

Colour Index entgegengestellt sind. Diese Tabelle enthält aber nur die Nummern der fünften und sechsten Auflage der Schultzschen Tabellen, nicht dagegen diejenigen der früheren, welchen, wie oben gesagt, rund 100 Nummern des Colour Index entsprechen.

Eine weitere Tabelle bringt den Hinweis auf das von Schultz herausgegebene Werk „Die Anilinfarben und ihre Fabrikation“ von Schultz-Heumann. Im Text ist diese Literaturquelle weggelassen, offenbar hat sich aber ihre Aufnahme doch als notwendig erwiesen.

Als Neuheit könnte auch die Aufnahme der englischen, amerikanischen, französischen und auch der deutschen Patente gelten. Bei den deutschen Patenten sind die im Texte des Colour Index weggelassenen Zitate des Werkes von Friedländer wieder verwertet. Auch hier ließ sich diese Literaturquelle nicht beiseite schieben.

Nach dem Vorange im zweiten Band der sechsten Auflage der Schultzschen Tabellen kommt nun eine Aufzählung der Zwischenprodukte für die organischen Farbstoffe, allerdings in wesentlicher Kürzung. Sie enthält nur Namen, Molekulargewicht, Siede- und Schmelzpunkt, Konstitutionsformeln und Hinweis auf die Indexnummern, bei denen die einzelnen Produkte gebraucht werden. Namentlich letztere Einrichtung ist den Farbstofftabellen direkt — sagen wir — nachempfunden.

Das Register enthält außer den Farbstoffnummern noch eine große Anzahl von Farbstoffen, über deren Konstitution nichts bekannt ist, eine Anordnung, wie sie die fünfte Auflage der Schultzschen Tabellen noch besitzt, die aber bei der sechsten Auflage, vermutlich der Übersichtlichkeit wegen, geändert worden ist.

Die englischen Herren haben es weder für nötig gehalten, Verfasser und Verleger wegen des Übersetzungsrechtes, das durch die Berner Konvention auch in England geschützt ist, um Erlaubnis zu fragen, noch haben sie an irgendeiner Stelle angegeben, woher ihnen das Wissen kommt, aus dem das Buch entstanden ist. Im Gegenteil, die Einleitung versucht, wie schon bemerkt, den Glauben zu erwecken, daß es sich um eine Originalarbeit handle, in der so nebenbei der Bequemlichkeit halber auch die Nummer der Schultzschen Tabellen angeführt sind. Der Fall des Colour Index steht nicht vereinzelt da und findet seine Erklärung in einer Sinnesart, die es fertig bringt, die deutschen Gelehrten von den internationalen Kongressen auszuschließen und trotzdem ihre geistigen Errungenschaften im eigenen Interesse unbedenklich auszunützen.

Übrigens mußte ich bei diesen unerfreulichen Betrachtungen an Schillers spöttisches Distichon denken:

„Wie doch ein einziger Reicher so viele Bettler in Nahrung  
Setzt! Wenn die Könige baun, haben die Kärner zu tun.“

## Die Einwirkung der Rauchsäuren auf den Boden.

Von Prof. Dr. A. WIELER.

Aus dem Botanischen Institut der Technischen Hochschule Aachen.

(Eingeg. 28./4. 1924.)

Obleich an der Rauchsadenforschung Chemiker ganz hervorragend beteiligt sind und die Begutachtung von Rauchsäden vorwiegend in den Händen von Chemikern liegt, muß es besonders überraschen, daß ein in erster Linie chemischer Vorgang, die Einwirkung der Rauchsäuren auf den Boden, bis vor kurzem vollständig ignoriert worden ist und auch jetzt noch nicht genügend gewürdigt wird. Der Einsicht, daß die Säure ebensogut auf den Boden gelangt, wie sie die Pflanzen trifft, konnte man sich nicht verschließen; wenn man dennoch diesem Moment keine Bedeutung beilegte, so erklärt sich das im wesentlichen daraus, daß man die Mengen der niederfallenden Säure unterschätzte, oder daß man bei der Betrachtung die Ackerböden im Auge hatte<sup>1)</sup>, wo durch rationelle Düngung etwaige Veränderungen wieder ausgeglichen werden können. Die Waldböden wurden im allgemeinen nach den Ackerböden beurteilt. Aber es sind doch große natürliche Unterschiede vorhanden, die noch dadurch gesteigert werden, daß der Waldboden nicht gedüngt wird. Die Tragweite dieser Tatsache hat man übersehen. Es dürfte deshalb nicht ohne Wert sein, sich davon Rechenschaft abzulegen, welche Veränderungen durch die Rauchsäuren im Boden hervorgerufen werden, und welche Folgen das für die Vegetation hat.

Die sauren Gase gelangen mit den feuchten Niederschlägen und direkt in Gasform auf den Boden. Wenn sich letzteres auch von selbst versteht, so ist doch auch der exakte Nachweis dafür durch Schneeuntersuchungen geliefert worden, die uns eine Vorstellung von den Mengen Säuren, die auf den Boden gelangen, geben. Am 6. Februar 1886

