallenen Triebe waren gelblichgrün und schlapp, so daß sie bei Niederschlägen oder morgens im Tau leicht zu Büscheln verfilzten. Die kranken Pflanzen starben unverhältnismäßig früh ab; stark be-

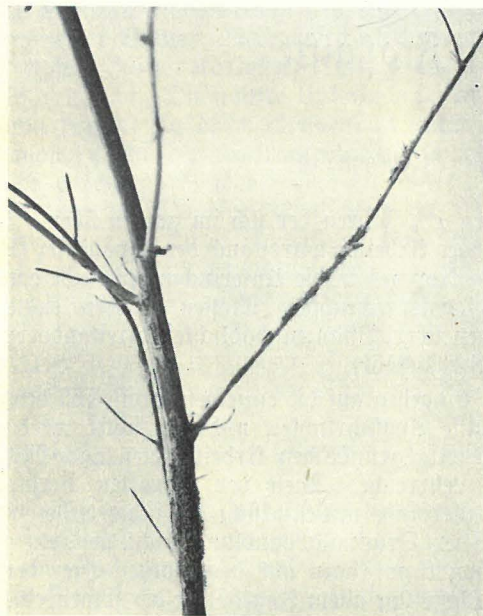


Abb. 1. *Botrytis cinerea* Pers. auf einem Seitentriebe von *Asparagus officinalis* L.

fallene Triebe waren bereits in der zweiten Augusthälfte vollkommen trocken.

Wie bereits erwähnt, konnten bei genauerer Untersuchung der erkrankten Spargelpflanzen fast stets auch Sporenlager von *Puccinia asparagi* (Pyknidien, Aecidien, Uredospori) festgestellt werden. Doch war sehr häufig der Rostbefall gerade auf diesen Spargelbüscheln so gering, daß er für das Absterben der Pflanzen keinesfalls verantwortlich zu machen ist. Mehrfach konnten Sporenlager überhaupt erst bei mikroskopischer Prüfung ermittelt werden, so daß es den Anschein erweckt, als ob der Botrytis-Befall eine weitere Ausbreitung des Rostes unterbunden hätte. Große Seitentriebe zeigten sogar wiederholt stärksten Befall mit Botrytis, ohne daß auch nur eine einzige Rostpustel entdeckt werden konnte. Für den vernichtenden Parasitismus der Botrytis und nicht des Rostes spricht weiterhin die Beobachtung, daß Spargelpflanzen mit ausnehmend starkem Rostbefall vielfach noch ein frisches, grünes Aussehen aufwiesen, während in ihrer unmittelbaren Nachbarschaft kaum rostige, aber über und über mit Botrytis bedeckte Büsche zur gleichen Zeit völlig vertrocknet waren (Abb. 2).

Für das in diesem Jahre zum ersten Male beobachtete verheerende Auftreten von *Botrytis cinerea* auf *Asparagus officinalis* L. dürften wohl in erster Linie die

Witterungsverhältnisse verantwortlich zu machen sein. Die Niederschläge erreichten auf dem Versuchsfelde des Instituts während der Monate Mai, Juni, Juli und August die zum Teil ungewöhnlich hohen Werte von 77,5, 120,8, 88,6 und 124,0 mm an je 10, 19, 14 bzw. 8 Regentagen. (Der Durchschnitt der letzten 7 Jahre beträgt für die betreffenden Monate 52, 47, 89 und 51 mm.) Der Botrytis-Befall auf dem Versuchsfelde wurde weiterhin noch ganz besonders durch folgenden Umstand gefördert: Auf den drei westlichen Randreihen der Spargelanlage wurde der Spargel im Frühjahr nicht gestochen. Eine größere Anzahl dieser Pflanzen war von vornherein mit hohen, oben offenen Schilfrohrmattentäfigen umbaut, um sie zu besonderen Versuchszwecken gegen von außen anfliegende Rostsporen zu isolieren (s. Gahner und Hasselbrauk, Gartenbauwissenschaft 8, 1934, Abb. 1, S. 460). In diesen Schilfrohrkäfigen, die bis Ende Juni nicht betreten wurden, herrschte dank der sich entwickelnden übrigen Unkrautflora und der hohen Niederschläge im Mai und vor allem im Juni eine stagnierende Feuchtigkeit, die auf der Mehrzahl der darin befindlichen Spargelpflanzen zu einem sehr starken Botrytis-Befall führte. Nach Entfernung der Schilfrohrmatten stellten diese Pflanzen natürlich einen Infektionsherd ersten Ranges

