

Gang und Methoden der Rauchschadenerhebungen

Von Prof. Dr. G. BREDEMANN und Dr. H. RADELOFF

Mitteilung aus dem Institut für angewandte Botanik, Hamburg

Eingeg. 13. März 1937

Bereits vor und bei der Anmeldung von Rauchschäden werden häufig grundsätzliche Fehler gemacht, die die weitere Behandlung der Fälle erschweren. Aber auch in Kreisen „Vereidigter Sachverständiger“ werden Meinungen gehegt und öffentlich vertreten, die in hohem Maße geeignet sind, Verwirrung unter den Beteiligten zu stiften und zu falschen Bewertungen zu führen.

Hauptleitsatz bei allen Rauchschadenfällen muß sein: Wie läßt sich — und zwar alles mit größter Beschleunigung — der Schaden abstellen bzw. eine Wiederholung vermeiden, und wie läßt sich über den bereits eingetretenen Schaden eine Einigung zwischen Geschädigtem und Schadensurheber herbeiführen? Der Wille zur Einigung ist um so leichter und gebotener in der heutigen Zeit, in der kein Berufsstand und kein Betrieb mehr um ihrer selbst willen beurteilt werden, sondern ausschließlich nach ihrer Bedeutung für das Volksganze. Jede Seite ist demnach heute mehr denn je bereit oder muß bereit sein, die Lebensnotwendigkeiten der Vertragsgegner zu achten.

In der Praxis werden von vornherein oft zwei grundlegende Fehler gemacht. Zunächst läßt man gewöhnlich zu lange Zeit verstreichen, ehe der Schaden gemeldet und, mitunter noch bei einer unzuständigen Stelle, eine Ortsbesichtigung beantragt wird. Inzwischen geht kostbare Zeit verloren, das Schadensbild ändert sich, und einige Nachweisarten (SO_3'' , NO_2'), die am frisch beschädigten Material ohne weiteres durchzuführen sind, sind schon nicht mehr sicher möglich.

Es ist deshalb zu fordern, daß überall **zuständige Gebietsstellen** vorhanden und bekannt sind, die mit den örtlichen Verhältnissen (Klima bzw. Mikroklima, andere Krankheitsursachen, Bodenstruktur usw.) gut vertraut sind. Als solche Stellen wären zweckmäßig ausschließlich die Hauptstellen für Pflanzenschutz (Pflanzenschutzämter) mit den Hauptstellen für Forstlichen Pflanzenschutz und ihre Sammelstellen zu beauftragen. „Beeidigte Sachverständige“ für diese rein landwirtschaftlich-botanischen bzw. landwirtschaftlich-chemischen Fragen sind darüber hinaus für die Feststellung des Schadens durchaus entbehrlich. Ein solches Netz von sachverständigen Gebietsstellen könnte sich im Laufe der Zeit zu einem organisierten Rauchschadendienst ausgestalten; die zentralen Stellen würden mit der Bearbeitung der allgemeinen Rauchschadenfragen, Erprobung neuer Methoden usw. befaßt sein.

Die erste Meldung der Geschädigten hätte also bei diesen Gebietsstellen zu erfolgen, und zwar möglichst unmittelbar nach Beobachtung des Schadens. Die Gebietsstellen werden dann sofort eine Ortsbegehung und Probeentnahme mit folgender sofortiger Untersuchung der Proben vornehmen. Sie müssen befugt sein, das zuständige Gewerbeaufsichtsamt von jedem vorkommenden Schadensfall zu benachrichtigen, das zweckmäßig an der ersten Ortsbesichtigung — u. U. mit einem Vertreter der mutmaßlichen Schadensquelle — und an der Bearbeitung der technischen Fragen teilnimmt. Eine solche Zusammenarbeit ist gerade in den technischen Fragen sehr erwünscht,

wenn es sich z. B. darum handelt, unter mehreren in Frage kommenden Betrieben ihren Anteil an der Schädigung abzuschätzen. In einer späteren, gemeinsamen Zusammenkunft aller Beteiligten kann über Verhütung und Entschädigung verhandelt werden; das Maß der Schäden ist dann schon beiden Seiten nach Inaugenscheinnahme bekannt. Läßt sich eine Einigung nicht erzielen, so wäre die weitere Verfolgung Angelegenheit der Berufsstände, nicht des einzelnen.

