

Pflanzenschutzdienst oder von privater Seite nicht festgestellt worden.

Wenn ich nun auf Grund meiner während der ganzen Aktion angestellten Beobachtungen behaupte, daß es gelungen ist, die San José-Schildlaus in Schlesien und im Ost-Sudetenland auszurotten, so könnte dies im Vergleich mit den in Österreich und Südwestdeutschland gemachten Erfahrungen als Übertreibung angesehen werden. Zusammenfassend möchte ich deshalb noch einmal die den Erfolg der Bekämpfung begünstigenden Umstände nennen, die bei der Bewertung des Resultates der damals im deutschen Osten durchgeführten San José-Schildlausaktion zu berücksichtigen sind:

1. Mäßiger Befall an den von der San José-Schildlaus verseuchten Obstbäumen, vorwiegend an Süßkirschen.
2. Schwache Schäden infolge des Befalles.
3. Befall nur an Obstbäumen, nicht an Beerensträuchern und anderen holzigen oder krautigen Gewächsen.
4. Befall blieb auf die infizierten, aus Ungarn eingeführten Obstbäume beschränkt.
5. Befall wurde hauptsächlich an Straßenbäumen, nur in seltenen Fällen in Gärten gefunden.
6. Keine Verseuchung von Baumschulen.
7. Ungünstige klimatische Verhältnisse für San José-Schildlaus in Schlesien (7).
8. Erschwerte Ausbreitung der San José-Schildlaus in Straßenpflanzungen von Baum zu Baum.
9. Spritzungen sind an Straßenbäumen leichter und gründlicher durchzuführen als in Gärten (keine Rücksichtnahme auf Unterkulturen).
10. Vernichtung der als befallen erkannten Bäume.

Abschließend möchte ich bemerken, daß mit der in den Jahren 1929 bis 1931 nach Schlesien erfolgten Einfuhr ungarischer Obstbäume die San José-Schildlaus in diesem Lande ein kurzes Gastspiel begann, das infolge der ab 1933 durchgeführten Bekämpfungsaktion und der für den Schädling dort herrschenden ungünstigen klimatischen Verhältnisse 1940 sein Ende fand. Zu einer Plage war die Schildlaus dort bei ihrem Auffinden noch nicht geworden, und sie hätte sich ohne dasselbe vermutlich auch nicht dazu entwickelt. Ein

Schädling, der erst durch Sachverständige gesucht werden muß, bedeutet keine Gefahr für den Obstbau. Vom Beginn der Baumeinfuhr aus Ungarn bis zu den letzten Funden von San José-Schildlaus standen dem Schädling für seine Ausbreitung im Höchsthalle 10 Jahre zur Verfügung. Diese Zeitspanne hätte bei weitem ausgereicht, um ihn zu einer Kalamität werden zu lassen. Daß dies nicht geschehen ist, dürfte an den für die San José-Schildlaus in Schlesien obwaltenden ungünstigen Existenzmöglichkeiten gelegen haben.

Nach Jancke (8) ist die San José-Schildlausfahrt nicht unüberwindbar, wenn alle Herde aufgefunden und einer gründlichen Behandlung unterworfen werden. Seinen Optimismus möchte ich teilen, auch wenn, wie in seinem Arbeitsgebiet, die Befalls- und Bekämpfungsverhältnisse wesentlich schwieriger sein dürften, als vor 10 bis 15 Jahren in Schlesien.

#### Literaturangaben:

1. Thiem, H.: Die San José-Schildlaus an der Bergstraße. Nachrichtenbl. f. d. Deutschen Pflanzenschutzdienst, Berlin-Dahlem. 2. 1947. 25—26.
2. Sachtleben, H. und Fulmek, L.: Die San José-Schildlaus *Aspidiotus perniciosus* Comst. Flugblatt 122/123 der Biologischen Reichsanstalt. 2. Aufl. 1940.
3. Thiem, H. und Gerneck, R.: Untersuchungen an deutschen Austernschildläusen (*Aspidiotini*) im Vergleich mit der San José-Schildlaus. Arbeiten über morph. und tax. Entomologie. Bd. 1. Berlin-Dahlem. 1934.
4. Schwarz, M.: Obstbaumpflegetmaßnahmen in Schlesien. Wissenschaftl. Jahresbericht der Biol. Reichsanstalt. 1938.
5. Lange, E. G.: Erstauftreten der San José-Schildlaus in der Pfalz und die zu ihrer Abwehr eingeleiteten Maßnahmen. Festschrift für Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. O. Appel. Berlin-Dahlem. 1947. 22—23.
6. Jancke, O. und Arnold, E.: Stand der San José-Schildlausverseuchung und -Bekämpfung in der Pfalz im Frühjahr 1948. Nachrichtenbl. f. d. Deutschen Pflanzenschutzdienst. Berlin-Dahlem. 5/6. 1948. 77—80.
7. Bieler, R.: Beobachtungen über den Einfluß des Klimas auf die San José-Schildlaus. Anzeiger f. Schädlingkunde. 1949. (Im Druck).
8. Jancke, Prof.: Auftreten und Bekämpfung der San José-Schildlaus in der französischen Zone. Gesunde Pflanzen, Sonderheft San José-Schildlaus. Mainz 1949.

## Normen für Pflanzenschutzmittel

Von H. Zeumer

aus der Mittelprüfstelle der Biologischen Zentralanstalt, Braunschweig, Institut für Physikalische Chemie und Chemische Mittelprüfung.

Die jahrelang durchgeführten biologischen Prüfungen von Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln haben für einige Mittelgruppen einen eindeutigen Zusammenhang zwischen der physiologischen Wirksamkeit einerseits und der chemischen Zusammensetzung und den physikalischen Eigenschaften andererseits erkennen lassen. Bei Vorliegen einer bestimmten chemischen Zusammensetzung und bestimmter physikalischer Eigenschaften kann man daraufhin für diese Mittel mit Sicherheit die physiologische Wirkung voraussagen. Für neu in den Handel kommende und zur Prüfung vorgelegte Präparate bedeutet dies, daß man von einer biologischen Prüfung absehen und die Anerkennung als brauchbares Pflanzenschutzmittel allein auf Grund einer physikalisch-chemischen Überprüfung aussprechen kann.