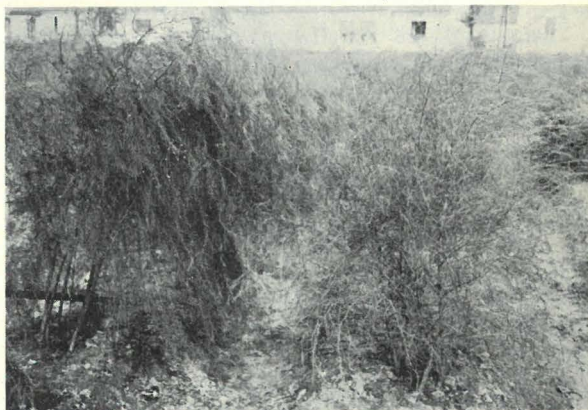


Abb. 2. Eine zwar stark von Rost befallene, aber noch frisch-grüne Spargelpflanze in unmittelbarer Nachbarschaft von einer viel schwächer von Rost infizierten, nur infolge starken Botrytis-Befalls vorzeitig vertrockneten Spargelpflanze (Aufnahme: 2. September 1937).

dar, der im Verein mit den außergewöhnlichen Niederschlägen die besonders schwere Erkrankung der gesamten Spargelanlage verständlich erscheinen läßt.

Im Hinblick auf die an frei stehenden Pflanzen meist zu verzeichnende Feststellung gleichzeitigen Botrytis- und Rostbefalls verdient noch hervorgehoben zu werden, daß in den Isolierkäfigen die Botrytis auch auf solchen Pflanzen parasitierte, die primär von Rost eindeutig nicht infiziert waren. Vermutlich hat der Schimmelbefall hier von Insektenfraßstellen seinen Ausgang genommen, falls nicht überhaupt infolge der überaus günstigen Entwicklungsbedingungen die Möglichkeit zum Befall auch völlig gesunder Pflanzen gegeben war.

Ein mit Kupferkalk »Wacker« in diesem Jahre durchgeführter Spargelrostbekämpfungsversuch bot zufällig auch gleichzeitig die Möglichkeit, die Wirkung des Kupferkalkes auf den Botrytis-Befall zu beobachten. Der Versuch wurde auf dem gleichen Spargelschlage durchgeführt, von dem die Randpflanzen nicht gestochen bzw. mit Schilfmatten umbaut waren. Der Schlag wurde in Parzellen von 9×41 m eingeteilt, auf denen annähernd je 200 Pflanzen standen. Die erste Spritzung erfolgte am 15. Juli mit einer



2%igen Lösung von Kupferkalk »Wacker« in Mengen von 400 l je Hektar. Am 10. August und 1. September wurde die Spritzung mit 500 l je Hektar wiederholt. Die am 2. September Pflanze für Pflanze vorgenommene Befichtigung ergab auf den mit Kupferkalk behandelten Parzellen 2,2, 11,8 und 22,3%, auf den unbehandelten Kontrollparzellen 31,7, 54,6 und 55,0% stark mit Botrytis befallener Pflanzen. Wenn auch auf Grund dieser einmaligen Beobachtung hinsichtlich der Bekämpfungsmöglichkeit der Botrytis durch Kupferkalk kein endgültiges Urteil gefällt werden kann, so schien die Wiedergabe der Ergebnisse doch gerechtfertigt; denn die Befallsunterschiede auf den abwechselnd angeordneten Parzellen sind derart auffallend, daß ein Zufallsbefund nicht vorzuliegen scheint. Der Einwand, daß die augenscheinlich gute

Wirkung der Kupferkalkspritzung möglicherweise indirekt durch einen geringeren Befall mit Spargelrost bedingt sein könnte, ist nicht stichhaltig. Es ist bereits hervorgehoben, daß zwischen der Stärke des Befalls mit *Puccinia asparagi* und *Botrytis cinerea* eher ein umgekehrter Zusammenhang hat festgestellt werden können. Überdies war der Rostbefall am 2. September auf allen Parzellen gleich stark.

Es bleibt abzuwarten, ob die neuartige Erkrankung des Spargels, die sich dieses Jahr dort, wo sie auftrat, in wesentlich schädigerem Maße auswirkte als der Rost, in Zukunft größere Bedeutung erlangen wird. Doch dürfte dies im Hinblick auf die Entwicklungsbedingungen von *Botrytis* sp. bei normalen Witterungsverhältnissen nicht zu befürchten sein.

## Zur Frage der arsenfreien Fraßgifte

Von W. Fischer.

(Aus der Mittelprüfstelle der Biologischen Reichsanstalt.)