Auf die Ortsbegehung selbst soll hier nur kurz hingewiesen werden. Die Fehler, die dabei leicht gemacht werden können, hat vor kurzem Köck (1934, 81 und 197) zusammengestellt. Stets sind mindestens zwei Ortsbegehungen anzuraten: die erste sofort zur Feststellung der Einwirkung der Rauchgase, die zweite später zur Begutachtung des eingetretenen Schadens. Bei akuten Schäden, die schneller zutage treten und nach Art und Umfang leichter feststellbar sind, können die beiden Besichtigungen bald aufeinanderfolgen. Bei chronischen Schäden wird die zweite Ortsbegehung zweckmäßig in den Herbst verlegt (vor Obst- und Hackfruchternte). Es sind vor allem die folgenden Punkte zu beachten:

Art und örtliche Begrenzung der Pflanzenschäden (akut — chronisch); Zeitpunkt des Eintritts des Schadens;

Wetter zu jener Zeit;

Flugstaub (Tiererkrankungen?), Ruß als unschädlicher Anzeiger für Rauch, Entfernung von der mutmaßlichen Rauchquelle (bei Schäden nur aus hohen Ecken kann unmittelbar an der Fabrik ein gesunder Pflanzenbestand erhalten sein);

Arbeitsvorgang des Betriebes (welche Abgase?, wie einzuschränken versucht?, Arbeit gleichmäßig oder unterbrochen?);

Hauptwindrichtung (nebelreiche Senken u. a., u. U. seitlich von der Hauptrichtung, sind besonders gefährdet, Mikroklima); andere Krankheitsursachen (Boden, Wasserverhältnisse, Wetter, Parasiten);

Pflegemaßnahmen an den Kulturen (die manchmal noch so verständliche Unlust zur Pflege der gefährdeten Bestände erschwert sehr die Beurteilung);

Empfindlichkeit der einzelnen Pflanzenarten;

Abschätzung des Schadens nach land- und forstwirtschaftlichen oder gärtnerischen Gesichtspunkten (Jahreszeit, ob im Auflaufen, in der Blüte oder dgl. betroffen);

Entnahme von Proben;

bei chronischen Schäden Anbringen von Luftuntersuchungsapparaten.

Bei der Probeentnahme sollen an Ort und Stelle alle näheren Daten über die Proben — Ort, Alter, Entwicklungszustand usw. — vermerkt werden.

Auf jeden Fall müssen auch Vergleichsmuster aus möglichst rauchfreier oder -geschützter Lage entnommen werden. Und zwar können nur gleichartige Pflanzen und gleich alte und in gleichem Entwicklungsstadium befindliche Pflanzenteile miteinander verglichen werden, die tunlichst von Pflanzen stammen müssen, die unter gleichen Witterungs- und vor allem Bodeneinflüssen gewachsen sind. Vergleichsmuster sind streng genommen ja nur für die Fälle erforderlich, in denen die aufgenommenen Rauchbestandteile schon in der natürlichen Pflanzensubstanz enthalten sind (SO_4'' , Cl'). Aber auch in den anderen Fällen, in denen die Pflanzen die schädlichen Rauchbestandteile normalerweise nicht enthalten (SO_3'' , NO_2' , CN' — Ausnahmen —, Teer) oder nur in äußerst geringen, die Nachweisreaktion nicht störenden Mengen (NH_4' , F'), empfiehlt es sich, Vergleichsproben zu untersuchen, einmal zur Überprüfung der Reaktion (Kontrolluntersuchung), dann aber auch, um ein sicheres Übersichtsbild über die Ausdehnung des Schadens zu erhalten.

Zu einem Teil der Reaktionen erfolgt die Untersuchung zweckmäßig an Ort und Stelle des Schadens. Die übrigen Proben für die Laboratoriumsuntersuchung müssen so verpackt werden, daß sie sich möglichst frisch erhalten.

