

gleichenden Messungen mit  $\text{CO}_2$  und mit  $\text{SO}_2$  ausgeführt, also mit Gasen, deren Adsorption durch Kohle von einem geringfügigen Wassergehalt nicht sehr stark beeinflusst wird (im Gegensatz z. B. zu  $\text{HCl}$  und  $\text{NH}_3$ ). Dabei ergab sich, daß die Adsorption aus strömendem Gas wesentlich geringer war als die aus ruhendem Gas.

Z. B. wurden von 1 g entgaster Kohle aus ruhendem Gas 44,5 cm<sup>3</sup>  $\text{CO}_2$  adsorbiert, aus strömendem Gas 35 cm<sup>3</sup>, und aus strömendem Gas durch nicht entgaste Kohle 22,1 cm<sup>3</sup> (was 27,5 cm<sup>3</sup>, auf 1 g entgaste Kohle bezogen, entspricht). Das Adsorptionsvermögen gegenüber  $\text{SO}_2$  war dabei aber nicht ganz so stark herabgesetzt als dasjenige gegenüber  $\text{CO}_2$ . Infolgedessen änderte sich das Mengenverhältnis, in dem  $\text{SO}_2$  und  $\text{CO}_2$  adsorbiert wurden, etwas, je nach den Bedingungen, unter denen die Adsorption geprüft wurde. Bei der Adsorption aus ruhendem Gas wurde 7,2mal soviel  $\text{SO}_2$  aufgenommen als  $\text{CO}_2$ , bei der Adsorption aus strömendem Gas durch entgaste Kohle 8,3mal soviel  $\text{SO}_2$  als  $\text{CO}_2$  und bei der Adsorption aus strömendem Gas durch nicht entgaste Kohle 8,9mal soviel  $\text{SO}_2$  als  $\text{CO}_2$ . Die Verschiebung des Verhältnisses der Adsorptionswerte zugunsten des  $\text{SO}_2$  beim Übergang von der statischen Methode (Messung aus ruhendem Gas) zur dynamischen Methode (Messung aus strömendem Gas) dürfte sich aus der Aufnahme von Sauerstoff und Wasserdampf aus der Luft durch die Kohle beim Einbringen in das Durchströmungsgefäß erklären.

Sauerstoff kann u. U. mit dem  $\text{SO}_2$  unter  $\text{SO}_3$ -Bildung reagieren und dadurch das Adsorptionsgleichgewicht im Sinne einer im Verhältnis erhöhten  $\text{SO}_2$ -Aufnahme verschieben. Ebenso ist zu erwarten, daß Wasserdampf die  $\text{SO}_2$ -Sorption im Verhältnis zur  $\text{CO}_2$ -Sorption erhöht, da  $\text{SO}_2$  von Wasser bedeutend stärker als  $\text{CO}_2$  gelöst wird. In der Tat erwies sich denn auch das Verhältnis der Sorption am stärksten zugunsten des  $\text{SO}_2$  verschoben bei den Versuchen mit nicht entgaster Kohle, welche letztere einen Wassergehalt von 19,4% aufwies.

Das zuletzt besprochene Problem führt hinüber zu der Frage der Mischadsorption, d. h. der Adsorption von Gasgemischen oder auch von Gemischen aus Gasen und Dämpfen. Die Ergebnisse einiger Versuche, die wir hierüber angestellt haben, zeigt Tabelle 2. Man könnte erwarten, daß die Adsorbierbarkeiten der Gasgemische den Summen der Adsorbierbarkeiten der Einzelgase bei den Partialdrücken, die die Einzelgase in den Gemischen besaßen ( $= \frac{1}{2}$  at), entsprechend gefunden worden wären; oder auch, daß sie den halben Summen der Adsorbierbarkeiten der Einzelgase bei deren Partialdrücken entsprechend gefunden worden wären, wenn man sich vorstellt, daß bei der Adsorption eines Ge-

Tabelle 2. Adsorption von Gasgemischen.