stellte Sendtner<sup>2)</sup> fest, daß 1 kg Schnee auf dem Hof des Hygienischen Instituts in München 7,5 mg SO<sub>3</sub> enthielt, und daß sich in 16 Tagen diese Menge um 84 mg vermehrte, ohne daß es wieder geschneit hatte. Das wäre also eine durchschnittliche tägliche Zunahme von 5,25 mg. Wäre die Absorption das ganze Jahr hindurch gleich stark, so würde von der betreffenden Bodenfläche 1,9 g absorbiert werden. Leider hat Sendtner nicht angegeben, welcher Bodenfläche er das Kilo Schnee entnommen hatte, sonst wäre man imstande gewesen, zu berechnen, welche Säuremengen auf diese Weise von 1 qm Bodenfläche absorbiert werden. So ist man auf Schätzungen angewiesen. Nimmt man z. B. an, daß die Bodenfläche 400 qm groß war, dann würde 1 qm Boden bei täglich gleichbleibender Absorption jährlich 40 g absorbieren. Das mag sehr hoch gegriffen sein, aber es gibt doch eine ungefähre Vorstellung, um was für Werte es sich dabei handelt. Hierzu kommt noch die Säuremenge aus den feuchten Niederschlägen. Diese hat Sendtner nicht bestimmt. Schneebestimmungen sind ferner von Stoklasa<sup>3)</sup> in Prag, Königliche Weinberge Havlíček-Anlage, in der Nähe des Rangierbahnhofes ausgeführt worden, gleichfalls ohne Angabe der Fläche, der der Schnee entnommen wurde. Am 26. Januar enthielt der Schnee im Liter Wasser 14,28 mg SO<sub>3</sub>, elf Tage später 70,42, also eine Zunahme von 56,14 mg. Am 29. Januar wurde ein zweiter Versuch begonnen. Der Schnee enthielt im Liter Wasser 15,77 mg SO<sub>3</sub>, vier Tage später 49,13 mg, also eine Zunahme von 33,36 mg. Beim ersten Versuch wurden durchschnittlich täglich 5,10, im zweiten Versuch 8,34 mg SO<sub>3</sub> absorbiert. Es sind das Werte, die den in München ermittelten gleichkommen oder sie sogar übertreffen. Für Prag liegen Angaben über den Gehalt der feuchten Niederschläge von zwei Stellen (I und II) während der Jahre 1910—1915, die an demselben Orte ausgeführt wurden wie die Schneeuntersuchungen vor. Die Angaben beziehen sich auf je 1 l Wasser:

	Milligramm SO <sub>3</sub>	Milligramm Mittel
	I	II
Januar, Februar, März . . . . .	49,4 — 133,2	91,3
April, Mai, Juni . . . . .	26,78 — 48,7	37,84
Juli, August, September . . . . .	10,54 — 36,7	18,62
Oktober, November, Dezember . . . . .	55,78 — 124,3	90,54
	im Mittel 59,50 mg	

Davon ließen sich noch 30 % als SO<sub>2</sub> bestimmen. Der Rest war bereits oxydiert. Auf 1 qm entfallen bei einer jährlichen Niederschlagsmenge von 600 mm durchschnittlich im Jahre 35,7 g SO<sub>3</sub>.

Wenn nun auch im Laufe der Zeit viele Säurebestimmungen in Regenwasser ausgeführt worden sind, so haben wir doch nur wenige, die sich über ein ganzes Jahr oder über einen längeren Zeitraum erstrecken. Außer den oben mitgeteilten Angaben von Stoklasa besitzen wir noch eine Untersuchung von Niggemeyer<sup>4)</sup> im rheinisch-westfälischen Industriegebiet und eine Untersuchung von Cohen und Ruston<sup>5)</sup> in Leeds und Garforth. Es entfielen auf 1 qm Boden im Laufe eines Jahres:

Niggemeyer	SO <sub>3</sub> g
Münster i. W. . . . .	15
Gerthe bei Bochum . . . . .	33
Gelsenkirchen . . . . .	87
Dortmund . . . . .	89,6
Cohen und Ruston	SO <sub>3</sub> g
Hunslet . . . . .	24
Park Square . . . . .	23
University . . . . .	15
Headringley Hill . . . . .	13
Westwood Lane . . . . .	11
Garforth . . . . .	10

Diese Werte müssen noch um die vom Boden absorbierte Menge Gas vergrößert werden, wenn man den Gesamtbetrag der in den Boden gelangenden Säure wissen will. Daß dabei sehr große Werte herauskommen würden, ist nach der oben für München und Prag angegebenen Berechnung zu erwarten. Auch für manche andere Orte dürften die in den Boden gelangenden Säuremengen sehr groß sein, weil ungeheuer große Mengen Säure in die Luft gelangen. So berech-

<sup>2)</sup> Sendtner, Schweflige Säure und Schwefelsäure im Schnee. Bayer. Industrie- u. Gewerbeblatt 1887.

<sup>3)</sup> Stoklasa, Die Beschädigungen der Vegetation durch Rauchsäuren und Fabrikexhalationen (vgl. S. 254; 252). Berlin u. Wien 1923.

<sup>4)</sup> Niggemeyer, Die Beschädigung der Vegetation durch Rauch mit besonderer Berücksichtigung des rheinisch-westfälischen Industriegebietes. Diss. Münster 1915.

<sup>5)</sup> Cohen und Ruston, Smoke, a study of town air. London 1912.

<sup>1)</sup> Haselhoff und Lindau, Die Beschädigung der Vegetation durch Rauch. S. 41 ff. Leipzig 1903.

note z. B. Hasenclever<sup>6)</sup> 1879 für das Rauchschaengebiet von Stolberg i. Rh., daß in 24 Stunden aus 220 Schornsteinen nicht weniger als 86 588 kg schweflige Säure und Salzsäure ausströmen. Das macht im Jahre 31 725 t Säure. Wieviel davon auf den Boden fällt, ist nicht untersucht worden. In der Nähe der Rauchquellen wird es viel sein, mit zunehmender Entfernung allmählich abnehmen. Für das Ruhrgebiet belief sich nach Burkheisers<sup>7)</sup> Berechnungen die 1908 in die Luft gelangte Menge Schwefeldioxyd als SO<sub>2</sub> berechnet auf 137 481 t. Auch hiervon wird ein erheblicher Teil auf den Boden gefallen sein. Auch große Städte sind infolge ihres großen Kohlenverbrauchs als Rauchschaengebiete zu betrachten.