Die Anforderungen, denen ein Mittel hierbei genügen muß, bezeichnen wir — vielleicht nicht ganz treffend, aber kurz und praktisch <sup>1)</sup> — als „Normen für Pflanzenschutzmittel“, die für die Anerkennung notwendige physikalisch-chemische Untersuchung als „Prüfung auf Normenfestigkeit“. Für manche Mittel-

gruppen, wie z. B. für Schwefelkalkbrühe und Obstbaumkarbolinum, hängt das Untersuchungsergebnis von der angewendeten Untersuchungsmethode ab. In solchen Fällen ist in den Normen auch die Methode vorgeschrieben, nach der die Prüfung auf Normenfestigkeit zu erfolgen hat.

Nach den in dieser Zeitschrift erfolgten Veröffentlichungen von ORR. Dr. Trappmann über „Die amtliche Prüfung von Pflanzenschutz-, Vorratsschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln“ <sup>2)</sup> und „Die Normung von Pflanzenschutzmitteln“ <sup>1)</sup> gingen bei der Mittelprüfstelle eine Reihe von Anfragen nach den zur Zeit gültigen Normen ein. Da die wenigsten dieser Normen veröffentlicht oder doch leicht zugänglich sind, sollen im folgenden alle Normen wiedergegeben werden, nach denen die Biologische Zentralanstalt, Braunschweig, Präparate ohne biologische Prüfung anerkennt. Eine Wiedergabe vorgeschriebener Untersuchungsmethoden erfolgt nur, wenn diese im Schrifttum nicht leicht zugänglich oder bisher überhaupt nicht veröffentlicht sind.

Die Zahl der Normen, d. h. der Mittelgruppen, die nach Normen anerkannt werden können, wurde seit dem Bestehen der Mittelprüfstelle in Braunschweig erheblich vergrößert. Als Unterlagen hierfür dienten neben eigenen Erfahrungen auch die des Auslandes. Die außerordentlich hohe Zahl der 1948 und 1949 zur Hauptprüfung eingereichten Präparate forderte geradezu, die Zahl der Normen nach Möglichkeit zu vergrößern, und so die Prüfstellen des Pflanzenschutzdienstes und der BZA zu entlasten, und damit die einwandfreie Durchführung der Hauptprüfung der immer noch außerordentlich zahlreichen Präparate zu ermöglichen. Auch der schwierigen Wirtschaftslage der Industrie wird durch die gegenüber einer biologischen Prüfung bedeutend billigere und zeitsparende Anerkennung nach Normen Rechnung getragen.

Nicht alle neu aufgestellten Normen sind schon so fest untermauert, daß man sie als „endgültige“ bezeichnen könnte, soweit man bei den Normen für Pflanzenschutzmittel überhaupt von „endgültig“ sprechen kann. Diese Normen sind im folgenden als „Vorläufige Normen“ bezeichnet worden. Ich möchte Wissenschaft und Praxis anregen, ihre eigenen Erfahrungen hierüber und evtl. davon abgeleitete Änderungsvorschläge der Mittelprüfstelle bekanntzugeben.

Veranlaßt durch immer wiederkehrende Anfragen sei noch ausdrücklich darauf hingewiesen, daß es auf Grund der bisherigen Prüfungsergebnisse noch nicht möglich ist, DDT- oder Hexapräparate nach Normen anzuerkennen. Obgleich die physiologische Wirksamkeit der reinen Wirkstoffe genau bekannt und auch konstant ist, unterscheiden sich die damit hergestellten Fertigpräparate in ihrer Wirkung in der Praxis doch ganz erheblich. Die Art des Trägerstoffes, seine Vermahlung, die Verteilung des Wirkstoffes usw. sind für die Wirkung in der Praxis von genau so großer Bedeutung wie die physiologische Wirksamkeit des Wirkstoffes selbst. Die physikalisch-chemischen Eigenschaften sind aber im Laboratorium noch nicht so vollständig erfaßbar oder erfaßt, daß die sichere Vorausbeurteilung der Wirkung eines DDT- oder Hexa-Mittels möglich wäre. Dies ist aber die Voraussetzung für eine Anerkennung nach Normen. Außerdem besteht noch immer die erhebliche Schwierigkeit, den „Gamma-Gehalt“ in einem nur wenige Prozent Hexachlorcyclohexan enthaltenden Stäubemittel zu bestimmen.

Eine wichtige Eigenschaft der Spritzbrühen ist bekanntlich ihre Schwebefähigkeit. In den bisherigen Normen der Biologischen Reichsanstalt sind die Zahlenwerte hierfür nach der sog. Zylindermethode ermittelt worden. Obgleich in der Mittelprüfstelle ein genaueres Verfahren ausgearbeitet wurde und auch angewendet wird, werden im folgenden noch die Zahlen der „Zylindermethode“ angegeben, da diese Methode einfacher durchzuführen ist und für orientierende Untersuchungen völlig ausreicht. Über die hier benutzte Methode zur Bestimmung der Schwebefähigkeit von Spritzmitteln sowie auch der Teilchenverteilung von Stäubemitteln wird später berichtet werden.

#### Mittelgruppen, die nach Normen anerkannt werden können

(Reihenfolge nach Merkblatt 1 der BZA Braunschweig)

1. Schwefelpräparate
  - a) flüssige Kolloidschwefel (Vorläufige Norm)
  - b) Netzschwefel (Vorläufige Norm)
  - c) Bariumpolysulfid-Spritzmittel
  - d) Schwefelkalkbrühe
  - e) Stäubeschwefel (Weinbergschwefel)
2. Kupferoxychlorid-Präparate
  - a) Spritzmittel
    - a) Präparate mit normalem Kupfergehalt (15 bis 18 % Cu)

