

## Reinhaltung der Luft

Die VDI-Kommission Reinhaltung der Luft hatte zu dieser Tagung vom 21. bis 23. September 1960 nach Wiesbaden eingeladen.

Aus den Vorträgen:

R. GUDERIAN, Essen: *Ergebnisse aus dem Freilandversuch Biersdorf/Sieg zur Ermittlung von Schwefeldioxyd-Wirkungen auf die Vegetation.*

Zur Ermittlung von Richtwerten (Toleranzgrenzen) als Grundlage für die Bemessung des Auswurfes von Schwefeldioxyd und der Beurteilung seiner Wirkung auf die Vegetation ist 1957/58 in der Umgebung der Grube Füsseberg (Biersdorf/Sieg) ein Freilandversuch begonnen worden. Auf sechs Versuchsstationen mit vergleichbaren Naturbedingungen, jedoch differenzierten Immissionen konnten Beziehungen zwischen dem  $\text{SO}_2$ -Gehalt der Luft und der Wirkung auf land- und forstwirtschaftliche Kulturen aufgedeckt werden:

Bei Zugrundelegung von Zuwachs- und Ertragsfeststellungen sowie der verschiedenartigen Untersuchungsergebnisse über wertbestimmende Eigenschaften lassen sich die Kulturen bestimmten Stationen und damit definierten Immissionen zuordnen. Das Verhältnis einzelner Kulturen in ihrer Empfindlichkeit gegenüber  $\text{SO}_2$  ändert sich mit der Immissionshöhe. Folglich sind auch die Resistenzreihen immissionsabhängig. Der Eisen- und Kieselsäure-Gehalt in Blättern einjähriger Kulturen und Obstgewächse zeigte eine starke Immissionsabhängigkeit. Durch  $\text{SO}_2$ -Einwirkung geschwächter Winterroggen und Winterweizen wiesen einen erhöhten Auswinterungsgrad auf. Apfel und Sauerkirsche zeigten einen mit der Immission ansteigenden Blütenbesatz. Der  $\text{SO}_2$ -Gehalt der Luft übte auf Eichenmehltau, Stachelbeermehltau, Kräuselkrankheit des Pfirsichs und Wurzeltötter (*Rhizoctonia solani* K.) einen fungiziden Effekt aus, jedoch nur unter jenen Immissionen, die auch Schädigungen an den Wirtspflanzen zur Folge hatten.

RICHARD ZAHN, Frankfurt/Main-Höchst: *Ergebnisse aus Begasungsversuchen.*

Seit 3 Jahren werden im Rahmen des Forschungsprogrammes der Farbwerke Hoechst Untersuchungen über die Wirkung definierter  $\text{SO}_2$ -Mengen auf die Vegetation angestellt. Die Pflanzen wachsen in natürlichem Ackerboden und werden zur Begasung von Gewächshäusern mit 2,5 m<sup>2</sup> Grundfläche überdeckt. Wesentliches Ziel der Versuche war die Ermittlung von Toleranzgrenzen. Die Konzentration, die bei langfristiger Einwirkung weder Blattschäden noch Wachstums- oder Ernteminderungen hervorruft, liegt für den Großteil der landwirtschaftlichen und gärtnerischen Nutzpflanzen zwischen 0,15 und 0,4 ppm. Bei befristeten Immissionen ergeben sich unter der Voraussetzung logarithmischen Zeitmaßstabes etwa geradlinige Reizschwellenkurven für Konzentration und Einwirkungszeit. Gasmengen unterhalb der durch die Koordinaten 0,7 ppm/l h und 0,2 ppm/100 h verlaufenden Kurve sind unschädlich; oberhalb der Begrenzungslinie 2,4 ppm/l h und 0,8 ppm/100 h muß mit Schäden gerechnet werden. Innerhalb dieses Streubereiches sind die Wertepaare für die verschiedenen Entwicklungszustände und Wachstumsbedingungen der meisten Pflanzenarten zu finden. Da sich aber u. U. die Reizschwellenkurven überschneiden, d. h. zwei Pflanzenarten in verschiedenen Konzentrationsbereichen gegensätzlich reagieren können, haben Resistenzreihen keine generelle Gültigkeit. Es wurden drei Empfindlichkeitsgruppen vorgeschlagen.