Gasgemisch	Mischungsverhältnis	Adsorbierte Menge des Gemisches cm <sup>3</sup>	Mittelwert der Adsorbierbarkeiten der Einzelgase cm <sup>3</sup>	Summe der den Partialdrücken entsprechenden Adsorbierbarkeiten cm <sup>3</sup>	Halbe Summe cm <sup>3</sup>
$\text{N}_2\text{O} + \text{CO}_2$	1:1	50,1	50,7	59	29,5
$\text{H}_2 + \text{SO}_2$	1:1	161	192,2	224,5	112,3
$\text{CH}_3\text{Cl} + \text{SO}_2$	1:1	818,8	328,4	410	205
$\text{H}_2 + \text{N}_2$	1:1	6,6	6,4	3,5	1,8

misches aus gleichen Teilen zweier Gase jedem der beiden Gase nur die halbe Oberfläche der Kohle zur Verfügung steht. Oder man könnte schließlich auch damit rechnen, daß die gefundenen Werte jeweils zwischen den beiden unter diesen Voraussetzungen berechneten Werten liegen würden. Aber keines davon ist der Fall, wie der Vergleich der unter den genannten Voraussetzungen für die Gasgemische berechneten Adsorbierbarkeiten (Spalte 5 und 6) mit den gefundenen Werten (Spalte 3) zeigt. (Die Werte gelten für die Adsorption durch 1 g entgaster Kohle bei 15° und einem Gesamtdruck des Gemisches von 1 at). Dagegen stimmen bemerkenswerterweise diejenigen Werte mit den gefundenen verhältnismäßig gut überein, die man erhält, wenn man jeweils einfach aus den Adsorbierbarkeiten der Einzelgase bei Atmosphärendruck den Mittelwert bildet.

Z. B. adsorbierte 1 g Kohle aus Stickoxydul vom Atmosphärendruck 54,2 cm<sup>3</sup> und aus Kohlendioxyd vom Atmosphärendruck 47,3 cm<sup>3</sup>. Der Mittelwert aus diesen beiden Beträgen ist 50,75 cm<sup>3</sup>. Gefunden wurde für die Adsorption aus einem Gemisch gleicher Teile Stickoxydul und Kohlendioxyd bei 1 at Gesamtdruck: 50,1 cm<sup>3</sup>. Am besten ist die Übereinstimmung, wenn, wie es in diesem Beispiel der Fall ist, die Werte für die Adsorbierbarkeiten der Einzelgase nicht weit auseinanderliegen.

Die hier im Anschluß an Ergebnisse eigener Untersuchungen besprochenen Probleme geben von den mannigfachen Fragenkomplexen, mit denen man sich bei dem Studium der Sorption von Gasen, Dämpfen und Nebeln zu beschäftigen hat, nur einen ganz kleinen Ausschnitt. Jedoch dürften schon diese Beispiele genügen, um zu zeigen, daß es auf diesem Gebiete noch grundlegende und interessante Fragen in Menge gibt, die der wissenschaftlichen Bearbeitung harren. Daß auch für andere Gebiete der Luftchemie Entsprechendes gilt, soll hinzuzufügen nicht vergessen werden. [A. 110.]

## Grundsätzliches zur technischen Abgas- und Rauchschädenfrage und zu den Aussichten auf ihre Lösung. (Auszug.)\*

Von Prof. Dr. H. WISLICENUS.

Institut für Pflanzenchemie und Holzforschung, Dresden-Tharandt. (Eingeg. 14. Dezember 1932.)

Neben den Schädigungen der land- und forstwirtschaftlich kultivierten Pflanzen durch technische Abgase und Rauch spielen die Belästigungen von Menschen und Nutztieren, ferner die Beschädigungen von Bauwerken

\*) Die Anfertigung dieses Auszugs wurde von der Schriftleitung besorgt. Zugrunde liegt ein vom Verfasser bei der Versammlung des Leipziger Bezirksvereins deutscher Chemiker am 19. Juli 1932 gehaltener Vortrag (s. auch Wislicenus, Rauchschäden (Abgasfrage), Sonderdruck aus dem Sammelwerk „Industrielle Chemie“, herausgegeben von Dr. Escalles, Verlag Union, Stuttgart 1912), der in ungekürzter Form als „Beihäft zu den Zeitschriften des Vereins deutscher Chemiker Nr. 3“ zum Abdruck kommen wird. Zu beziehen durch den Verlag Chemie, Berlin W 35, Corneliusstr. 3. Vorausbestellung bis zum 28. 2. 1933 zum Sonderpreis von RM. 1,35 statt RM. 1,70. Bestellschein im Anzeigenteil.

durch Rauch, Ruß, Flugstaub, saure Gase und Dämpfe eine geringe Rolle. Es soll deshalb hier nur von Schäden an der Pflanzenwelt die Rede sein, über deren volkswirtschaftliche Bedeutung die häufigen Rechtsstreitigkeiten zwischen den betroffenen Land- und Forstwirten einerseits und der Technik andererseits Aufschluß geben.