- β) Hochkonzentrierte Präparate (45 % Cu)
  - b) Stäubemittel
3. Tabakextrakt
4. Arsenpräparate
  - a) Kalkarsenpräparate
    - a) Kalkarsenspritzmittel
    - β) Kalkarsenstäubemittel
  - b) Bleiarsen
  - c) Schweinfurter Grün
5. Spritzkalk
6. Obstbaumkarbolien
  - a) OBK aus Mittel- und Schweröl
  - b) OBK emulgiert  
(nicht jedoch solche mit Zusatz von Dinitro-o-kresol)
7. Dinitro-o-kresol-Winterspritzmittel (Pulver und Pasten)
8. Fluor-Streuköder (Vorläufige Norm)
9. Metaldehyd-Streuköder
10. Quecksilberhaltige Mittel gegen Kohlfliege (Vorläufige Norm)
11. Schädlingsnaphthalin
12. Hilfsmittel
  - a) Pflanzenschutzschmierseife
13. Chlorathaltige Unkrautbekämpfungsmittel
14. Technische Zinkphosphidpulver
15. Zinkphosphidgetreide
16. Thalliumgiftgetreide
17. Fluorpräparate gegen Küchenschaben (Vorläufige Norm)
18. Mittel gegen Kleidermotten (Vorläufige Norm)

#### NORMEN

##### 1a) Flüssige Kolloidschwefel (Vorläufige Norm)

Begriff: Präparate, die feinteiligen elementaren Schwefel in wäßriger Suspension enthalten.

Anforderungen:

1. Der Gehalt an elementarem Schwefel muß  $45 \pm 5\%$  betragen. Der Schwefelgehalt ist nach der u. a. Methode zu bestimmen.
2. Die Schwebefähigkeit der 0,8 %igen Brühe muß nach 30 min. 80 % nach 120 min. 60 % des elementaren Schwefels in den oberen  $\frac{9}{10}$  betragen (gemessen nach der Zylindermethode s. u.).
3. Die Präparate müssen sich durch Schütteln oder Rühren in der Originalflasche vollständig homogenisieren lassen und dürfen danach keine Einzelteilchen oder Zusammenballungen enthalten, deren Durchmesser größer als 0,2 mm ist.
4. Die Haltbarkeit der Präparate muß wenigstens 1 Jahr betragen, d. h. sie müssen die oben geforderten Eigenschaften wenigstens 1 Jahr beibehalten.

Anwendung:

- gegen Fusicladium: nach der Blüte 0,1 % (vor der Blüte: Kupferspritzmittel)
- gegen Stachelbeermehltau: Im Winter 0,3 %, im Sommer 0,1 %
- gegen Rosenmehltau: vor Austrieb 0,3 %, nach Austrieb 0,2 %
- gegen Eichenmehltau: 0,2 %
- gegen Kräuselkrankheit der Rebe: vor Austrieb 0,75 %
- gegen Oidium der Rebe: 0,1 %
- gegen Spinnmilben: 0,1 %.

Methoden zur Prüfung auf Normenfestigkeit:

Zu 1. Schwefelbestimmung \*)  
100,0 g des flüssigen Kolloid-Schwefels werden auf 500 ccm aufgefüllt (Lösung A). Hiervon werden 20 ccm abpipettiert und auf 1000 ccm aufgefüllt (Lösung B).

10 ccm der Lösung B, die vor der Entnahme sehr gut durchzuschütteln ist, läßt man zu 20 ccm n/10 NaOH in einen 150 ccm Erlenmeyer fließen. Dann wird auf dem Wasserbade erwärmt, bis der Schwefel vollständig in Lösung gegangen ist. Nun wird 1 ccm 30 %iges Perhydrol (säurefrei) hinzugefügt, 10 Minuten erwärmt und sodann gekocht, bis das Aufhören der Gasentwicklung die vollständige Zersetzung des Perhydrols anzeigt, was nach etwa 10 Minuten der Fall ist. Nach Zufügen eines Tropfens Phenolphthalein-Indikatorlösung werden 20 ccm n/10 HCl hinzugefügt. Hiernach wird nochmals aufgeköcht und nach dem Erkalten mit n/10 NaOH zurücktitriert. Verbrauch a ccm.

Berechnung: % Schwefel =  $a \cdot 4,008$

Zu 2. Schwebefähigkeit (Zylindermethode) <sup>4)</sup>

In 2 mit Schliffstopfen versehene, je 250 ccm fassende Schüttelzylinder von möglichst gleicher Höhe und Weite (Durchmesser etwa 35 mm, Höhe bis zur Marke 250 ccm etwa 23—25 cm) werden je 10 ccm der Lösung A (siehe unter Schwefelbestimmung) gegeben und mit dest. Wasser auf 250 ccm aufgefüllt. Bis zur Entstehung einer gleichmäßigen Suspension wird kräftig geschüttelt. Nach 5 Min. langem Stehen wird 10 mal gleichmäßig auf und ab bewegt. Genau 30 und 120 Min. nach dem letzten Schütteln hebt man ohne Erschütterung der Zylinder und der Bodensätze die oberen 9/10 des Inhaltes ab, die zu verwerfen sind. Der Rest (Rückstand und überstehende Flüssigkeit) wird mit wenig Wasser quantitativ in gewogene Schalen übergeführt, auf dem Wasserbad zur Trockene gedampft und bei 90° 1 Stunde lang getrocknet und gewogen. Gewicht des Rückstandes = a Gramm.

Je 10 ccm der Lösung A werden in 2 tarierte Schälchen gegeben, auf dem Wasserbade zur Trockene gedampft, bei 90° 1 Stunde lang getrocknet und gewogen. Gewicht des Rückstandes im Mittel = b Gramm.

Berechnung:

$$\text{Schwebefähigkeit} = 100 \cdot \left(1 - \frac{a}{b}\right) \%$$

#### 1b) Netzschwefel (Vorläufige Norm)

Begriff: Pulverförmiges Schwefelpräparat, das bei vor-schriftsmäßiger Herstellung der Brühe elementaren Schwefel in wässriger Suspension bildet.

Anforderungen:

1. Der Gehalt an elementarem Schwefel muß  $50 \pm 2\%$  betragen. Der Schwefelgehalt ist nach der u. a. Methode zu bestimmen.
2. Die Schwebefähigkeit der 0,8 %igen Brühe muß nach 30 min. 80 %  
nach 120 min. 60 % des elementaren Schwefels in den oberen 9/10 betragen. (Gemessen nach der Zylindermethode s. u.).