Zwischen kontinuierlicher und intermittierender Begasung ist in der Regel streng zu unterscheiden, weil einwirkungsfreie Zeiten echte Erholungsphasen für die Pflanzen sind. Bei vorgegebener Gasmenge nimmt die Schädigung sowohl mit zunehmenden Zwischenpausen als auch mit einer Erhöhung der Impulsfrequenz ab. Verlängerungen der bei kontinuierlicher Einwirkung erforderlichen Reizschwellenzeit um das 5 bis 7-fache sind durchaus möglich. Andererseits kann die Wirkung von Konzentrationsspitzen durch untereschwellige Immissionen verstärkt werden.

H. van HAUT, Essen-Bredene: *Die Analyse der Schwefeldioxyd-Wirkung auf Pflanzen im Laboratoriumsversuch.*

Die Frage nach den noch unschädlichen  $\text{SO}_2$ -Immissionen ist nicht einfach zu beantworten, weil die Reaktion der Pflanzen nicht nur von der Konzentration und der Einwirkungsdauer des Gases abhängt, sondern auch von ihrem Resistenzgrad, der sich wiederum schon bei der Einzelpflanze im Verlaufe des Wachstums und unter dem Einfluß der Umweltfaktoren erheblich ändern kann. An Hand

von Begasungsexperimenten in der Klimakammer konnte die Bedeutung einzelner Einflußgrößen für die  $\text{SO}_2$ -Wirkung erfaßt werden.

1. Konzentration und Einwirkungsdauer. Der Schaden entspricht nicht dem Reizmengengesetz; vielmehr steigt auch bei konstanten Produkten aus c und t der Schadumfang noch progressiv mit der Konzentration an. Hieraus ergibt sich die Notwendigkeit, Konzentrationsspitzen besonders zu beachten, weil sie u. U. auch bei kurzfristiger Einwirkung die Pflanzen schädigen. Kurz aufeinanderfolgende Immissionsspitzen führen zu einer verstärkten Schädigung. Die Wirkung nimmt aber mit der Länge der begasungsfreien Erholungspausen erheblich ab. Auch während der Nacht auftretende Konzentrationsspitzen sind zu berücksichtigen, weil sie in Verbindung mit einer Tagesbegasung selbst dann stärkere Schädigungen auslösen können, wenn die Nachteinwirkung keine sichtbaren Folgen verursachte.

2. Resistenzgrad. Bei der Herleitung der Toleranzgrenzen muß bekannt sein, wie die einzelnen Entwicklungsstadien einer Kultur auf ein bestimmtes  $\text{SO}_2$ -Angebot reagieren und inwieweit ihre Schädigung den Nutzungswert der Kultur vermindert. Bei verschiedenen Kulturen (z. B. Getreide, Buschbohnen) setzen durch gesteigerte Blattempfindlichkeit gekennzeichnete kritische Entwicklungsperioden kurz vor der Blüte ein und dauern noch während der Samen- und Fruchtbildung an. Bei Rübenpflanzen wirkt das  $\text{SO}_2$  im allgemeinen während der frühen Rübenbildung am schädlichsten. Die  $\text{SO}_2$ -Resistenz von Laub- und Nadelbäumen ändert sich erheblich mit dem Blattalter. Die unterschiedliche Empfindlichkeit der einzelnen Blattstadien korreliert — wie für Ahorn nachgewiesen wurde — mit entspr. Unterschieden in der Assimilationsintensität. Die empfindlichen Entwicklungsstadien dienen im Freilandversuch zur Herleitung der Toleranzgrenzen, indem ihnen die noch unschädlichen  $\text{SO}_2$ -Angebote unter Berücksichtigung der Umweltfaktoren zugeordnet werden.

3. Umweltfaktoren. Gut mit Nährstoffen (besonders mit Stickstoff) versorgte Pflanzen sind resistenter als weniger gut gedüngte. Allerdings kann die Anfälligkeit gegenüber  $\text{SO}_2$  nach der N-Düngung vorübergehend erhöht sein.

H. STRATMANN, Essen-Bredene: *Die Anwendung der Luftanalyse zur Beurteilung von Schwefeldioxyd-Einwirkungen auf die Vegetation.*

Die Maßnahmen zur Reinhaltung der Luft werden von der Einhaltung der „Maximalen Immissions-Konzentrationen“ (MIK-Werte) abhängig gemacht. Abzuleiten sind die MIK-Werte von sog. Toleranzgrenzen, die aus der Beziehung zwischen Immission und Schädigung aufzustellen sind. Bei den Schwefeldioxyd-Wirkungen auf die Vegetation wurde gezeigt, wie sich die Toleranzgrenzen aus der Reizschwellenfunktion ergeben. Sie sind nicht identisch mit den MIK-Werten, die erst durch eine Zusatzdefinition daraus abzuleiten sind. Maßgebend für die Zusatzdefinitionen sind vor allem die ständig wechselnden Immissionskonstellationen. Sie müssen berücksichtigt werden, wenn eine Überwachung der MIK-Werte mit Hilfe der Luftanalyse möglich sein soll.