Die **Untersuchungen** müßten nach dem heutigen Stand der Kenntnisse folgendermaßen verlaufen:

Morphologisch und anatomisch müssen zunächst die Voraussetzungen für einen Rauchschaden erfüllt sein. Die verschiedenen Rauchgasarten verursachen bestimmte Veränderungen: Wipfeldürre, einseitige Beschädigung, verringerte Jahresringbreite, bei SO_2 interkostales Auftreten der Blattflecke, bei HCl Blattrandverfärbungen, bei allen Rauchsäuren Durchgreifen der Flecke durch die ganze Blattdicke und Beginn der Verfärbungen in den Chloroplasten, bei NH_3 und Teer Gerbstoffausfall und bei Teer insbes. Runzelung und Lackglanz u. a. (vgl. *Haselhoff, Bredemann, Haselhoff*, 1932). Beweisend für das Vorliegen eines bestimmten Rauchschadens ist nur gemeinsames Auftreten einiger dieser Merkmale, und auch dann ist noch ergänzende chemische Untersuchung nötig. Der Schaden ist vor allem dann schwierig abzuschätzen, wenn Parasiten bzw. Reste ihrer Tätigkeit gefunden werden, nach den übrigen Umständen und der folgenden chemischen Untersuchung fraglos aber doch ein Raucheinfluß vorliegt. Die Untersuchung erfordert also ein gutes Maß an botanischen, phytopathologischen, land- und forstwirtschaftlichen Kenntnissen. Ein geschulter Blick und enge Verbundenheit mit den örtlichen Verhältnissen sind dabei die besten Hilfsmittel.

Zur chemischen Untersuchung werden Pflanzen, Boden und Luft herangezogen. Der Wert dieser drei Untersuchungswege ist heute sehr umstritten, zu Unrecht, denn man kann sie überhaupt nicht verallgemeinernd vergleichen. In den Anfängen der Rauchschadenkunde wurde nach dem Beispiel von *v. Schroeder und Reuß* (1883) der Nachweis hauptsächlich durch die chemische Pflanzenanalyse gestützt. Im Laufe der Jahre erkannte man jedoch, daß der natürliche Gehalt der Pflanzen an SO_4^{--} und auch Cl^- um mehr schwanken kann, als bei schädlichem Raucheinfluß aufgenommen wird; ferner, daß bei kurzer Einwirkung konzentrierter Gase oft nur wenig von den schädigenden Stoffen durch die rasch absterbenden Blätter gespeichert wird.

Nach *Witte* (1936, 214) soll „die Pflanzenaschenanalyse überhaupt aus den Sachverständigengutachten verschwinden, da sie absolut zweifelhaft in ihrer Beweiskraft und damit für die Beurteilung eines Rauchschadens völlig wertlos ist“.

Daß ein hoher SO_3 -Gehalt der geschädigten Pflanzen noch nicht die Einwirkung von SO_2 -Gasen beweist, ist zwar richtig, voll beweiskräftig dagegen ist der — auch qualitative — Nachweis aufgenommener SO_2 selbst. Dieser Nachweis ist verschiedentlich geglückt, in makrochemischen Untersuchungen von *Wieler* (1905, 5ff.) und von *Stoklasa* (1923, 148) und — empfindlicher und einfacher — mikrochemisch von *Bredemann und Radeloff* (1932, 185). Daß der Nachweis nicht in allen Fällen gelingt, liegt an der verschieden schnellen Oxydation der gespeicherten schwefligen Säure in den Blättern (vgl. *v. Schroeder u. Reuß*, 1883, 80; *Haselhoff*, 1932, 40). Aus diesem Grunde ist es nötig, daß — wie oben gefordert wurde — die Schäden so bald wie möglich gemeldet werden und daß die Gebietsstellen sofort eine SO_2 -Analyse vornehmen; auf mikrochemischem Wege ist diese Untersuchung am schnellsten an Ort und Stelle des Schadens möglich (*Bredemann u. Radeloff*, 1932, 186, Vorsicht bei anhaltendem SO_2 -Gehalt der Luft!). Der SO_2 -Nachweis unmittelbar in den Pflanzen ist keineswegs unmöglich; er darf weder bei akuten noch

bei chronischen Schäden unversucht bleiben!); positiver Ausfall beweist, daß schweflige Säure aus der Luft auf die Pflanzen eingewirkt hat.

