Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Bd., S. 205—212

Aufsatzteil

15. Oktober 1918

Versuche über die Ursache der giftigen Wirkung des Leuchtgases auf Pflanzen¹⁾.

Von Prof. Dr. C. WEHMER.

(Mit 6 Abbildungen.)

(Eingeg. 3./8. 1918.)

Welchen besonderen Bestandteilen das Leuchtgas seine Giftwirkung auf Pflanzen verdankt, ist bislang unbekannt, die Ansichten gehen darüber auseinander, sicher festgestellt ist noch wenig²⁾. Meine Experimente sind inzwischen zu einem gewissen Abschluß gediehen, in kurzen Zügen sollen Versuche und Resultate hier wiedergegeben werden³⁾.

Die Einwirkung des Gases wurde auf grüne Organe (Blätter), Wurzel und Samen studiert. Hauptversuchspflanzen waren von krautigen Gewächsen die dafür besonders geeignete Gartenkresse, (*Lepidium sativum*), von Holzpflanzen junge Bäumchen und Zweige verschiedener Laub- und Nadelholzarten, zu den Versuchen über den Einfluß auf die Samenkeimung sind in erster Linie wieder Kressesamen benutzt worden; zur Orientierung wurde nebenbei die Wirkung auf einige Mikroorganismen (Pilze, Bakterien) studiert. Ausführlich habe ich über die verschiedenen Experimente und Art der Versuchsanstellung schon an anderer Stelle (l. c.) berichtet.

In reiner Leuchtgasatmosphäre starben grüne Pflanzen (Kresse, Bohne, beblätterte Zweige von Linde, Ulme, Weide) alsbald regelmäßig ab, nicht dagegen chlorophyllose Mikroorganismen. Soweit diese streng aerob sind, stellten sie — mit einzelnen Ausnahmen — lediglich temporär ihre Entwicklung ein (verschiedene Schimmelpilze, *Aspergillus*, *Penicillium*), wuchsen aber nach Verdrängen des Gases durch Luft normal weiter, fakultativ anaerobe (Hefe, gewisse *Mucor*- und Bakterienarten) dagegen wurden überhaupt nicht gestört, Wachstum und Gärung gingen auch in reiner Gasatmosphäre weiter.

Das schnelle Absterben der Kresspflanzen in Gasluft binnen 2—3 Tagen ist nun nicht etwa die Folge bloßen Sauerstoffmangels, denn in reiner Wasserstoffatmosphäre blieben die Pflänzchen doppelt so lange am Leben; ebenso schnell wie Leuchtgas wirkten auch 100%iges Kohlenoxyd oder Kohlensäure. Immerhin mag dabei ja der Mangel an Sauerstoff als nachteilig mit in Frage kommen. Dementsprechend schwächte sich die Wirkung in einem Gas-Luft-Gemisch schon sichtbar ab, bei 50% Leuchtgas blieben die Pflanzen etwa 3 mal so lange am Leben, ihr schließliches Absterben zeigt aber, daß giftige Bestandteile mitspielen müssen. Bei weiterer Verdünnung (5—20% Leuchtgas) lebten die Pflanzen dagegen, ohne Schädigung zu zeigen, noch nach 20 Tagen, dieser Gasgehalt der Atmosphäre wurde also ertragen.

Es wurde dann versucht, den Träger der Schädigung in der Weise zu ermitteln, daß das Verhalten der Kresspflanzen in einer Luftatmosphäre verfolgt wurde, der einzelne der verdächtigen Gasbestandteile in wechselnden Dosen zugesetzt waren (Äthylen, Acetylen, Kohlenoxyd, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff). Als ganz harmlos erwiesen sich dabei Äthylen (bis 12%), Acetylen (1—5%), Kohlenoxyd (5—20%). Von starker Wirkung dagegen waren Dämpfe von Schwefelkohlenstoff (bei 1,8 Vol.-%), Benzol (1,4 Vol.-%), ebenso Toluol, besonders aber Schwefelwasserstoff (0,1 bis 0,5 %), die in diesen Konzentrationen ungefähr die Wirkungsintensität unverdünnten Leuchtgases hatten. Da diese Stoffe in solchen Mengen aber im allgemeinen im Gas nicht vorhanden sind, dürften sie bei seiner Wirkung wohl kaum ausschlaggebend sein, vorausgesetzt, daß nicht bei Sauerstoffmangel — wie er in reiner