Aus statistischen Untersuchungen über die Konzentrationschwankungen des Schwefeldioxyds in der Atmosphäre (ausgehend von 140 000 Einzelmessungen) ergab sich, daß die MIK-Werte als Mittelwerte für bestimmte Meßzeitintervalle zu definieren sind. Bei längeren Meßzeitintervallen vergrößert sich der Anteil beaufschlagungsfreier Zeiten (sog. Null-Zeiten), wodurch sich der Mittelwert verringert. Mittlere Immissions-Konzentrationen, die aus 10-Minuten-Intervallen gebildet wurden, liegen etwa doppelt so hoch wie die aus 60-Minuten-Intervallen. Hieraus ergibt sich, daß der festzulegende MIK-Wert mit dem Meßzeitintervall zu variieren ist. Damit konnte auch die Berechtigung der allgemein als zu niedrig angesehenen russischen MIK-Werte erklärt werden, da sie als 24-stündige Mittelwerte definiert sind. Auch die Spitzenkonzentrationen werden auf diese Weise begrenzt, da sich herausstellte, daß zwischen Spitzenkonzentration, Höhe des Mittelwertes und Länge des Meßzeitintervalls eindeutige Relationen bestehen. So können bei Meßzeitintervallen von 30 min und bei einer noch zulässigen mittleren Konzentration von 0,5 mg  $\text{SO}_2/\text{m}^3$  (MIK-Wert) die auftretenden Maximalkonzentrationen das 3-fache betragen. Bei Meßzeitintervallen von 60 min sind für die gleichen mittleren Konzentrationen bereits Spitzenkonzentrationen mit dem 4-fachen Betrag zu erwarten. Die unabhängig von den tatsächlichen Verhältnissen in der Atmosphäre willkürlich festgelegten Quotienten zwischen Konzentrationsspitzen und Mittelwerten sind deshalb illusorisch, da nur einer der beiden Werte jeweils angewandt werden kann.

H. PETRI, Berlin-Dahlem: Wirkungen von Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff.

H<sub>2</sub>S wirkt als Zell- und Enzymgift. Wolynskij konnte eine klare Abhängigkeit der Sättigung des Blutes mit Sauerstoff von der H<sub>2</sub>S-Konzentration in der Atemluft nachweisen. CS<sub>2</sub> besitzt eine starke Affinität zu lipidreichen Geweben, wie z. B. den Ganglienzellen des Zentralnervensystems. Im Körper kommt es u. a. durch CS<sub>2</sub> infolge Hemmung des Stoffwechsels der Lipide zur Vermehrung der Lipoproteide (β-Globuline) und durch Reaktion mit Proteinen bzw. Aminosäuren zur Bildung von Dithiocarbaminsäuren in Blut, Leber und Fettgewebe. Als klinisches Syndrom zeigen sich infolge des Einflusses von CS<sub>2</sub> auf die Blutgefäße Veränderungen im Arterienruck der Retina des Auges bzw. arteriosklerotische Veränderungen im Gehirn, Niere usw. oder Auswirkungen am Herzmuskel.