Die großen Vorzüge, welche die Arsenate, insbesondere das Bleiarzenat als Insektizide besitzen, brauchen hier nicht mehr erörtert zu werden. Ebensovienig aber auch die Nachteile, welche die Verwendung von Stoffen mit sich bringt, die auch für Menschen und Nutztiere recht gefährlich werden können. Die Erfahrung hat gelehrt, daß erfolgversprechende arsenfreie Insektizide höchstwahrscheinlich unter den organischen, schwerlich jedenfalls unter den rein anorganischen Verbindungen zu suchen sein werden. Besondere Verdienste um die Auffindung nicht nur der in Frage kommenden Körperklassen, sondern innerhalb dieser auch der wirksamsten Verbindungen, haben sich die Amerikaner erworben. Im folgenden soll weitgehend den Ausführungen von Guy (1) gefolgt werden, der in neuester Zeit über die Prüfung von fast 1000 organischen Verbindungen, darunter über 800 als Fraßgifte, berichtet. Die Untersuchung, in diesem Umfang kaum anders als unter Mitwirkung der chemischen Großindustrie möglich, wurde von einer Arbeitsgemeinschaft zwischen der E. I. Dupont de Nemours & Co. und der Agricultural Experiment-Station der University of Delaware durchgeführt.

Vorweggenommen sei, daß kein einziger der geprüften Stoffe bis jetzt zur Ausarbeitung eines neuen, handelsfähigen Insektizides geführt hat, wenn auch manche der Verbindungen die Giftigkeit des Bleiarzenates nicht nur erreicht, sondern z. T. auch übertreffen haben und durch ihre sonstigen Eigenschaften durchaus zu weiterer Arbeit ermutigen. Ist es doch keineswegs ausgeschlossen, daß spätere Erkenntnisse ein Zurückgreifen selbst auf solche Stoffe ermöglichen, die zwar als hochwirksam bereits erkannt wurden, aber wegen unerwünschter Nebenwirkungen oder vorläufig zu hohen Preises aus der weiteren Prüfung ausgeschlossen sind.

Die erste Auswahl brauchbarer Stoffe erfolgte in der Untersuchung von Guy durch die Gift- oder Abschreckwirkung auf den mexikanischen Bohnenkäfer (*Epilachna corrupta* Muls.), (ergänzend auch auf den Kartoffelkäfer) im Laboratoriumsversuch. In allen Versuchsreihen diente Bleiarzenat als Vergleichsmittel. Die wirksamsten Verbindungen wurden dann in ihrer Wirkung auf Obstmaden mit Bleiarzenat verglichen. Weitere Prüfungen der oviziden und larviziden Wirkungen wurde mit der orientalischen Obstmotte (*Grapholitha molesta* Busck.) angestellt. In

den letzten 1½ Jahren der sich im ganzen über 3½ Jahre erstreckenden Arbeiten wurde auch der Japankäfer (*Popillia japonica* Newm.) in die Untersuchungen einbezogen. Mit den erfolgversprechendsten Stoffen wurden endlich nach Vorproben über Pflanzenschädlichkeit Freilandversuche an Äpfeln durchgeführt.

Beim Eingehen auf die einzelnen Stoffe soll bewußt auf eine gewisse Ausführlichkeit nicht verzichtet werden. Bei einer derartig gründlichen Arbeit bieten auch Mißerfolge manches Lehrreiche. Viele der geprüften Verbindungen konnten allerdings mit Rücksicht auf industrielle Interessen selbst in der Originalabhandlung nicht genannt werden. Als hochwirksam ragen aus dem ganzen Heer der untersuchten Stoffe vor allem Angehörige der folgenden Körperklassen heraus: Phosphoniumverbindungen, komplexe Chromverbindungen, Thiazine, Thiuramsulfide und Thiocarbamate. Nur fünf weitere Verbindungen, die nicht in diese Klassen gehören, waren dem Bleiarzenat einigermaßen vergleichbar: *p*-Nitrophenetol, 1-Chlor-2-trifluormethyl-4-cyan-6-nitro-benzol, Phenylglyzinnitril, Dinitro-*o*-fresol und eine organische Arsenverbindung. Wegen Blattschädigungen gelangte jedoch keiner der 5 Stoffe in die engere Wahl. In dieser Hinsicht günstigere Verbindungen würden sich vielleicht unter den näheren chemischen Verwandten dieser 5 finden lassen, aber nur unter erheblichem Verzicht auf insektizide Wirkung. Die genannten Stoffe waren nämlich die wirksamsten in der jeweiligen chemischen Gruppe. Auf die weiter oben genannten Klassen höchst wirksamer Verbindungen soll im folgenden näher eingegangen werden.

Phosphoniumverbindungen waren die wirksamsten unter den zur Prüfung gelangenden Phosphorverbindungen. Methyl-tri-phenyl-phosphonium-chlorid und -jodid näherten sich in der Wirkung dem Bleiarzenat, schieden jedoch wegen ihrer Neigung zu Blattverbrennungen aus der weiteren Prüfung aus. Das Fehlen jeder Giftwirkung bei Tetraäthyl-phosphonium-oleat zeigte deutlich den großen Einfluß anscheinend geringfügiger Änderungen im Molekül. Im Hinblick auf die Giftwirkung des Selen ist die Ungiftigkeit des Triphenyl-phosphonium-selenids bemerkenswert.

Die als wirksam befundenen komplexen Chromverbindungen sind nach dem Schema des Reinecke-