Sind die Schäden aber doch schon älter geworden, bevor sie gemeldet wurden, so muß die Schwefelsäurebestimmung durchgeführt werden. *Witte* verwirft sie, weil sie höchstens einen hohen SO_3 -Gehalt der Pflanzen erweisen kann, niemals aber die Erhöhung dieses Gehalts durch die SO_2 -Gase aus der Luft, und fordert den absoluten Beweis der Aufnahme von SO_2 -Gasen und der darauf folgenden Schäden. Will man so weit gehen, so bleiben in der Praxis sehr viele eindeutige Rauchschadenfälle unbeglichen. Bei chronischen Schäden kann es vorkommen, daß an allen Schadensstellen ein erhöhter Schwefelsäurewert gefunden wird, während mit abnehmendem Schaden in geschützten Lagen auch der Gehalt an Schwefelsäure zurückgeht; bei solchem Befund stützt die Schwefelsäurebestimmung die übrigen Untersuchungsergebnisse wesentlich; die Einwirkung von SO_2 -Gasen bzw. H_2SO_4 -Dämpfen muß danach als wahrscheinlich angesehen werden. Der geltende Rechtsstand (ZPO. § 287) trägt denn auch der Schwierigkeit des Beweises Rechnung und verlangt nur die möglichst ausführliche Begründung der Ansprüche, nach der die Grundlage für die Annahme eines Schadens nicht fehlen darf (*Haselhoff, Bredemann, Haselhoff*, 1932, 437). In solchem Indizienbeweis kann die Schwefelsäureanalyse der Pflanzen unter bestimmten Voraussetzungen ein beachtenswertes Glied sein.

Gleichzeitige SO_3 -Untersuchung des Bodens ist erwünscht, aber von noch geringerer Beweiskraft als die der Pflanzen (ursprünglicher Mineralgehalt, Düngung, Rauchgase). Auch wird die Pflanzenanalyse dadurch nur wenig gestützt: auf sulfatreichem Boden können die Pflanzen viel SO_4^{--} aufnehmen, sie müssen es aber nicht. Im übrigen ist auch im Boden der unmittelbare Nachweis von SO_2 oft möglich (vgl. *Bredemann u. Radeloff*, 1932, 192).

Beweisender könnte Transport von Fangpflanzen (größere Topfpflanzen) aus rauchfreier Gegend in das Rauchgebiet sein. Leider ist die Methode umständlich und kostspielig. Überdies setzt sie eine Vorahnung zu erwartender Schäden voraus und kommt daher höchstens für chronische oder regelmäßig wiederkehrende akute Fälle in Betracht.

Als unmittelbarer Rauchschadennachweis hat dagegen wieder die spektroskopische Untersuchung auf Phäophytin (u. a. *Dörries*, 1932, 257; *Röben*, 1933, 194) zu gelten. Der Phäophytinnachweis zeigt die Einwirkung von Rauchsäuren allgemein, also auch H_2SO_4 , Cl_2 , HCl , HNO_2 und HNO_3 an; er ist auch an älteren Schäden möglich, versagt aber bei anhaltender Einwirkung sehr schwacher Konzentrationen. Die übrigen Möglichkeiten der Phäophytinbildung in Blättern, plötzliche Hitze- oder Kältewirkung, kommen für die Praxis nicht in Betracht und stören also nicht. Pflanzen mit saurem Zellsaft (*Rumex*, *Rheum* u. a.) sind für die Phäophytinextraktion ungeeignet.

Auf die chemische Luftuntersuchung wird heute von den Betroffenen und auch von den meisten Untersuchern oft wenig Wert gelegt. Und doch gibt die Luftanalyse den unmittelbaren Beweis, daß und in welcher vergleichswisen Menge Abgase das geschädigte Gebiet betroffen haben. Man bedient sich in der Regel der vergleichenden Methode nach *Ost* (1907, 1692), *Bamberger und Nußbaum* (1928, 22), *Gerlach* (1931, 315), *Liesegang* (1932, 174) oder *Wislicenus* (1933, 5). Die Apparate müssen an verschiedenen Stellen des Schadengebietes und seiner nächsten Umgebung aufgehängt und die Schwefelwerte

¹⁾ Nur Allium- und einige Cruciferenarten, die freie Sulfide (Allylsulfide) enthalten, sind für diesen SO_2 -Nachweis naturgemäß ungeeignet.