## Rundschau

Schwermetallkomplexe sekundärer Phosphine stellten K. Issleib, G. Döll und E. Wenschuh dar. Wasserfreies Nickelbromid gibt mit Diäthylphosphin rotes Dibromotetrakis-(diäthylphosphin)-nickel(II), [(R<sub>2</sub>PH)<sub>4</sub>NiBr<sub>2</sub>] (R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), (Bindungsfunktion 3d<sup>2</sup>4s4p<sup>3</sup>), μ = 7,88 Debye (cis-Stellung der Bromatome). Dicyclohexylphosphin liefert mit Nickelbromid Dibromobis-(cyclohexylphosphin)-nickel(II), [(R<sub>2</sub>PH)<sub>2</sub>NiBr<sub>2</sub>] (R = C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>), diamagnetisch, μ = 0 Debye (eben und trans-konfiguriert). Diphenylphosphin und Nickelbromid geben gelbes Bis-(diphenylphosphido)-bis-(diphenylphosphin)-nickel(II), [(R<sub>2</sub>P)<sub>2</sub>Ni(PHR<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), diamagnetisch. CoBr<sub>2</sub> reagierte mit Diäthyl- und Dicyclohexylphosphin wie NiBr<sub>2</sub>. Mit Diphenylphosphin entstand zunächst [(R<sub>2</sub>PH)<sub>3</sub>CoBr<sub>2</sub>] (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), braun, magn. Mom. = 2,01 BM (trigonal-bipyramidal). Weiteres Erhitzen der Mutterlauge lieferte grünes, mit dem braunen Komplex isomeres [(R<sub>2</sub>PH)<sub>3</sub>CoBr]Br (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), magn. Mom. = 3,37 BM (tetraedisch). Schließlich ließ sich der diamagnetische, gelbe, zweikernige Komplex [(R<sub>2</sub>PH)<sub>4</sub>CoBr]<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) isolieren. Ferner wurden Phosphin-Komplexe des Pd<sup>2+</sup>, Cu<sup>+</sup>, Fe<sup>2+</sup> und Cr<sup>3+</sup> dargestellt. (Z. anorg. allg. Chem. 305, 1, 15 [1960]). —Ko. (Rd 459)

Eine Elutionsfraktionierung von ataktischem und isotaktischem Polypropylen arbeitete S. Shyluk aus. Das isotaktische Polymere wird aus einer Lösung in p-Xylol durch langsames Abkühlen von 126 °C auf Zimmertemperatur auf einer mit Sand gefüllten Säule niedergeschlagen. Der ataktische Anteil ist bei Zimmertemperatur löslich und wird ebenso wie das Lösungsmittel entfernt. Danach wird die Säule auf 156 °C aufgeheizt und durch Eluieren von unten nach oben mit Mischungen aus hochsiedenden Kohlenwasserstofffraktionen als Löser und 10 % Äthylenglykol in 2-Butoxyäthanol als Nichtlöser eluiert. Das Lösevermögen der Elutionsmischung wird periodisch erhöht, um so das Polymere zu fraktionieren. Die Rückgewinnung ist gewöhnlich quantitativ und eine gute Reproduzierbarkeit konnte bewiesen werden. Bei sorgfältiger Arbeit ist es möglich, die Zersetzung von Polymeren während der Fraktionierung im allgemeinen auf weniger als 5 % zu vermindern. Molekulargewichtsverteilungskurven von 3 Proben ließen erkennen, daß eine gute Selektivität gewährleistet ist durch die Tatsache, daß das Verhältnis des Molekulargewichtes der höchsten zu dem der niedrigsten Fraktion gewöhnlich zwischen 50 und 200 zu 1 liegt. Atnktisches Polypropylen kann entsprechend fraktioniert werden. (138. Meeting Amer. chem. Soc., New York 1960, 11 T). —Do. (Rd 466)

Harnstoff- und Thioharnstoff-Komplexe mit sehr hochmolekularem Poly(äthylenoxyd) untersuchten F. E. Bailey jr. und H. G. France. Sowohl Harnstoff als Thioharnstoff bilden kristalline Komplexe mit Polyäthylenoxyd vom Molekulargewicht größer als 400000. Die Komplexe werden durch Mischen des Harnstoffs oder Thioharnstoffs mit hochmolekularem Polyäthylenoxyd auf einer heißen Walzmaschine und durch Ausfällen aus Benzollösung hergestellt. Die interessanteste Methode der Komplexbildung ist zu beobachten beim Suspendieren von sehr fein zerteiltem Harnstoff oder Thioharnstoff in einer Lösung von Polyäthylenoxyd in Benzol. Der Komplex bildet sich quantitativ und fällt das gesamte Polymere aus der Lösung aus. Die Geschwindigkeit der Komplexbildung ist bei letzterer Art beim Thioharnstoff höher als beim Harnstoff. Der Komplex bildet sich in einem Verhältnis von 2 Mol Harnstoff auf 1 Mol Äthylenoxyd-Monomereinheit. Der Schmelzpunkt des Harnstoffkomplexes liegt bei 143 °C. Beide Komplexe sind wasserlöslich. (138. Meeting Amer. chem. Soc., New York 1960, 15 T). —Do. (Rd 467)

Für H<sub>2</sub>S sind als zulässige MIK-Werte für den Menschen bei dauernder Einwirkung (MIK<sub>D</sub>) 0,1 cm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> ≈ 0,15 mg/m<sup>3</sup> und als Kurzzeitwert (MIK<sub>K</sub>) 3-mal täglich 0,2 cm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> ≈ 0,3 mg/m<sup>3</sup> (innerhalb 24 h)