Wo immer solche beträchtliche Mengen Säure in den Boden gelangen, können sie nicht ohne Einfluß auf denselben bleiben. Die Säure muß ihrer Natur nach in ganz bestimmter Weise auf die Bodenbeschaffenheit einwirken. Da der Boden aber nicht nur ein Aggregat von toten Stoffen, sondern von niederen Lebewesen bevölkert ist, müssen wir neben der chemischen Wirkung mit einer biologischen rechnen. Fassen wir diese Wirkungen etwas näher ins Auge und beschränken wir uns der Einfachheit halber auf das Schwefeldioxyd, weil es von allen Rauchsäuren am weitesten verbreitet ist und daher praktisch an erster Stelle steht. Die anderen Säuren müssen sich analog verhalten. Im feuchten Boden wie im Wasser geht das Schwefeldioxyd schnell in Schwefelsäure über. Wir können deshalb, ohne einen erheblichen Fehler zu begehen, unserer Betrachtung die Schwefelsäure zugrunde legen.

Das Neutralisierungsbestreben der Schwefelsäure führt dazu, daß in erster Linie die Kalkverbindungen des Bodens zerstört werden, in neutralen und alkalischen Böden der kohlensaure Kalk, in sauren Böden die Humate. Da der schwefelsaure Kalk in Wasser löslich ist, wenn auch nur schwer, so wird die Lösung ausgewaschen, und so kann sich trotz der Beräucherung keine Schwefelsäure anhäufen. Es müssen besondere Verhältnisse gegeben sein, die noch näher zu ermitteln sind, wenn eine Anreicherung, was tatsächlich in vielen Fällen beobachtet wurde, statthat. Dauert die Einwirkung lange genug, kann es zu einer völligen Entkalkung des Bodens kommen. Alkalische Böden werden auf diese Weise neutral, neutrale sauer und saure noch saurer. Daneben treten aber noch andere Veränderungen im Boden auf. Es verschwinden auch andere basenbildende Elemente, wenn auch erheblich langsamer, wie Magnesium, Kalium und Natrium, was Stoklasa (vgl. Fußnote 3; S. 248), der freilich mit verhältnismäßig hohen Konzentrationen experimentierte, durch besondere Versuche nachgewiesen hat. Es ändert sich ferner mit der Entkalkung die physikalische Beschaffenheit, und die Wasserkapazität vermindert sich. Die Neigung zur Vertorfung wächst in sauren Böden, und die Zersetzung der organischen Materie schlägt andere Wege ein. Das führt uns zu der biologischen Wirkung der Säure im Boden. Höhere Säurekonzentrationen schädigen unmittelbar die Bakterien, die Stickstoff assimilieren, Ammoniumverbindungen in Nitrate überführen und Eiweißstoffe zu Ammoniak abbauen, wie aus Versuchen von Stoklasa (vgl. Fußnote 3; S. 264) hervorgeht, dessen Bakterienkulturen Schwefeldioxyd im Verhältnis von 1:1000 und 1:10 000 enthielten. Diese Ergebnisse sind aber nicht ohne weiteres übertragbar, da so hohe Konzentrationen im Freien selten vorkommen und dann nur vorübergehend wirksam sein dürften.

Von viel größerer Bedeutung ist die indirekte Wirkung durch Entkalkung des Bodens. Durch eigene Untersuchungen habe ich mich überzeugt, daß sich mit Abnahme des Kalkgehaltes der Ackerböden die Zahl der Bakterien vermindert, der stickstoffbindende Azotobacter verschwindet, die Nitrifikation der Ammoniumverbindungen zurückgeht und in sauren Böden ganz verschwindet. Je saurer der Boden wird, um so mehr wird die Bakterientätigkeit zugunsten der Pilze, denen ein saures Medium besser behagt, aufgegeben, sei es, daß der Kalkmangel als solcher daran schuld ist, sei es, daß die Humussäuren die Bakterien schädigen.

Ganz analoge Ergebnisse lieferten die Untersuchungen von Cohen und Ruston (vgl. Fußnote 5; S. 50). Sie kultivierten drei Vegetationsperioden hintereinander (1908–1910) Phleum pratense, Timotheusgras, und begossen die in Versuchskästen gehaltenen Pflanzen mit Regenwasser von Garforth und Leeds und mit saurehaltigem Wasser verschiedener Konzentration. Nach Beendigung des Versuches wurde der Boden chemisch und bakteriologisch untersucht. Den Ergebnissen der bakteriologischen Untersuchung füge ich in der folgenden Tabelle den Kalkgehalt der Böden bei, um zu zeigen, welche enge Beziehung

zwischen ihm und der Bakterientätigkeit besteht. Unsere Autoren sind freilich der Meinung, daß es sich um eine direkte Beeinflussung der Bakterien durch die Säuren handelt.