Bei der Feststellung von Abgas- und Rauchschäden sind zahlreiche Täuschungsmöglichkeiten vorhanden; so lassen sich bisweilen die Folgen der Trockenheit im heißen Sommer oder von Wurzelschädlingen, Abwassergiften u. a. von Rauchschäden manchmal nur schwer unterscheiden.

Seit den Untersuchungen von Adolph Stöckhardt im Tharandter Chemischen Institut kennt man als Ursache

der meisten technischen Rauch- und Abgasschäden die schweflige Säure. Daneben sind fluorhaltige Gase von Bedeutung. Außer dem prozentualen Gehalt der Abgase an giftigen Stoffen und der Dauer der Einwirkung auf die Pflanzen sind für das Zustandekommen von Schädigungen „vermittelnde Umstände“ wesentlich: Die verschiedene Empfindlichkeit der Pflanzenarten, und selbst der Individuen, gegenüber den schädlichen Stoffen; die Lage der Pflanzen zu den Abgasquellen (Entfernung, Höhenunterschiede, Geländegestaltung); klimatische Verhältnisse (Luftfeuchtigkeit, Windrichtung, Windstärke und -häufigkeit, Böen, Niederschläge).

Die häufig vertretene Ansicht, daß sich Abgasschäden durch einen ganz allgemeinen Rückgang der Vegetation in Industrieländern bemerkbar machen, scheint zweifelhaft, weil die vor allem wirksame schweflige Säure in der Atmosphäre überraschend schnell oxydiert wird. Es handelt sich vielmehr um regional begrenzte oder lokale Wirkungen, die sich in Fällen intensiv akuter Pflanzenschädigungen auf etwa 100 bis höchstens 300 m im ganzen Umkreis um die Abgasquelle beschränken, bei chronischen Schädigungen auf etwa 1 bis 2 km Entfernung, hier aber nur in der vorherrschenden Windrichtung. Experimente im „Rauchversuchshaus“ haben ergeben<sup>1)</sup>, daß Schädigungen durch schweflige Säure an grünen Pflanzenteilen nur während der Zeit der tätigen Assimilation, also im Tageslicht, nicht aber bei Nacht und im Winter stattfinden. Am leichtesten werden Koniferen betroffen, und darunter vor allem die Fichte.

Für den Nachweis von Schädigungen durch  $\text{SO}_2$  ist die chemische Blattaschenanalyse (Prüfung des Sulfatgehaltes) unbrauchbar, da die geschädigten Blätter der Pflanzen größtenteils abfallen und daher bei der Probeentnahme nicht miterfaßt werden. Außerdem konnte festgestellt werden, daß der natürliche Sulfatgehalt der Asche von Fichtennadeln mit dem Alter der Nadeln in unkontrollierbarer Weise zunimmt. Hingegen läßt sich durch Ermittlung des Benadelungsgrades (Benadelungsverhältnis =  $\frac{\text{Nadelmasse}}{\text{zugehörige Holzachsenmasse}} = \frac{N}{H}$ )<sup>2)</sup> der Verlust an assimilierender Nadelmasse zahlenmäßig feststellen.

Abgas- und Rauchanalysen an der Abgasquelle sind zum Nachweis von Schädigungen nicht unumgänglich notwendig. Analysen der die geschädigten Pflanzen umgebenden Luft sind nach den üblichen Methoden wegen der immer wechselnden atmosphärischen Strömungen unmöglich; einwandfreie Luftanalysen aus den verschiedenen Oktanten oder Halboktanten der Windrose und bei Windstille können mit Hilfe meines selbsttätig arbeitenden Apparates für exakte Luftanalysen<sup>3)</sup> durchgeführt werden.

Wie können nun Abgasschäden behoben oder verhütet werden?

<sup>1)</sup> Siehe Wislicenus, Experimentelle Rauchschäden, in der Sammlung: Abgase und Rauchschäden, Heft 10, Verlag Parey, Berlin 1914.