Anwendung:

- gegen Fusicladium: nach der Blüte 0,1 % (vor der Blüte: Kupferspritzmittel)
- gegen Stachelbeermehltau: im Winter 0,3 %, im Sommer 0,1 %
- gegen Rosenmehltau: vor Austrieb 0,3 %, nach Austrieb 0,2 %
- gegen Eichenmehltau: 0,2 %
- gegen Kräuselkrankheit der Rebe: vor Austrieb 0,75 %
- gegen Oidium der Rebe: 0,1 %
- gegen Spinnmilben: 0,1 %

Methoden zur Prüfung auf Normenfestigkeit:

Zu 1. Bestimmung des Schwefelgehaltes  
5,00 g Netzschwefel werden im Soxhlet mit reinem Schwefelkohlenstoff extrahiert und auf 250 ccm gebracht. Hiervon werden 10 ccm abpipettiert, der Schwefelkohlenstoff vorsichtig abgedampft und sodann (nicht vorher!) im Trockenschrank bei 90° 30 Minuten getrocknet. Der Rückstand wird alsdann mit etwa

<sup>\*)</sup> Etwas abgeänderte Methode von C. G. Small <sup>3)</sup>

10 ccm Alkohol übergossen und 5—10 ccm 30 %ige Natronlauge hinzugefügt. Man erwärmt etwa 1 Stunde lang auf 80°, dann auf dem Wasserbade, bis der Schwefel in Lösung gegangen ist, setzt 3 ccm 30 %iges Perhydrol hinzu und kocht bis zum Aufhören der Gasentwicklung. Nunmehr wird auf etwa 400 ccm verdünnt, mit HCl angesäuert und die gebildete Schwefelsäure wie üblich als Bariumsulfat bestimmt. Gewicht des BaSO<sub>4</sub>-Niederschlages = a Gramm.

Berechnung: Schwefelgehalt =  $a \cdot 68,7\%$   
Zu 2. Bestimmung der Schwebefähigkeit

In 3 mit Schliffstopfen versehene je 250 ccm fassende Schüttelzylinder werden je 2,00 g Netzschwefel gebracht und nach der jeweiligen Herstellungsvorschrift auf 250 ccm aufgefüllt. 2 Zylinder werden, wie unter 1a) Flüssige Kolloidschwefel, zu 2. Bestimmung der Schwebefähigkeit, Absatz 1 angegeben, weiterbehandelt <sup>\*)</sup>. Gewicht des Rückstandes = a Gramm.

Den 3. Zylinder läßt man solange ruhig stehen, bis man 25 ccm klare überstehende Flüssigkeit abpipettieren kann, die in ein tariertes Schälchen gebracht und auf dem Wasserbade eingedampft werden. Schneller kommt man zum Ziel, wenn man 50 ccm der 0,8 %igen Brühe zentrifugiert und 25 ccm der klaren Flüssigkeit wie angegeben eindampft. Gewicht des Rückstandes = b Gramm.

Berechnung:

$$\text{Schwebefähigkeit} = 100 \cdot \left(1 - \frac{a-b}{2-10b}\right) \%$$

#### 1c) Bariumpolysulfid-Spritzmittel

Begriff: Technisches Bariumpolysulfid in Pulverform. Anforderungen: Bariumpolysulfid muß, in 3 %iger Brühe angesetzt, 0,6—0,9 g Polysulfid-schwefel je 100 ccm Brühe bilden. Der Gehalt an Polysulfid-schwefel ist nach der u. a. Methode zu bestimmen.

Anwendung:

- gegen Fusicladium: nach der Blüte 1 % (vor der Blüte Kupferspritzmittel)
- gegen Stachelbeermehltau: im Winter 3 %, im Sommer 1 %
- gegen Rosenmehltau: vor Austrieb 0,3 %, nach Austrieb 0,2 %
- gegen Kräuselkrankheit der Rebe: vor Austrieb 3 %
- gegen Spinnmilben: 1 %

Methode zur Prüfung auf Normenfestigkeit:

3,00 g des Mittels werden mit etwa 10 ccm Wasser angefeuchtet, 30 Minuten unter gelegentlichem Umschütteln verschlossen stehen gelassen und sodann auf 100 ccm aufgefüllt. Nachdem nochmals umgeschüttelt worden ist, läßt man absitzen (Lösung A).

Von der klaren oberen Flüssigkeit der Lösung A werden 3 mal je 10 ccm zu je 50 ccm kalt gesättigter Quecksilber-2-chloridlösung gegeben, umgeschüttelt und festes Ammonchlorid hinzugefügt und wieder geschüttelt, bis der Niederschlag eine weiße Farbe angenommen hat. Nach Zusatz von 3 Tropfen Methylorange wird mit n/10 NaOH auf gelb titriert, wobei die zuerst titrierte Probe als Vergleich dient. Verbrauch für Thiosulfatschwefel im Mittel a ccm.

10 ccm der Lösung A (klare obere Flüssigkeit) werden zu 10 ccm n/1 NaOH (b) und zu 3 ccm säurefreiem 30 %igem Perhydrol, die sich in einem 100 ccm Meßkolben befinden, gegeben. Nach Aufsetzen eines kleinen Trichters wird vorsichtig etwa 10 Minuten lang erwärmt. Danach kühlt man ab, spritzt den Trichter aus und füllt zur Marke auf. Zu 20 ccm dieser Lösung, entnommen nach kräftigem Umschütteln, gibt man 20 ccm n/10 HCl (c) und 2 Tropfen Methylorange. Nunmehr wird zum Sieden erhitzt und nach Abkühlen mit n/10 NaOH zurücktitriert. Verbrauch d ccm.

<sup>\*)</sup> Siehe dort auch Abmessungen der Zylinder usw.

Berechnung: Gehalt an Polysulfidschwefel je 100 ccm der 3%igen Brühe:

$$\left(b - \frac{c-d}{2} - \frac{a}{10}\right) \cdot 0,16 \text{ Gramm}$$

Wenn für die Titrations genau 1 normale bzw. 0,1 normale Lösungen verwendet werden, so kann zur Berechnung die folgende vereinfachte Formel benutzt werden:

Gehalt an Polysulfidschwefel je 100 ccm der 3%igen Brühe:  $0,08 d - 0,016 a$  Gramm

#### 1d) Schwefelkalkbrühe<sup>5)</sup>

Begriff: Konzentrierte Lösung von Calciumpolysulfiden.