	CaCO <sub>3</sub> %	Bakterien- zahl in 1 g trockenen Bodens Tausende	NH <sub>3</sub> gebildet aus Pepton mg	NH <sub>3</sub> verwan- delt in Nitrate mg	Gebunden N auf 1 g Mannit mg
Regenwasser von Garforth, neutralisiert	0,23	5 228	13,9	1,02	4,6
Regenwasser von Garforth, gewöhnlich	0,18	1 690	12,7	0,84	3,7
Regenwasser v. Leeds	0,14	1 170	11,7	0,73	3,0
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1:100 000	0,16	1 260	12,1	0,80	3,3
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2:100 000	0,12	1 100	11,2	0,85	3,0
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 4:100 000	0,10	690	10,5	0,52	2,8
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 8:100 000	0,05	130	10,3	0,36	2,4
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 16:100 000	0,04	40	10,3	0,28	1,9
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 32:100 000	0,03	15	8,1	0,13	1,8

Der Säuregehalt des Regenwassers von Leeds schwankte zwischen 1/2 bis gelegentlich 10 Teilen auf 100 000 l. Daher erklärt es sich, daß hier die Ergebnisse ungünstiger sind als bei der Konzentration 1:100 000. Beim Abbau des Peptons macht sich der Einfluß nicht in gleichem Maße bemerkbar wie bei der Nitratbildung und der Stickstoffbindung.

Durch die geschilderten Veränderungen des Bodens werden die auf ihm lebenden höheren Pflanzen beeinflusst. Auch müssen sie leiden, wenn Säure in schädlicher Konzentration in den Boden eindringt. Schädliche Konzentrationen treten aber tatsächlich auf. Die Schneeproben von Sendtner und Stoklasa lieferten beim Schmelzen eine Säurelösung von 1:11 000, 1:14 300 und 1:20 400. Regenwasseruntersuchungen in Haumont 1874<sup>8)</sup> ergaben Säurekonzentrationen von 1:27 000 bis 1:16 700. Solche Konzentrationen dürften doch verbreiteter sein, als man im allgemeinen anzunehmen geneigt ist. Wir verdanken Forstrat Gerlach<sup>9)</sup> in Waldenburg einige sehr lehrreiche Angaben. Er untersuchte den Säuregehalt des Regenwassers unter einer beräucherten Eiche im unbelaubten Zustande vom 27. März bis 7. Mai, zweitens im belaubten Zustande vom 17. Mai bis 31. Juli, und zwar trennte er das Regenwasser aus dem rauchreicheren und rauchärmeren Umkreis. Er fand im Durchschnitt in 1 l aus dem

	unbelaubt	belaubt
rauchreicheren Umkreis	0,0642 g SO <sub>2</sub> , 0,0859 g HCl	0,0965 g SO <sub>2</sub> , 0,0353 g HCl
rauchärmeren Umkreis	0,0212 g SO <sub>2</sub> , 0,0128 g HCl	0,0177 g SO <sub>2</sub> , 0,0096 g HCl

Rechnet man die Wirkungen der beiden Säuren zusammen, so enthält das Regenwasser selbst aus dem rauchärmeren Rayon sehr hohe Konzentrationen. Dementsprechend litten junge Keimpflanzen, die an einem rauchgeschützten Ort in einem solcher Baumscheibe entnommenen Boden wuchsen und mit saurehaltigem Regenwasser begossen wurden. Eine Beeinflussung des Wurzelwachstums der von Cohen und Ruston kultivierten Timotheuspflanzen hat auch stattgefunden; denn die mit gewöhnlichem Regenwasser von Leeds und Garforth begossenen Pflanzen blieben gegenüber den mit neutralisiertem Regenwasser begossenen im Wachstum zurück.

Man wird also mit dieser Schädigungsmöglichkeit immer zu rechnen haben. Von größerer Tragweite aber für die Entwicklung der Blütenpflanzen sind die durch die Entkalkung des Bodens hervorgerufenen Veränderungen. Der Kalk greift in viele Verhältnisse des Pflanzenlebens ein. Ausreichender Kalkgehalt ist für ein normales Wurzelwachstum von der größten Bedeutung, was durch eingehende Versuche festgestellt ist<sup>10)</sup>, sonst wird das Längenwachstum gehemmt, und dementsprechend wird auch das Wachstum der oberirdischen Teile der Pflanzen beeinträchtigt, da zwischen beiden ein korrelatives Verhältnis besteht. In extremen Verhältnissen tritt Verzweigung ein. Zu den Wirkungen der Entkalkung gesellt sich der nachteilige Einfluß der im übrigen verminderten Fruchtbarkeit des Bodens und der geringeren Wasserkapazität. Am meisten leiden unter der Entkalkung die Bäume und die Wälder, da sie meistens,

<sup>6)</sup> Vgl. 1, S. 42.

<sup>9)</sup> Gerlach, Die Ermittlung des Säuregehaltes der Luft in der Umgebung von Rauchquellen und der Nachweis seines Ursprungs. Sammlung von Abhandlungen über Abgase und Rauchsäden, Heft 3, 1907.

<sup>10)</sup> Wieler, Pflanzenwachstum und Kalkmangel im Boden. Untersuchungen über den Einfluß der Entkalkung des Bodens durch Hüttenrauch und über die giftige Wirkung von Metallverbindungen auf das Pflanzenwachstum. Berlin 1912.

<sup>6)</sup> Hasenclever, Über die Beschädigung der Vegetation durch saure Gase. Chem. Industrie 1879.