mit den örtlich beobachteten Witterungsdaten (Windrichtung, Windstöße, niedergefallener Nebel, Niederschläge usw.) und mit der Ausbreitung des Schadens verglichen werden. Das setzt also voraus, daß die Apparate schon vor Einfall der schädlichen Gase angebracht sind. Das ist nur in Gebieten mit chronischen oder öfter wiederkehrenden akuten Schäden zu erwarten. In allen einmaligen akuten Fällen nützt es naturgemäß gar nichts, post festum die Apparate auszuhängen. Aus diesem Grunde ist Wittes Standpunkt (1936, 214) durchaus irreführend. Nach ihm ist die „erste unbedingte Notwendigkeit für den Nachweis einer möglichen Beeinflussung der Pflanzen durch Rauchabgase oder Flugstaub die Untersuchung der Luft im Schadensgebiet“. Nur bei positivem Ausfall kann weiter untersucht werden; bei negativem Ausfall ist „jede Möglichkeit einer Schädigung durch Rauch oder Abgase absolut ausgeschlossen“. Wollte man hiernach verfahren, dann müßten viele akute Rauchschäden, bei denen die Luftuntersuchung zu spät kam, als unbeweisbar fallen gelassen werden, ein Vorgehen der Sachverständigen, das die Geschädigten mit Recht niemals verstehen würden. Gleichzeitige Untersuchung der Luft als unmittelbares Beweismittel eines Raucheinfalls ist bei jeder Rauchschadenerhebung anzustreben. Kann sie aus zwingenden Gründen nicht mehr erfolgen, so muß man versuchen, wie weit der Nachweis mit den übrigen unmittelbaren und mittelbaren Hilfsmitteln zu betreiben ist.

Die übrigen schädlichen Abgase nehmen unter den vorkommenden Schadensfällen zwar nur einen weit geringeren Anteil ein als die schweflige Säure, bewirken aber doch auch oft örtlich schwere Schäden. Für viele von ihnen sind die morphologischen oder anatomischen Merkmale recht charakteristisch (Näheres vgl. Haselhoff, Bredemann, Haselhoff, 1932). An dieser Stelle soll nur auf den Wert der chemischen bzw. physikalischen Untersuchung in diesen Fällen eingegangen werden.

Schäden durch Salzsäuredämpfe und Chlor sind schwer und unmittelbar gar nicht nachzuweisen. Cl-Ionen sind ebenso in jedem Pflanzenteil enthalten wie SO₄-Ionen. Für die chemische Untersuchung gilt also dasselbe wie für die SO₃-Bestimmung an älteren SO₂-Schäden; es kann nur an Hand zahlreicher Vergleichsanalysen versucht werden, ein Bild von der Aufnahme von HCl bzw. Cl₂ durch die Pflanzen im Rauchgebiet zu erhalten. Einfacher versucht man zunächst, die Einwirkung von Säuredämpfen allgemein auf spektroskopischem Wege nachzuweisen.

Für die Schäden durch Flußsäuredämpfe, nitrose Gase, Ammoniak und Teerdämpfe ist der Nachweis meistens viel leichter: die Pflanzen enthalten die schädigenden Stoffe von Natur aus nicht oder in sehr geringer, die Nachweisreaktion nicht störender Menge, und die Aufnahme kann an den Pflanzen unmittelbar festgestellt werden. Wir wenden uns auch damit entschieden gegen Witte (1936, 210).

Die Aufnahme von HF-Dämpfen ist leicht und sicher nachzuweisen durch mikrochemische Kristallfällung als Kieselfluor-natrium (Bredemann u. Radeloff, 1932, 198). Der natürliche Gehalt der Pflanzen an Fluor wird nach der angegebenen Analysenvorschrift durch diese Methode und meistens auch durch die noch empfindlichere Molybdat-Benzidin-Farbreaktion von Feigl und Krumholz nicht erfaßt. Beide Methoden haben sich in mehreren hundert praktischen und experimentellen Fällen sehr gut bewährt.

Nitrose Gase sind in gesunden Pflanzen gar nicht enthalten. Ihr Nachweis glückt an frischen Schäden nach der äußerst empfindlichen Grieff-Reaktion: Rosafärbung mit Sulfanilsäure und α -Naphthylamin. Wenige Tage nach einem nicht zu schwachen Raucheinfall pflegt die Reaktion noch einzutreten. Im übrigen allgemeiner spektroskopischer Rauchsäurenachweis.