Anforderungen: Schwefelkalkbrühe muß 15—18 g Polysulfidschwefel in 100 ccm Handelspräparat enthalten. Der Gehalt an Polysulfidschwefel ist nach dem Verfahren von A. Wöber<sup>6)</sup> (s. u.) zu bestimmen. Eine Kennzeichnung nach Beaumé-Graden ist zu unterlassen.

Anwendung: Winterspritzung: 10% allein oder mit Zusatz von 1% Eisenvitriol gegen Spinnmilben, Schildläuse und teilweise auch gegen Eier des Apfelblattsaugers und zur Entfernung von Moosen und Flechten.

Sommerspritzung: 1%, bei Kernobst gegen Schorf nach der Blüte (Zusatz von 0,15—0,3% Kupferkalk oder 0,4% Bleiarsenat verstärkt pilztötende Wirkung), bei Steinobst vor und nach der Blüte gegen Schorf, Schrotschußkrankheit und Kräuselkrankheit des Pfirsichs.

Methode zur Prüfung auf Normenfestigkeit:

10 ccm Schwefelkalkbrühe werden mit luftfreiem Wasser auf 200 ccm aufgefüllt (Lösung A).

Achtung: Beim Pipettieren von Schwefelkalkbrühe und deren Verdünnungen muß die Pipettenspitze beim Auslaufen stets dicht über die Flüssigkeitsoberfläche gehalten werden!

3 mal je 10 ccm der Lösung A werden zu je 50 ccm kalt gesättigter Quecksilber-2-chloridlösung gegeben, umgeschüttelt und festes Ammonchlorid hinzugefügt und wieder geschüttelt, bis der Niederschlag eine weiße Farbe angenommen hat. Nach Zusatz von 3 Tropfen Methylorange wird mit n/10 NaOH auf gelb titriert, wobei die zuerst titrierte Probe als Vergleich dient. Verbrauch für Thiosulfatschwefel im Mittel a ccm.

10 ccm der Lösung A werden zu 10 ccm n/1 NaOH (b) und zu 3 ccm säurefreiem 30%igen Perhydrol, die sich in einem 100 ccm Meßkolben befinden, gegeben. Nach Aufsetzen eines kleinen Trichters wird vorsichtig etwa 10 Minuten lang erwärmt. Danach kühlt man ab, spritzt den Trichter aus und füllt zur Marke auf. Zu 20 ccm dieser Lösung, entnommen nach kräftigem Umschütteln, gibt man 20 ccm n/10 HCl (c) und 2 Tropfen Methylorange. Nunmehr wird zum Sieden erhitzt und nach dem Abkühlen mit n/10 NaOH zurücktitriert. Verbrauch d ccm.

Berechnung: Gehalt an Polysulfidschwefel je 100 ccm Brühe:

$$\left(b - \frac{c-d}{2} - \frac{a}{10}\right) \cdot 3,2 \text{ Gramm}$$

Wenn für die Titrations genau 1 normale bzw. 0,1 normale Lösungen verwendet werden, so kann zur Berechnung die folgende vereinfachte Formel benutzt werden:

Gehalt an Polysulfidschwefel je 100 ccm Brühe:  $1,6 d - 0,32 a$  Gramm

#### 1e) Stäubeschwefel (Weinbergschwefel)

Begriff: Feinst gemahlener, evtl. durch Ventilieren von größeren Teilchen befreiter, elementarer Schwefel.

Anforderungen:

1. Stäubeschwefel muß aus reinem elementarem Schwefel bestehen, die mineralischen Verunreinigungen dürfen 0,2% nicht überschreiten. Schwe-

felgehalt und Reinheitsgrad sind nach den u. a. Methoden zu bestimmen.

2. Stäubeschwefel muß praktisch vollständig in Schwefelkohlenstoff löslich sein.

3. Stäubeschwefel muß eine Feinheit von wenigstens 70<sup>0</sup> Chancel haben. Die Bestimmung der Chancel-Grade hat nach den Richtlinien des Verbandes der landwirtschaftlichen Versuchsstationen i. D. R. 7) Ziffer 1—5 zu erfolgen.

Anwendung: gegen Oidium an Rebe: 2—7 kg je  $\frac{1}{4}$  ha (etwa 2000 Rebstöcke)

gegen Mehltau an Rosen und Eichen.

Methoden zur Prüfung auf Normenfestigkeit:

Zu 1. Bestimmung des Schwefelgehaltes und des Reinheitsgrades

Zu 0,1500 g Stäubeschwefel werden 10 ccm Alkohol und 5—10 ccm 30%ige Natronlauge gegeben und etwa 1 Stunde lang auf 80<sup>0</sup>, dann auf dem Wasserbade erwärmt, bis der Schwefel in Lösung gegangen ist. Dann werden 3 ccm 30%iges Perhydrol zugesetzt und bis zum Aufhören der Gasentwicklung gekocht. Nunmehr wird auf etwa 400 ccm verdünnt, mit HCl angesäuert und die gebildete Schwefelsäure wie üblich als Bariumsulfat bestimmt.

Gewicht des BaSO<sub>4</sub>-Niederschlages = a Gramm.

Berechnung: Schwefelgehalt =  $a \cdot 91,57\%$ .

Da nach dieser Methode nur 98,5—99,5% des tatsächlich vorhandenen Schwefels gefunden werden, besteht das Präparat aus genügend reinem Schwefel, wenn mehr als 98,5% gefunden werden.

10,0 g Stäubeschwefel werden im tarierten Porzellantiegel vorsichtig verbrannt. Unmittelbar nach vollständigem Verbrennen oder Absublimieren des Schwefels entfernt man die Flamme, läßt im Exsiccator erkalten und wägt. Gewicht des Rückstandes = a Gramm.

Berechnung: Rückstand =  $a \cdot 10\%$ .

Zu 3. Bestimmung der Feinheit \*)

Probenahme:

Da die einzelnen Anteile einer Schwefellieferung gerade in Bezug auf die Feinheit erhebliche Unterschiede zeigen, ist durch Mischung einer genügenden Anzahl kleiner, an verschiedenen Stellen entnommener, Einzelproben eine Durchschnittsprobe von wenigstens 300 g herzustellen und zur Bestimmung zu verwenden.