<sup>7)</sup> Das Burkheisersche Gasreinigungungsverfahren. Gewinnung von Ammoniumsulfat ohne Verwendung fremder Säure unter gleichzeitiger Reinigung der Gase. Hamburg 1910.

wenn nicht sogar immer, auf saurem Boden, d. h. auf Boden mit geringerem Kalkgehalt leben. Eine Entkalkung muß hier schneller Störungen herbeiführen als auf alkalischem, kalkreichem Boden. Bis zu einem gewissen Grade dürfte es hiermit zusammenhängen, daß die landwirtschaftlichen Gewächse weniger unter Rauch leiden als die Holzgewächse. Allerdings gibt es auch saure Ackerböden. Der Kalkgehalt der sandigen Waldböden ist im allgemeinen nicht sehr hoch und wechselt mit den Bonitäten. Er beläuft sich ungefähr auf:

Nach Schütze			Oberförsterei Freienwalde		
Bonität II	0,162%	CaO	Bonität II I	0,156%	CaO
" II/III	0,122%	CaO	" II/III	0,128%	CaO
" III	0,096%	CaO	" III	0,082%	CaO
" IV	0,027%	CaO	" IV	0,025%	CaO

Fallen jährlich bedeutende Mengen Säure auf solche Böden, so müssen sie verhältnismäßig schnell entkalkt werden. Bei einem Boden mit einem Kalkgehalt von 0,05 % CaO und einem spez. Gew. von 1,5 wiegt die Bodenmasse von 1 qm Oberfläche und 25 cm Tiefe 376 kg und enthält 187 g Kalk. 90 g SO<sub>2</sub>, ein Betrag, wie er von Niggemeyer für Dortmund ermittelt wurde, würde 63 g CaO lösen können. In drei Jahren würde ein solcher Boden vollständig entkalkt sein. Bei einem Boden von 0,15 % CaO würde es dreimal so lange dauern, also neun Jahre. Das gilt unter der Voraussetzung, daß sich jedes Säureteilchen mit einem Kalkteilchen verbindet, was natürlich praktisch nicht zutrifft, und um so weniger, je kalkärmer der Boden ist. Dafür beginnt die Einwirkung auf die Bäume nicht erst, wenn der Boden vollständig entkalkt ist, sondern sehr viel eher. Leider fehlt es an Erfahrungen, wie weit der Kalkgehalt sinken kann, ehe eine Einwirkung auf das Längenwachstum der Wurzeln beginnt. Wir wissen aber, daß der Streuentzug im Walde auf das Wachstum nachteilig einwirkt, doch jedenfalls wesentlich nur infolge des Entzuges an mineralischen Stoffen, in erster Linie des Kalkes. Demnach dürfte in unserem Falle eine Einwirkung schon zeitig zu erwarten sein. Mit der Verminderung im Längenwachstum der Wurzeln geht aber eine Verminderung des Höhenwuchses der Bäume Hand in Hand. Mit dem Augenblick aber, wo das Längenwachstum der Wurzeln hinter dem Vorjahres zurückbleibt, beginnt der Rückgang des Baumwuchses, Absterben der Zweige und Äste und schließlich geht der Baum ganz ein, wenn das Wurzelwachstum gleich Null wird. Bei geringeren sauren Niederschlägen wird sich der Prozeß in derselben Weise abspielen, er wird nur langsamer verlaufen. Mit einer derartigen Wirkung der Entkalkung des Bodens auf die Pflanzen muß man in Rauchschadengebieten rechnen. Damit soll aber noch nicht behauptet werden, daß, wenn diese Erscheinungen beobachtet werden, sie immer auf diese Ursachen zurückzuführen sind. Man kann sich denken, daß sie auch durch eine unmittelbare Schädigung der Blattorgane zustande kommen. Es müßte deshalb in jedem einzelnen Falle geprüft werden, welches die Ursache ist.

Nach den Erfahrungen im Clausthaler Rauchschadengebiet tritt eine kräftige Grasnarbe auf, wenn die Bäume vernichtet sind. Diese hält sich aber nicht unbegrenzt, sondern wird nach einiger Zeit von Heidekraut verdrängt. Aber auch dies findet hier nicht dauernd seine Existenzbedingungen. Ist es einmal tot, so bleibt die Fläche kahl, und Wind und Wetter treiben auf ihr ihr Spiel. Derselbe Wechsel wiederholt sich in räumlicher Beziehung. Entfernt man sich in der Richtung mit dem vorherrschenden Winde von der Rauchquelle, so schließt sich an die Blöße eine Zone mit Heidekraut, an diese eine Zone mit Gras, und dann folgt der Wald. Nach der von v. Schröder und Reuß begründeten Auffassung soll dieser Wechsel der pflanzlichen Formationen bedingt sein durch die tödliche Einwirkung der sauren Gase auf die oberirdischen Teile der Bäume<sup>11)</sup>. Das ist aber eine irrtümliche Auffassung. Kann das Gras die Säure längere Zeit unbeschädigt vertragen, kann es nicht plötzlich so darunter leiden, daß es vollständig zugrunde geht. Und das gleiche gilt vom Heidekraut. Dahingegen wird der Wechsel der Pflanzenformationen leicht verständlich, wenn man die Ursache für das Absterben in der Abnahme des Kalkgehaltes im Boden sucht. Nach der Vernichtung der Bäume ist er noch hoch genug, um den Graswuchs zu unterhalten. Wenn er dafür nicht mehr ausreicht, kann er noch eine Zeitlang die Heide unterhalten. Aber schließlich schlägt auch für sie die Todesstunde, dann bleibt der nackte Boden übrig.