Für Ammoniak gilt das gleiche wie für Flußsäure: der geringe natürliche Gehalt stört den Nachweis nicht. Wir verwenden die Fällung in der Mikrogaskammer ausgetriebenen Ammoniaks

als Ammoniumplatinchlorid (Bredemann u. Radeloff, 1932, 462; Garber, 1935, 280). Auch dieser Nachweis ist eindeutig und tritt leicht und sicher ein.

Aufnahme von Teer durch die Pflanzen wird am besten nach Dvorák (1930, 505) unter der Analysenquarzlampe festgestellt. Haften den Pflanzen Teerverbindungen an, so fluoresziert eine Benzolausschüttung leuchtend lila. Vergleichsproben geben höchstens die schwache, rötliche Chlorophyllfluoreszenz. Die Methode hat sich in der Praxis in vielen Fällen bei uns bestens bewährt.

Es ist selbstverständlich, daß bei allen genannten Nachweisverfahren direkt nur die Aufnahme dieser Stoffe durch die Pflanzen festgestellt wird. Wie die Stoffe in die Pflanzen gelangt sind, ob durch Rauchgase oder durch Spritzen (NaF!) oder durch irgendeinen Zufall oder dgl., das zu entscheiden ist immer Sache der örtlichen Begutachtung und dürfte i. allg. nicht schwer sein. Hier sei nur darauf hingewiesen, daß Laboratoriumsuntersuchung auch nach der einfachsten und eindeutigen Methode niemals allein für eine Rauchschadenerhebung ausreicht.

Zusammenfassung.

Mit den Rauchschadenerhebungen sollten dezentralisierte Gebietsstellen betraut werden. Hierzu sind ausschließlich die bestehenden Hauptstellen für Pflanzenschutz (Pflanzenschutzämter) als gegeben anzusehen. Sie sind mit den örtlichen Verhältnissen bestens vertraut und leicht erreichbar. Die erste Meldung des Schadens muß an diese Stellen ohne Zeitverlust erfolgen. Ortsbesichtigung, Probenahme und sorgfältige Untersuchung werden dann unverzüglich vorgenommen. Die Hauptstellen sollten zur ersten Ortsbesichtigung und zur Bearbeitung der weiteren technischen Fragen jedesmal die Gewerbeaufsichtsämter mit heranziehen.

Für die zweckmäßig zweimal vorzunehmende Ortsbesichtigung und die Probenahme werden die wichtigsten Richtlinien gegeben.

Für Rauchschadennachweis ist enge Zusammenfassung von botanischer und chemischer Untersuchung erforderlich. Für sich allein sind weder die botanischen noch viele chemische Befunde beweiskräftig, wohl aber, wenn beide sich ergänzen und bestätigen. Wir besitzen für viele Rauchgase sehr eindeutigen chemischen bzw. mikrochemischen und physikalischen Nachweis. Aber auch auf weniger untrügliche Nachweisverfahren sollte man nicht verzichten, nur muß man sich über die Grenzen ihrer Beweiskraft im klaren sein.

Schrifttum.

- Bamberger, M., u. Nußbaum, J., „Luftuntersuchungen zur Feststellung von Rauchschäden“, diese Ztschr. **41**, 22 [1928].
 Bredemann, G., Untersuchung und Begutachtung von Rauchschäden, 50. Jahresber. des Hamburgischen Instituts für angewandte Botanik 1933, S. 116–122.
 —, Schädigung der Pflanzen durch Rauch und Abgase, Mitt. Landwirtschaft **50**, 464 [1935].
 — u. Radeloff, H., Rauchschäden durch schweflige Säure Abgase und ihre Erkennung, Phytopathol. Z. **5**, 179 [1932].
 — —, Zur Diagnose von Fluor-Rauchschäden, ebenda **5**, 195 [1932].
 — —, Über Schädigung von Pflanzen durch Ammoniakgase und ihren Nachweis, Z. Pflanzenkrankh. (Pflanzenpathol.) Pflanzenschutz **42**, 457 [1932].
 Dörries, W., Über die Brauchbarkeit der spektroskopischen Phäophytinprobe in der Rauchschaden-Diagnostik, ebenda **42**, 257 [1932].
 Dvorák, K., Eine chemische Methode zur Identifizierung der Asphalt- u. Teerbeschädigung der Pflanzen, ebenda **40**, 505 [1930].
 Garber, K., Über die Physiologie der Einwirkung von Ammoniakgasen auf die Pflanze, Diss. Hamburg 1935.