Apparate, Chemikalien usw.: Die Bestimmung ist nach Chancel durchzuführen. Der Apparat (Sulfurimeter) soll folgende Abmessungen haben: Gehalt bis zur Marke 100 bei 17,5<sup>0</sup> (unterer Meniskus) 25 ccm, Länge des Rohres bis zum Teilstrich 100:175 mm, Länge des geraden Rohres vom Teilstrich 10 bis 100:154 mm, innerer Durchmesser des Rohres 12,5 mm.

Als Suspensionsmittel ist chemisch reiner, jeweils über Natrium destillierter Äther zu verwenden. Arbeitstemperatur: 17,5<sup>0</sup> C.

Arbeitsvorschrift:

Die zu untersuchende Schwefelprobe wird durch ein Sieb von 1 qmm Maschenweite hindurchgetrieben, um die Klümpchen, welche der Schwefel stets bei längerem Lagern bildet, zu verteilen. Von der nach dem Durchsieben gut gemischten Probe werden 5 g abgewogen. Der Schwefel wird zweckmäßig mit Hilfe eines Kartenblattes oder Pinsels in das Sulfurimeter gebracht, dann wird das Sulfurimeter mit Äther bis ungefähr zur Hälfte angefüllt und durch gelindes Klopfen die Luft aus dem Schwefelpulver entfernt. Ist das erreicht, so füllt man den Apparat bis etwa 1 cm über den Teilstrich 100 mit Äther an und schüttelt etwa 1 Minute sehr stark durch, um eine gleichmäßige Verteilung des Schwefels zu erreichen. Eine Ablesung erfolgt zunächst noch nicht. Nunmehr wird neuerdings genau 30 Sek. in senkrechter Richtung kräftig durchgeschüttelt, das

\* Siehe auch Sorauer, Handbuch der Pflanzenkrankheiten, Band VI, I. Halbb., Seite 597.

Instrument dann mittels eines Statives genau senkrecht eingespannt und in ein mit Wasser von 17,5° gefülltes Becherglas so eingesenkt, daß weder die Wandung noch der Boden oder das eingesenkte Thermometer berührt werden. Der Schwefel senkt sich ziemlich rasch zu Boden. Wenn sich die Höhe der Schwefelschicht nicht mehr ändert und der darüber stehende Äther völlig klar erscheint, wird der Stand des Schwefels von der Skala abgelesen (halbe Teilstriche werden geschätzt). Die so abgelesene Zahl gibt damit die Grade Chancel an. Das Ergebnis der ersten Schüttelung ist meist zu hoch, die Schüttelung wird daher in gleicher Weise, jedesmal 30 Sek. lang, noch viermal wiederholt. Das Mittel aus den vier letzten Ablesungen wird als dem Feinheitsgrad des Schwefelpulvers entsprechend angenommen.

Die ganze Operation ist nochmals mit einer neu abgewogenen Probe von genau 5 g in der beschriebenen Weise zu wiederholen und erst aus den Ergebnissen der doppelten Untersuchung das endgültige Mittel zu ziehen.

Bei der Bestimmung des Feinheitsgrades ist ein Analysenspielraum von 5° Chancel zu gewähren.

## 2) Kupferoxychlorid-Präparate

Begriff: Pulverförmige Präparate, die das gesamte Kupfer als Kupferoxychlorid enthalten.

### 2a) Kupferoxychlorid-Spritzmittel

#### a) Präparate mit normalem Kupfergehalt

Anforderungen:

1. Der Kupfergehalt muß 15—18% Cu betragen.
2. Die Schwebefähigkeit der 1%igen Brühe muß nach 5 Min. 70%, nach 15 Min. 55%, nach 30 Min. 50% der Einwaage in den oberen 9/10 betragen. (Gemessen nach der Zylindermethode s. u.).

Anwendung:

- gegen Fusicladium: vor der Blüte 1%, später 0,5 bis 0,75%
- gegen Rebenperonospora: 0,75—1%
- gegen Hopfenperonospora: 1%
- gegen Phythophthora: 1—2%

#### β) Hochkonzentrierte Präparate

Anforderungen:

1. Der Kupfergehalt muß wenigstens 45% Cu betragen.
2. Die Schwebefähigkeit der 0,5%igen Brühe muß nach 5 Min. 70%, nach 15 Min. 55%, nach 30 Min. 50% der Einwaage in den oberen 9/10 betragen. (Gemessen nach der Zylindermethode s. u.).

Anwendung:

- gegen Fusicladium: vor der Blüte 0,25%, später 0,15%
- gegen Rebenperonospora: 0,5%
- gegen Hopfenperonospora: 0,5%
- gegen Phythophthora: 0,5—0,75%

Methoden zur Prüfung auf Normenfestigkeit

#### Zu 1. Bestimmung des Kupfergehaltes

Die Bestimmung erfolgt zweckmäßig nach einer der folgenden Methoden:

Titrimetrische Methode, nach Haën-Low, beschrieben im Treadwell, Analytische Chemie, Band II, S. 581. Elektrolytische Methode, nach F. Förster, beschrieben ebd. S. 151, Fällung mit Salicylaldoxim nach Ephraim, Berichte 63, 1928 (1930) und 64, 1215 (1931).

#### Zu 2. Bestimmung der Schwebefähigkeit

Je 2,50 g eines 15—18%igen bzw. 1,25 g eines 45%igen Präparates (Einwaage = b Gramm) werden in 3 mit Schliffstopfen versehene Schüttelzylinder gebracht und auf 250 ccm aufgefüllt.\* Bis zur Entstehung einer gleichmäßigen Suspension wird kräftig geschüttelt. Nach 5 Min. langem Stehen wird 10 mal gleichmäßig

\* Abmessungen der Zylinder usw. siehe unter 1 a) flüssige Kolloidschwefel, zu 2. Bestimmung der Schwebefähigkeit.

auf und ab bewegt. Genau 5, 15 und 30 Min. nach dem letzten Schütteln hebert man ohne Erschütterung der Zylinder und der Bodensätze die oberen 9/10 des Inhaltes ab, die zu verwerfen sind.

Der Rest (Rückstand und überstehende Flüssigkeit) wird mit Wasser quantitativ in gewogene Schalen übergeführt, auf dem Wasserbad zur Trockne gedampft und 1 Stunde lang bei 105° getrocknet und gewogen. Gewicht des Rückstandes = a Gramm.