<sup>2)</sup> Wislicenus u. Binder, Mitt. d. Sächs. Forstl. Versuchsanstalt zu Tharandt III, 183 [1929].

<sup>3)</sup> Hergestellt von der Meißergerätefabrik Dr. G. Rosenmüller, Dresden-N., Querallee 4. Der Apparat wird an anderer Stelle eingehend beschrieben.

Der Anbau rauchharter Pflanzen in der Umgebung industrieller Anlagen und die Schaffung von Schutzstreifen wenig empfindlicher Baumarten (besonders Birken) an den bedrohten Wäldern, ferner die Kräftigung der Pflanzen durch geeignete Düngung sind nur Notmaßnahmen. Die Bekämpfung der Schäden muß von seiten der Abgaserzeuger, also der Industrie, erfolgen<sup>4)</sup>. Unumgänglich notwendig ist die Entgiftung von Abgasen durch „Entsäuerungsanlagen“ überall dort, wo ein Gehalt von etwa 10 bis 1% an schädlichen Stoffen wertvolle und empfindliche Pflanzenbestände in geringer Entfernung gefährdet. Kleinere Mengen an Giftstoffen, wie etwa die in gewöhnlichen Kohlenfeuerungsabgasen enthaltenen  $\frac{1}{20}$  bis  $\frac{1}{10}$  Volumprozent Schwefeldioxyd, sind durch solche Anlagen nicht entfernbar, und doch können Abgase dieses Gehaltes an  $\text{SO}_2$  empfindliche Pflanzen unter ungünstigen Umständen fast momentan vernichten. Es müssen hier andere Vorrichtungen getroffen werden. So sollen hohe Schornsteine die Umgebung der Rauchquellen vor den giftigen Abgasen schützen. Tatsächlich werden durch hohe Essen die schädlichen Gase abgeleitet, aber nur, um in größeren Entfernungen von der Rauchquelle (bis etwa 10 km) ihre verheerenden Wirkungen auszuüben. Eine wirksame Entgiftung der Abgase erreicht man indessen durch beschleunigte Verwirbelung und Verdünnung mit großen Freiluftmassen. Das geschieht beim Ausströmen der Gase aus hohen Schornsteinen nicht, sondern dann, wenn die möglichst heißen Abgase sich mit genügender Geschwindigkeit mit der kalten Freiluft vermischen. Das hierfür vorgeschlagene Schwappachsche System des künstlichen Saugzuges bewährte sich in der Praxis nur in besonderen Fällen. Hingegen wurden in vielen Kulturländern gute Erfahrungen mit dem von mir eingeführten Gitterschornsteinsystem<sup>5)</sup> gemacht. Es beruht auf einer bereits im Schornstein stattfindenden Vermischung der heißen Abgase mit kalten Luftmassen, welche in den Schornsteinschaft durch in geeigneter Weise angebrachte Löcher selbsttätig einströmen.

Weitere Möglichkeiten zur Entfernung von  $\text{SO}_2$  aus Abgasen bestehen vielleicht in dessen Bindung in der Asche durch geeignete basische Zusätze, evtl. unter Oxydation zu  $\text{SO}_3$ , oder in der Verwendung leistungsfähiger Adsorbentien. Die in diesen Richtungen unternommenen Versuche haben aber zu erfolversprechenden Ergebnissen noch nicht geführt; sie scheinen besonders deshalb von größter Wichtigkeit, weil sie die industriellen Abgase von Giftstoffen befreien und als wertvolle atmosphärische Kohlensäuredüngung für die Landwirtschaft nutzbar machen könnten.

Vielleicht ergibt sich in der Zukunft eine Verringerung der Abgasschädigungen aus der fortschreitenden Zentralisation der Rauch- und Abgasproduktionsstätten in großen Elektrizitätswerken und Fabriken für gasförmige Brennstoffe, wodurch die Verwendung von Kohlefeuerung in kleineren Betrieben mehr und mehr eingeschränkt wird.

[A. 119.]

<sup>4)</sup> Wislicenus, Über die Grundlagen technischer und gesetzlicher Maßnahmen gegen Rauchschäden, Sammlung Abgase u. Rauchschäden, Heft 1, Verlag Parey, Berlin 1908.

<sup>5)</sup> Rauch u. Staub 1, 1.