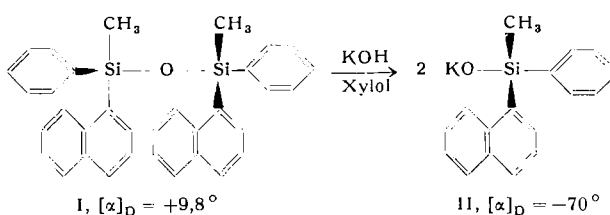
jeweils als Halbstunden-Mittelwerte, von der Arbeitsgruppe des Vortr. eingesetzt worden.

Die noch anzustellenden MIK-Werte für CS<sub>2</sub> werden sich in etwa ähnlicher Größenordnung bewegen müssen.

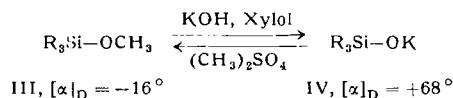
Für Tiere liegen die Verhältnisse ähnlich wie beim Menschen, Pflanzen werden bei den für den Menschen festzusetzenden MIK-Werten im allgemeinen nicht geschädigt.

Gemische von H<sub>2</sub>S und CS<sub>2</sub> mit Kohlenmonoxyd und Reizgasen bzw. bestimmten Kohlenwasserstoffen verhalten sich toxiologisch anders als die einzelnen Stoffe. [VB 386]

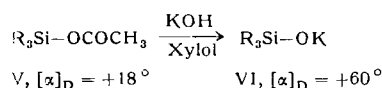
Die Stereochemie bei Reaktionen der Si—O-Bindung untersuchten L. H. Sommer und C. L. Frye. Die Bildung optisch reinen Kaliumsilanolates (II) aus dem optisch aktiven Disiloxan (I) zeigt, daß die Reaktion unter Retention verläuft, ein stereochemisch ungewöhnlicher Fall.



Retention findet auch bei der Umsetzung (III) → (IV) statt, denn aus IV erhält man III mit Dimethylsulfat zurück, wobei das asymmetrische Zentrum an der Reaktion nicht beteiligt ist (Substituenten R wie oben):

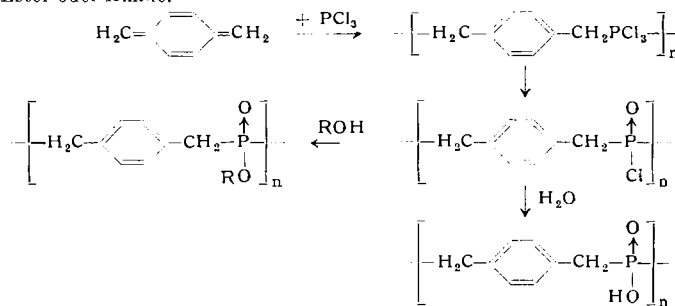


Dagegen verläuft die Reaktion



überwiegend unter Inversion, denn mit Acetylchlorid bildet sich aus VI ohne Beteiligung des Asymmetriezentrums linksdrehendes V. Verwendet man als Lösungsmittel einen polaren Stoff (z. B. Methanol) statt Xylol, so wird auch III unter Inversion in das Kaliumsilanolat umgewandelt. (J. Amer. chem. Soc. 82, 3796 [1960]). —Hg. (Rd 419)

Die Copolymerisation von p-Xylylen mit Phosphortrichlorid und verwandten Verbindungen bearbeiteten L. A. Errede und W. R. Pearson. Phosphortrichlorid und p-Xylylen copolymerisieren zu einem hochmolekularen Poly(p-xylylen-phosphinetrichlorid). Das polymere Salz ist leicht in Poly(p-xylylen-phosphinetrichlorid) umzuwandeln, welches mit wäßrigen Basen zur freien Säure hydrolysiert werden kann. Ebenso einfach ist auch die Umwandlung in die Ester oder Amide.



Auch mit PBr<sub>3</sub>, PJ<sub>3</sub>, (C≡C)-PCl<sub>2</sub> und (C≡C)<sub>2</sub> PCl können Copolymere des p-Xylylens hergestellt werden. Telomere Produkte erhält man mit PCl<sub>3</sub> aber nicht mit POCl<sub>3</sub>. (138. Meeting Amer. chem. Soc., New York 1960, 22 T). —Do. (Rd 468)