- Gerlach, Walddrauschäden. Erfolgreiche Bewertungen und Begutachtungen mit Hilfe selbstkonstruierter Apparate, Forstarchiv 7, 315 [1931].
- Griep, P., Bemerkungen zu der Abhandlung von Weselsky u. Benedikt, „Über einige Azoverbindungen“, Ber. dtsh. chem. Ges. 12, 426 [1879].
- Haselhoff, E.: Grundzüge der Rauchschenkunde, Berlin 1932.
- , Bredemann, G., u. Haselhoff, W.: Entstehung, Erkennung und Beurteilung von Rauchsäden, Berlin 1932.
- Köck, G., Über einige bei forstlichen Rauchsädenerhebungen häufig begangene Fehler und ihre Vermeidung, Z. Pflanzenkrankh. (Pflanzenpathol.) Pflanzenschutz 44, 81 [1934].
- , Über einige bei Rauchsädenerhebungen an landwirtschaftlichen Kulturpflanzen häufig begangene Fehler und ihre Vermeidung, Landwirtsch. Jb. 79, 197 [1934].
- Liesegang, W., Über den Nachweis von Verunreinigungen durch Industrieabgase in der freien atmosphärischen Luft, Kl. Mitt. Ver. Wasser-, Boden-, Lufthyg. 8, 174 [1932].
- Ost, H., „Der Kampf gegen schädliche Industriegase“, diese Ztschr. 20, 1689 [1907].
- Röben, M., Über die Phäophytinbildung in Blattorganen nach Hitze- u. Kälte Wirkung, Kl. Mitt. Ver. Wasser-, Boden-, Lufthyg. 9, 194 [1933].
- v. Schroeder, J., u. Reuß, C.: Die Beschädigung der Vegetation durch Rauch und die Oberharzer Hüttenrauchsäden, Berlin 1883.
- Stoklasa, J.: Die Beschädigungen der Vegetation durch Rauchgase u. Fabrikexhalationen, Berlin-Wien 1923.
- Wieler, A.: Untersuchungen über die Einwirkung schwefliger Säure auf die Pflanzen, Berlin 1905.
- Wislicenus, H., „Grundsätzliches zur technischen Abgas- u. Rauchsädenfrage u. zu den Aussichten auf ihre Lösung“, diese Ztschr. 46, 104 [1933].
- Witte, Zur Rauchsädenfrage, Braunkohle 35, 209 [1936].
- , Rauchsäden u. chemische Industrie, Chemiker-Ztg. 60, 881 [1936]. [A. 46.]

Analytisch-technische Untersuchungen

Über die quantitative Makro- und Mikrobestimmung von Schwefel in organischen Verbindungen¹⁾

Von Dozent Dr. ALFONS SCHÖBERL

Experimentell mitbearbeitet von Dr. R. Jarczyński und P. Rambacher

Aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg

Eingeg. 24. Februar 1937

Eine vor allem in Kreisen der Biochemiker viel geübte und in manchen Fällen nicht zu umgehende Methode, die in der Veraschung der Substanzen in wässriger Lösung durch sehr energische Oxydationsmittel besteht, erzielt gelegentlich bei gewissen Stoffklassen nur sehr schwierig eine völlige Durchoxydation und somit unregelmäßige Ergebnisse²⁾. Außerdem sind in der letzten Zeit bei solchen Aufschlüssen in saurer Lösung Verluste vermutlich durch flüchtige Schwefelverbindungen beobachtet worden. So bekamen H. Waelsch und G. Klepetar³⁾ bei Mikroveraschungen nach Benedict-Denis mit einem Gemisch aus Kupfernitrat, Ammoniumnitrat und Natriumchlorid zu niedrige Werte, und auch E. P. Painter und K. W. Franke⁴⁾ berichten über ähnliche schlechte Ergebnisse.