Daß es sich bei den vorstehenden Betrachtungen nicht um theoretische Spekulationen handelt, sondern daß es sich tatsächlich so verhält, habe ich im Clausthaler Rauchschadengebiet nachweisen können<sup>12)</sup>. Da ich fest davon überzeugt war, daß die direkte Einwirkung des Hüttenrauchs auf die Pflanzen — er ist gewiß heute

weniger gefährlich als zur Zeit von v. Schröder und Reuß — keine nennenswerte Rolle spielte, habe ich es gewagt, die Untersuchung an Ort und Stelle vorzunehmen. Ich habe je eine Versuchsfläche angelegt auf der nackten Blöße, in der Heide — und in der Graszone. Soweit eine Vegetationsdecke vorhanden war, wurde sie beseitigt, der Boden oberflächlich, so gut es ging, umgearbeitet und die Hälfte jeder Fläche schwach gekalkt. Daraus wurden die gekalkten und ungekalkten Parzellen in gleicher Weise mit Laubböhlern, Nadelhölzern und einigen krautartigen Pflanzen bepflanzt oder besät. Auf den gekalkten Parzellen entwickelten sich die Pflanzen, und die Holzgewächse wuchsen in den 14 Jahren seit Beginn der Versuche normal weiter. Auf den ungekalkten Parzellen liefen die Saaten freilich auf, aber die meisten Pflanzen gingen wieder zugrunde, spätestens im Laufe des Winters, einzelne Pflanzenarten, die geringere Ansprüche an Kalk stellen, entwickelten sich kümmerlich weiter. Der Kalkgehalt der Versuchsflächen nahm mit wachsender Entfernung von der Rauchquelle etwas zu — der Boden auf der kahlen Fläche enthielt 0,012 % CaO — und das bedingte auch kleine Unterschiede in der Entwicklung der Pflanzen. Die gepflanzten Gewächse verhielten sich wie die gesäten, nur machte sich der nachteilige Einfluß der Entkalkung langsamer bemerkbar. Mit dem kleinen Busch auf ihnen erscheinen die Versuchsflächen heute wie Oasen in der Wüste. Beschädigungen an den Blattorganen als Wirkung von Hüttenrauch waren niemals zu beobachten. Hiernit dürfte der Beweis erbracht sein, daß der Boden in diesem Gebiete zu kalkarm ist, um Holzgewächse zu tragen, und da hier früher Wald gestanden hat, so ist eine Entkalkung eingetreten, die nur durch die Rauchsäuren bewirkt sein kann. Die Vernichtung des Heidekrautes und des Grases auf der kahlen Blöße kann nur aus dieser Ursache erklärt werden. Man wird aber wohl berechtigt sein, das Verschwinden der Bäume derselben Ursache zuzuschreiben. Meine Versuche zeigen ferner, daß das Fehlen der hier zuständigen Unkräuter auch der Entkalkung zuzuschreiben ist. Sehr bald siedelten sich auf den gekalkten Parzellen die Unkräuter an, während sie auf den ungekalkten ausblieben. Es siedelten sich sogar einige Holzgewächse an. Es ist das sehr beachtenswert, weil die Unkräuter einen sehr guten Fingerzeig abgeben können, ob eine oder eine eventuell sogar weit vorgeschrittene Entkalkung vorliegt. Werden im Oberharz Bestände abgetrieben, so tritt bald eine reiche Unkrautflora auf, unter der der rote Fingerhut hervorleuchtet. Werden aber rauchbeschädigte oder beräucherte Bestände abgetrieben, so tritt der Fingerhut nicht auf, ein Zeichen, daß also schon während der Wald noch auf dem Boden stand, eine weitgehende Entkalkung eingetreten ist. Das wird noch durch andere Erfahrungen bestätigt. Unter den beräucherten Bäumen von Anflugshorsten waren Pflanzen erst nach Zusatz von Kalk zu ziehen. Auch dann erst siedelte sich Unkraut an. Auf einem Boden, auf dem ein beräucherter Wald abgetrieben worden war, wuchsen nur die ausgepflanzten Fichten, die einen Kalkzusatz erhalten hatten. Alles das beweist, daß die Entkalkung zeitig einsetzt, und daß sie beim Zustandekommen der Rauchbeschädigungen eine große Rolle spielen dürfte. Jedenfalls darf sie nicht außer acht gelassen werden bei der Beurteilung von Rauchschäden. Es ist auch für den Endeffekt nicht gleichgültig, ob die Vernichtung der Bäume beispielsweise durch die Entkalkung oder durch eine direkte Einwirkung auf die Blattorgane zustande kommt, denn gegen die Folgen der Entkalkung kann man Maßregeln ergreifen, während wir die anderen Schäden bislang als unvermeidliches Übel hinnehmen müssen. Im Clausthaler Rauchschadengebiet hat denn auch die Forstverwaltung die praktischen Folgen dieser Versuche gezogen. Nach einer zehnjährigen Beobachtung des Wachstums auf den Versuchsflächen hat sie sich entschlossen, das Gebiet wieder mit Fichten unter Zusatz von Kalk aufzuforsten.