Berechnung:

$$\text{Schwebefähigkeit } 100 \cdot \left(1 - \frac{a}{b}\right) \%$$

### 2b) Kupferoxychlorid-Stäubemittel

Anforderungen: 1. Der Kupfergehalt muß 10% Cu betragen.

2. Wenigstens 80% aller Teilchen müssen einen Teilchendurchmesser zwischen 5 und 50  $\mu$  haben.

Anwendung:

gegen Rebenperonospora

Methoden zur Prüfung auf Normenfestigkeit

Zu 1. Bestimmung des Kupfergehaltes

Siehe unter 2 a) Kupferoxychlorid-Spritzmittel

Zu 2. Bestimmung der Teilchengrößenverteilung

Eine genormte Methode befindet sich noch in Ausarbeitung und wird später veröffentlicht.

## 3. Tabakextrakt

Begriff: Eingedampfter Extrakt aus Tabakpflanzen.

Anforderungen: Der Nikotingehalt muß 8—10% betragen. Der Nikotingehalt ist nach der Untersuchungsvorschrift zur Verordnung über nikotinarmen und nikotinfreien Tabak s. u. zu bestimmen.

Anwendung:

Zur Selbsterstellung von Spritzbrühen gegen tierische Schädlinge im Obst- und Gartenbau. Herstellungsvorschriften siehe Spezialliteratur z. B. Flugblatt Nr. 165/169 der Biologischen Reichsanstalt \*).

Methode zur Prüfung auf Normenfestigkeit

#### Bestimmung des Nikotingehaltes

Die Einwaage muß 0,04 g Nikotin enthalten. Dementsprechend werden etwa 0,4 g Tabakextrakt (Einwaage = a Gramm) mit 150 ccm Wasser versetzt, 50 g Natriumchlorid hinzugefügt und unter öfterem Umschütteln 1/2 Stunde verschlossen stehen gelassen. Nun spült man etwa 2 g, mit Wasser angeriebenes Magnesiumoxyd, das möglichst carbonatfrei sein muß, mit soviel Wasser in den Kolben, daß das Gesamtwasser etwa 200 ccm beträgt. Nun wird sofort eine Wasserdampfdestillation angeschlossen. Als Vorlage wird ein 250 ccm Meßkolben benutzt, der mit 15 ccm n/10 Salzsäure beschickt ist. Der an den Kühler angeschlossene Vorstoß muß in die Salzsäure eintauchen. Der Rundkolben der Wasserdampfdestillation wird gleichzeitig erhitzt, so daß dessen Inhalt etwa konstant bleibt. Die Destillation wird abgebrochen, sobald etwa 230 ccm übergegangen sind. Es wird mit Wasser aufgefüllt und 100 ccm abpipettiert. Gegen Methylrot als Indikator wird mit Natronlauge genau neutralisiert, 50 ccm etwa 1/20 molaré Pikrinsäurelösung hinzugefügt und über Nacht stehen gelassen. Vor dem Filtrieren stellt man etwa 1 Stunde lang in kaltes Wasser, oder wenn möglich, in Eiswasser.

Der Niederschlag wird durch einen Jenaer Glasgöoch filtriert, in den ein Filter eingelegt ist. Der noch am Glas haftende Niederschlag wird mit 1/200 molarer Pikrinsäurelösung auf das Filter gebracht, und dann noch 2 mal mit etwa 5 ccm Wasser (kalt) gewaschen, und zwar werden nach Unterbrechung des Saugens 5 ccm Wasser auf den Niederschlag gegeben und dann schnell abgesaugt; dasselbe wird noch einmal wiederholt. Der Niederschlag wird mit einer Pinzette samt Filter in einen Erlenmeyerkolben gebracht, wobei der

am Gasgloch noch haftende Niederschlag mit kleinen Filterpapierstückchen herausgewischt und in den Erlenmeyer gebracht wird. Nach Zusatz von 10 ccm Wasser und 4 Tropfen einer 1%igen Phenolphthaleinlösung wird aus einer Mikrobürette mit n/10 Natronlauge bis zur Rotfärbung titriert, bis diese nach kräftigem Umschwenken bestehen bleibt. Dann werden 25 ccm Toluol zugegeben und nach kräftigem Umschütteln zu Ende titriert d. h. bis zur Rotfärbung der unteren Schicht. Verbrauch b ccm.

$$\text{Berechnung: Nikotingehalt} = \frac{b \cdot 2,028}{a} \%$$

Fortsetzung folgt.

#### Schrifttum

1. W. Trappmann, Die Normung von Pflanzenschutzmitteln, Nachrichtenblatt der BZA Braunschweig, 1. Jg. S. 44—45 (1949).
2. Die amtliche Prüfung von Pflanzenschutz-, Vorratsschutz-

- und Schädlingsbekämpfungsmitteln, Nachrichtenblatt der BZA Braunschweig, 1. Jg. S. 13—15 (1949).
3. C. G. Small, Quantitative Determination of Sulphur on Leaves by Titration. *Phytopathologie* 24, 296 (1934).
4. W. Fischer, Über die an Calciumarsenate zu stellenden Anforderungen. *Nachrichtenblatt f. d. Deutschen Pflanzenschutzdienst* 18, 97—99 (1938).
5. Norm für Schwefelkalkbrühe. *Reichspflanzenschutzblatt* 2. Jg. Juli 1944, Nr. 4.
6. A. Wöber, Titrimetrische Bestimmung von Polysulfidschwefel. *Zeitschrift für angewandte Chemie* 34, 73 (1921).
7. Landwirtschaftliche Versuchsstationen 68, 80 (1908). Ref.: Sorauer, *Handbuch der Pflanzenkrankheiten*, Band VI, I. Halbb., S. 597.
8. Untersuchungsvorschriften zur Verordnung über nikotinarmen und nikotinfreien Tabak v. 12. Mai 1939 (*Reichsgesundheitsblatt* 1939, S. 576).
9. W. Trappmann, Erprobte Mittel gegen tierische Schädlinge, Flugblatt 165/169 der Biologischen Reichsanstalt, 19. Auflage, S. 6, Mai 1938.