Nach Waelsch und Klepetar läßt sich nun leicht Abhilfe schaffen, wenn die Veraschung nach Benedict-Denis in alkalischem Milieu vorgenommen wird. Bei solchen Bestimmungen an Disulfiden und Sulfhydrylverbindungen, die heute im Zusammenhang mit Fragen des Schwefelstoffwechsels besonders eingehend bearbeitet werden, läßt sich auf Grund des Verhaltens von Disulfiden gegenüber Alkali ohne weiteres einsehen, warum die Oxydation in alkalischer Lösung zu günstigen Ergebnissen führt. Denn Alkali bricht in einem Primärvorgang aus dem Disulfidmolekül Schwefelwasserstoff heraus⁵⁾, so daß also in diesen Fällen die Schwefelsäurebildung auf die Oxydation des entstandenen Alkalisulfides

hinausläuft. In saurer Lösung dagegen wird die Oxydation über die Sulfonsäurestufe verlaufen müssen. Von diesen Sulfosäuren (z. B. Taurin) weiß man aber schon lange, daß sie auch von starken Oxydationsmitteln mitunter nur schwierig angegriffen werden. Dies trifft übrigens bei der nassen Veraschung für viele schwefelhaltige Substanzen zu, in denen der Schwefel direkt noch mit Sauerstoff verknüpft ist.

Wie wesentlich eine vorherige alkalische Spaltung die völlige Durchoxydation eines Disulfides beeinflussen kann, läßt sich leicht durch Schwefelbestimmungen mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung in Anlehnung an die Arbeitsweise von C. Lefèvre und M. Rangier⁶⁾ zeigen⁶⁾. Wenn das Oxydationsmittel bei einer nicht übermäßig hohen Alkalikonzentration (als Beispiel wählten wir Dithiodiglykolsäure) von Anfang an im Überschuß vorhanden ist, erzielt man nicht im entferntesten eine völlige Durchoxydation. Läßt man aber in die heiße alkalische Disulfidlösung langsam Permanganatlösung eintropfen, so geht die Schwefelsäureausbeute um ein Mehrfaches in die Höhe. Nur im zweiten Fall sind die Voraussetzungen für eine hydrolytische Aufspaltung der Disulfidbindung als Primärvorgang gegeben, während im ersten Fall die Oxydation des im Molekülverband verbleibenden Schwefels zur Sulfonsäure begünstigt sein dürfte. Folgende Versuche zeigen dies⁷⁾:

Tabelle 1.

Versuchs-Nr.	Einwäge in g	BaSO ₄ in g	% vom Gesamt-schwefel gef.
1	0,2655	0,1783	34,8
2	0,2682	0,1831	26,5
3	0,2350	0,4764	79,2
4	0,2457	0,5170	82,1

Man löste Dithiodiglykolsäure in 50 cm³ Wasser und setzte 20 cm³ n-NaOH zu. In den Versuchen 1 und 2 ließ man nun 1/2 h

⁶⁾ Diese Oxydationsmethode lieferte auch R. N. Pollock und A. M. Partansky (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 6, 330 [1934]) günstige Ergebnisse. Ihrer allgemeinen Anwendbarkeit steht die lange Dauer solcher Veraschungen entgegen.

⁷⁾ Sie sind von cand. chem. Th. Hornung durchgeführt.

¹⁾ Eine ausführliche Literaturzusammenstellung gaben jüngst Ming-Chien Chiang u. Chao-Lun Tseng, Sci. Rep. Nat. Univ. Peking I, 19 [1936]; Chem. Ztrbl. 1936, II, 345.

²⁾ Vgl. C. Lefèvre, M. Rangier, J. Pharmac. Chim. 21, 151 [1935]; Chem. Ztrbl. 1935, II, 561.

³⁾ Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 211, 47 [1932].

⁴⁾ J. biol. Chemistry 114, 235 [1936].

⁵⁾ Vgl. A. Schöberl, H. Eck, Liebigs Ann. Chem. 522, 97 [1936]. Die neben H₂S dabei entstehende SH-Verbindung wird von dem vorhandenen Oxydationsmittel sofort wiederum zum Disulfid oxydiert. Dies wiederholt sich dann so lange, bis der Gesamtschwefel als H₂S abgespalten ist.