Überall, wo ähnliche Verhältnisse vorkommen wie im Clausthaler Rauchschadengebiet, kann man mit Sicherheit annehmen, daß der Boden entkalkt ist; in Zweifelsfällen kann man sich leicht durch kleine Versuchsflächen Gewißheit verschaffen. Von bekannteren Rauchschadengebieten sind das Kattowitz-Myslowitzer Rauchschadengebiet in Schlesien, die anderen Gebiete im Harze bei Altenau, Oker und bei der Julishütte, der Gemeindewald bei Eschweiler, der sehr interessante Verhältnisse darbietet, und die Probstei bei Stollberg a. Rh. Auch bei der letzteren hatte ich Gelegenheit, die Verhältnisse etwas näher zu untersuchen, dank der Unterstützung der Rheinischen Gesellschaft für wissenschaftliche Forschung. Ich legte in verschiedenen Stellen des Waldes, wo die Beräucherung aus früheren Zeiten sehr ansehnlich gewesen war, kleine Versuchsflächen an, teils unter Bäumen, teils auf freier Fläche, wo die rauchgetöteten Bäume beseitigt worden waren. Soweit eine Vegetationsdecke vorhanden war, wurde sie entfernt, der Boden oberflächlich umgearbeitet und die Flächen teilweise gekalkt, dann alle Parzellen in gleicher Weise bepflanzt und besät. Auch hier kamen die Pflanzen normal nur auf den gekalkten

<sup>11)</sup> v. Schröder und Reuß, Die Beschädigung der Vegetation durch Rauch und die Oberharzer Hüttenrauchschäden. Berlin 1883.

Parzellen. Auf den ungekalkten Parzellen kamen sie gar nicht oder nur kümmerlich. Natürlich waren auch hier kleine Unterschiede zwischen den Pflanzenarten vorhanden je nach ihrem Kalkbedürfnis. Schäden, welche als Rauchbeschädigungen angesehen werden mußten, traten nicht auf. Also auch hier ist der Boden in der oberen Schicht so kalkarm, daß es nicht möglich sein würde, ohne Kalkzusatz Holzgewächse zu ziehen, weder Nadel- noch Laubbölzer, und dabei haben auf diesem Boden Buchen und Eichen gestanden. Man wird also wohl mit Recht schließen dürfen, daß auch hier eine Entkalkung des Bodens durch den Hüttenrauch stattgefunden hat. Damit scheint es nun im grellen Widerspruch zu stehen, daß die Forstverwaltung die abgetriebenen Flächen mit Fichten aufforstet, und zwar mit Erfolg, soweit die Kulturen bisher erkennen lassen. Man verfährt dabei so, daß man die Vegetationsdecke streifenweise abhebt und umgekehrt auf die benachbarte legt. In diese Hügelchen werden die Fichten gepflanzt. Ich erkläre mir das Gelingen so, daß durch das Verrotten des Grases genügend mineralische Stoffe frei werden, um ein ausreichendes Wurzelwachstum zu ermöglichen, bis die Wurzeln tiefere, kalkreichere Schichten aufzusuchen imstande sind.

Wenn auch die Waldböden in erster Linie von der Entkalkung betroffen werden, so ist doch auch mit einer Einwirkung auf die Ackerböden zu rechnen, besonders wenn sie nicht alkalisch oder neutral sind. Es sollte immer für einen ausreichenden Kalkgehalt im Boden gesorgt werden. Man sollte überhaupt bei Kulturen in Rauchschadengebieten optimale Wachstumsbedingungen schaffen; denn schon seit v. Schröder und Reuß ist bekannt, daß die Pflanzen der Einwirkung der Rauchsäuren viel besser widerstehen, wenn sie sich in kräftiger Entwicklung befinden. Es ist der Grund dafür bisher nicht aufgedeckt. Die Tatsache selbst hat aber in neuerer Zeit Bestätigung gefunden in der Gemüsekultur. Schwedler<sup>12)</sup> und Herbst<sup>13)</sup>, die gezwungen waren, im Rauch Gemüse zu ziehen, haben darüber interessante Mitteilungen gemacht. Nach letzterem „gilt als erste Bedingung, daß sich der Boden in Hochkultur befindet und besonders mit Kalk angereichert ist“. So lassen auch diese Erfahrungen erkennen, daß man bei Beurteilung von Rauchschäden den Boden nicht unberücksichtigt lassen darf. [A. 75.]

## Zur Beurteilung von Farbfilmen.

Von Dr. HANS WOLFF, Berlin.

(Eingeg. 25.4. 1924.)

Bei der Beurteilung von Farben werden oft theoretische Schlüsse gezogen aus der chemischen Beschaffenheit und der Reaktionsfähigkeit der Bestandteile. So taucht bei der Diskussion der Beurteilung der Eignung von Lithopone als „Außenfarbe“ immer wieder die Angabe auf, daß das Zinksulfid der Lithopone durch den Luftsauerstoff zu Zinksulfat oxydiert würde. Das Zinksulfat würde dann z. B. durch Regen herausgewaschen und so der Zusammenhalt des Farbanstriches gestört und dieser zerstört.

Diese Annahme sieht ja nun vom chemischen Standpunkt recht bestechend aus, und dies ist auch wohl der Grund, weshalb sie kritisch immer wieder wiederholt und nachgerade einer festgestellten Tatsache gleich erachtet wird.

Zwar sollte beachtet werden, daß ohne Anwendung höherer Temperaturen das Zinksulfid sich als recht beständig erwiesen hat, und nur in geringem Maße, bzw. sehr langsam die besagte Oxydation auftritt, aber immerhin kann man, rein chemisch denkend, dieser Theorie jeden Grund nicht absprechen.

Indessen schien mir die Übertragung der in vitro verlaufenden Reaktion auf das kolloide System, das eine Farbhaut darstellt, nicht ohne weiteres als zulässig. Es ist ja bekannt, daß Kolloidsysteme eine völlig andere Reaktionsfähigkeit aufweisen können, als nicht kolloide oder solche von anderem Dispersionsgrad. Als ein besonders schlagendes Beispiel ist aus jüngster Zeit die Tatsache zu nennen, die Harries und Nagel fanden, daß Schellack auf einfache Weise in einen Zustand zu bringen ist, der seine sonst leichte Verseifbarkeit fast völlig aufhebt.