## Krankheiten und Schädlinge an Kulturpflanzen im Frühjahr (März bis Mai) 1949

1. **Witterungsschäden.** Nach den milden Wintermonaten Januar und Februar folgte im ersten Märzdrittel ein strenger Nachwinter mit Frösten bis zu  $-20^{\circ}\text{C}$  und darunter (z. B. Göttingen, Oberstdorf). Da aber in den kältesten Gebieten meist gleichzeitig eine Schneedecke die Wintersaaten schützte, litten diese nicht allzusehr und so hielten sich die Frostschäden in mäßigen Grenzen. Schäden an W. Weizen, W. Gerste und Oelfrüchten, die stellenweise aufgetreten waren, wurden durch das üppige Wachstum, das durch die zeitweilig sehr günstige Witterung im April und Mai ermöglicht wurde, bald ausgeglichen. Der April war im Vergleich zum langjährigen Durchschnitt viel zu warm, mit Kälteeinbrüchen zu Ende des ersten und zu Beginn des letzten Monatsdrittels. Diese führten vor allem in Nordhessen und Hannover zu Schädigungen an verschiedenen Kulturen, besonders an Obst. Auch der im allgemeinen zu kühle und nasse Monat Mai brachte erhebliche Frostschäden, besonders z. Zt. der gefürchteten Eisheiligen. Zwischen dem 10. und 12. Mai erfroren an vielen Orten das junge Laub von Wein und Walnüssen und die bereits aufgelaufenen Frühkartoffeln. Vielfach wurde die Obstblüte vernichtet oder wenigstens stark geschädigt; in frühen Gebieten auch die bereits angesetzten jungen Früchte von Kirschen und Zwetschgen. Andererseits führte die dem Wachstum günstige Witterung in der 2. Hälfte des Mai zu einem gewissen Ausgleich und zur Erholung eines Teiles der frostgeschädigten Pflanzen.

Erhebliche Witterungsschäden wurden ferner durch die in diesem Frühjahr häufigen Gewitter, die meist mit wolkenbruchartigen Niederschlägen und nicht selten mit Hagelschlag verbunden waren, verursacht. Bereits im April richteten solche Unwetter große Schäden durch Abschlagen der Blütenknospen an Obstbäumen, Zerschlagung von Wintergetreide und Oelfrüchten, Bodenabschwemmung und Verschlammung an, und zwar stellenweise im ganzen Berichtsgebiet. Die Unwetterserie setzte sich im Mai fort und führte zu örtlichen starken Schäden in Oberhessen (Schwalm-Edergebiet) und Baden (Oberheinebene und Schwarzwaldbezirk), wo nicht nur viel Obst niedergeschlagen, sondern in den Kreisen Emmendingen und Lörrach durch einen Gewittersturm viele Obstbäume abgeknickt oder umgebrochen wurden.

Schaden durch **Windbruch** wurde auch in den Wäldern angerichtet, wo bereits durch die Stürme des ausgehenden Winters viel Holz geworfen wurde.

Die Verteilung der Niederschläge war im Verlaufe des Frühjahrs recht uneinheitlich, besonders im April. Im allgemeinen litt der Boden infolge der trockenen Herbstwitterung und fehlenden Winterfeuchte unter

Wassermangel. Das Wasserdefizit in den unteren Bodenschichten konnte auch durch die meist schauerartigen Frühjahrsniederschläge, die häufig nur die oberste Bodenkrume durchfeuchteten, nicht gedeckt werden, so daß das Absterben von Obst- und Waldbäumen, das stellenweise häufiger eintrat (z. B. im Kreis Peine) wohl mit Recht als **Trockenheitsschäden** gedeutet wurde. Doch wird es teilweise auch auf alte Frostschäden zurückgeführt. Auch an Getreide, Futterpflanzen und Grünland zeigten sich Trockenheitsschäden, besonders im Rheinland. **Nässeschäden** wurden dagegen weniger gemeldet, trotz der z. T. überreichlichen Niederschläge in der 2. Maihälfte, da viel Wasser vom Untergrund aufgenommen wurde. Nur in den Küstengebieten der Nordsee traten örtliche Ueberschwemmungen der schweren Marschböden ein, so daß es zur Ausspülung von Getreidesaaten kam und auch die nachgedrillten Schläge am Auflaufen gehindert waren. Die feuchte Frühjahrswitterung veranlaßte, besonders auf reichlich gedüngten Feldern, ein üppiges Wachstum der Getreidesaaten, was unter der Wucht der starken Gewitterregen häufig zu **Lagerung** führte, so besonders bei Roggen. In den meisten Fällen gelang es den niedergedrückten Pflanzen, sich vor der Blüte wieder aufzurichten.

2. **Unkräuter:** Der milde Winter und das naßkalte Frühjahrs Wetter förderte sehr die Entwicklung der Unkräuter. Besonders üppig gediehen **Ackerdistel**, über deren ständige Zunahme besonders geklagt wird, **Ackersenf** und **Hederich**, **Hirtentäschel**, **Pfennigkraut**, **Pfeilkresse**, **Hahnenfuß**, **Vogelmiere**, und **Kornblume**, auch **Taubnessel**, **Windhalm**, **Klatschmohn** u. a. Die Bekämpfungsarbeiten, besonders im Sommergetreide, waren durch die nasse Witterung sehr erschwert. Vielfach wurde, z. T. versuchsweise, die chemische Bekämpfung mit U 46 durchgeführt und meist über ausgezeichneten Erfolg berichtet. Doch wurden durch das Pflanzenschutzamt Hannover bei Hafer auch Verbildungen der Halme (Steckenbleiben der Ähren) beobachtet, die auf dieses Mittel zurückgeführt werden. Aus Südbaden, wo vor allem über das Auftreten von Hederich geklagt wird, wird berichtet, daß die Unkrautbekämpfung aus finanziellen Gründen und wegen Unbeliebtheit der Spritzmittel vielfach unterblieben ist.

3. **Pilzliche und bakterielle Krankheiten, Virose, Mangelkrankheiten.** Getreidekrankheiten hielten sich im großen und ganzen in mäßigen Grenzen. Obgleich stärkere Auswinterungsschäden in diesem Jahre nicht eingetreten sind, so wurde doch gelegentlich über Auftreten