Die Oxydation des Zinksulfids, wäre sie auch beim Zinksulfid selbst zutreffend, braucht demnach keineswegs auch in dem Zinksulfid enthaltenden Farbfilm vorhanden zu sein.

Es schien mir daher notwendig, die obwaltenden Verhältnisse genauer zu untersuchen. Zunächst prüfte ich daher eine Reihe von Anstrichen mit Lithopone, die längere Zeit der Witterung ausgesetzt

<sup>12)</sup> Schwedler, Beobachtungen beim Gemüsebau in Rauchgebieten. Gartenwelt XVIII, S. 80, 1914.

<sup>13)</sup> Herbst, Rauchbeständige Gemüsesorten Gartenwelt XX, Nr. 12.

waren. Die vom Untergrund gelösten Filme wurden mit heißem Chloroform extrahiert, der Rückstand mit Salzsäure ausgekocht und die Schwefelsäure in üblicher Weise bestimmt. Folgende Tabelle zeigt das Ergebnis:

Nr.	Untersucht nach Monaten	Ursprünglich vorhanden SO <sub>3</sub> , ber. als ZnSO <sub>4</sub> **) %	Gefunden	Neu gebildet
I	6	0,14	0,84	0,70
II	6	0,27	0,67	0,40
III	12	0,08	1,58	1,50
IV	12	0,31	1,76	1,45
V	16	0,19	2,09	1,90
VIa*)	6	0,26	1,04	0,78
VIb*)	12	0,26	1,26	1,00
VIc*)	18	0,26	1,77	1,51

\*) VI war ein Anstrich, von dem alle 6 Monate eine Probe genommen wurde.

\*\*) Prozente der überhaupt möglichen Menge ZnSO<sub>4</sub> (aus dem SO<sub>3</sub>-Gehalt berechnet).

Man sieht also, daß die Menge des durch Oxydation entstandenen Zinksulfats recht gering war und im Höchstfalle bei den untersuchten Farben nur 1,9 % betrug, im Minimalfalle nur 0,4 %!

Da das Zinksulfid nun aber nur einen geringen Anteil des Farbfilms bildet, etwa nur 20 %, so würde nur im Maximalfalle 0,4 % der Farbe infolge der Oxydation des Zinksulfids verändert sein!

Man kann wohl unbedenklich sagen, daß ein solcher Vorgang kaum imstande sein dürfte, irgendwie bestimmend in das Schicksal des Farbfilms einzugreifen.

Es schien mir trotzdem interessant, etwa für den Fall einer ausnahmsweise erhöhten Sulfatbildung, aber auch ganz allgemein, zu untersuchen, ob denn überhaupt das Zinksulfat so leicht aus dem Film ausgewaschen würde. Bekanntlich vollzieht sich die Herauslösung aus Gelen — wie sie nach allgemeiner Auffassung Farbfilme darstellen — oft sehr langsam, und kleine Reste werden bekanntlich oft sehr fest adsorbiert.

Zur Prüfung dieser Verhältnisse rührte ich eine Farbe unter Zusatz von 1 % Zinksulfat an. Nach Anstrich und Trocknen, wurden die Anstriche unter Wasser gestellt. Nach völligem Zerfall des Anstriches, der zwischen 14 und 20 Tage dauerte, wurde die wässrige Lösung filtriert und die gelöste Menge Zinksulfat (SO<sub>3</sub>) bestimmt. Dabei ergab sich folgendes.

Von dem vorhandenen Zinksulfat wurde gelöst:

I	1,8 %	VI	7,1 %
II	2,7 %	VII	4,5 %
III	3,1 %	VIII	3,3 %
IV	6,8 %	IX	3,4 %
V	4,9 %	Mittel	4,2 %

Man sieht, daß nur ein Bruchteil des gebildeten Zinksulfates überhaupt in Lösung geht, selbst dann, wenn wie hier der ganze Farbfilm völlig unter Wasser lag und zerstört war!

Man kann hiernach sagen, daß bei Lithoponeanstrichen die Zerstörung, wodurch auch immer, jedenfalls nicht deshalb geschieht, weil das Zinksulfid oxydiert und das Sulfat gelöst wird. Dieses Moment muß aus der Diskussion verschwinden. Auch mahnen diese Versuche zur Vorsicht bei der Anwendung rein chemischer Gesichtspunkte auf die kolloiden Farbanstrichsysteme. [A. 73.]

## Zur Analyse des Berlinerblaus.

Von PAUL F. SCHMIDT und B. RASSOW.

(Eingeg. 3.5. 1924.)

Die Untersuchung von technischen Proben von Berlinerblau auf ihre Brauchbarkeit zu Druckzwecken, gab Veranlassung, sich mit der Analyse des Berlinerblaus etwas eingehender zu beschäftigen, zumal eingehende Vorschriften hierüber in der Literatur nicht aufzufinden sind.

Für die quantitative Analyse kommen folgende Aufschlüsse in Betracht: 1. Zerlegung mit Alkali zur Trennung des Ferrocyanions vom Ferriion. 2. Zerstörung der komplexen Cyanverbindung zur Bestimmung des Gesamteisens und des Alkalis. 3. Wasserbestimmung in der lufttrockenen Substanz.

Berlinerblau zeigt bei der Behandlung mit Kalilauge ein auffällig anderes Verhalten als bei der Einwirkung von Natronlauge. Übergießt man eine Messerspitze von trockenem, fein gepulvertem Berlinerblau mit einigen Kubikzentimetern etwa doppeltnormaler Kali-