Gasatmosphäre besteht — die Verhältnisse etwas anders liegen⁴⁾, geringere Mengen da also erheblich mehr leisten. Das sei hier dahingestellt, natürlich kann die Anwesenheit selbst kleinerer Mengen etwa von Benzol oder Schwefelkohlenstoff an der akuten Pflanzenschädigung mit beteiligt sein, speziell Benzol macht in normalen Zeiten einen nicht zu übersehenden Bestandteil (ca. 1 Vol.-%) aus, mein Gas enthielt aber weniger als die Hälfte davon. Später verfolgte ich noch das Pyridin etwas genauer, es stand an Wirksamkeit über Benzol und Schwefelkohlenstoff, seine Menge im Leuchtgas ist aber so gering, daß es in 1 l überhaupt nicht nachweisbar war. Die genannten Kresse-Versuche wurden beiläufig durchweg mit Glasglocken von ca. 4—8 l Inhalt gemacht. Jedenfalls können die genannten Substanzen, für sich untersucht, in der im Leuchtgas vorhandenen Menge dessen akute Wirkung kaum erklären.

Schon bei Prüfung der Leuchtgas-Luftgemenge war mir aufgefallen, daß sich meine Pflanzen sehr verschieden verhielten, je nachdem der Versuch ausgeführt wird. Bei Füllung der Glas-

Fig. 1.

Einfluß der Versuchsanordnung. Kresskulturen in Leuchtgasatmosphäre, in Fig. 1 durch Luftverdrängung, in Fig. 2 durch Wasserverdrängung hergestellt. In 1 sind alle Pflanzen seit Tagen tot (danebenliegende Samen ungekeimt), in 2 dagegen lebend und stark gewachsen, hier die ausgesäten Samen gleichzeitig zu kleinen Pflänzchen herangewachsen (linke Topfseite bei 2). Etwa 1/4.

gefäße durch Wasserverdrängung kam ein anderes Resultat heraus, als bei solcher durch Luftverdrängung, so daß dieser Punkt dann näher verfolgt wurde. Dabei ergab sich in der Tat, daß hier die Art der Versuchsanordnung entscheidend ist. Die Kresspflanzen blieben auffälligerweise selbst in reiner Leuchtgasatmosphäre regelmäßig 1 Woche und darüber am Leben, sobald diese durch Wasserverdrängung hergestellt wurde, das Versuchsgas also zunächst eine hohe Wasserschicht passieren mußte, gleichsam gewaschen wurde (siehe Fig. 1 und 2). Schwerlich werden hier Bestandteile wie Schwefelkohlenstoff, Benzol usw. absorbiert, trotzdem verschwand aber die schädliche Wirkung des Gases. Diesem Punkt habe ich dann weiterhin besondere Aufmerksamkeit geschenkt, er führte auch richtig zur Klärung der Verhältnisse.

Vorher verfolgte ich noch den Einfluß des Gases auf keimende Samen (Kresse), er erwies sich als sehr eigenartig. In reiner Leuchtgasatmosphäre unterblieb die Keimung stets, hier offenbar wesentlich aus Sauerstoffmangel, denn selbst ganz indifferente Gase wie Wasserstoff, wirkten ebenso, es fand auch sogleich Keimung und Entwicklung statt, als selbst nach 20 tägigem Aufenthalt der schwach verquollenen Samen in unverdünntem Leuchtgas dieses

¹⁾ Aus dem Bakteriolog. Laborat. des Techn.-Chem. Instituts der Techn. Hochschule Hannover.

²⁾ Diesen Punkt habe ich an anderer Stelle (J. f. Gasbel. 61, 387 [1918]) schon näher erörtert.

³⁾ Ausführlich ist ein Teil der Versuche in den Ber. d. Dtsch. Botan. Ges. 35, 135, 318, 403 [1917]; 36, 118 [1918] veröffentlicht, teilweise sind sie noch nicht publiziert.

⁴⁾ Streng genommen wäre also in einer Wasserstoffatmosphäre zu prüfen.

nunmehr durch atmosphärische Luft ersetzt wurde. Als ich dann weiter dem Gas 5—10% Luft beimischte, trat verzögerte spärliche Keimung ein, Weiterentwicklung blieb jedoch aus, selbst bei 50% Luft besserte sich das Ergebnis noch nicht wesentlich. Dagegen hatte eine Atmosphäre mit nur 5—16% Leuchtgas keinen nennenswerten Einfluß mehr, sie war hier ebenso harmlos wie für die bereits entwickelten grünen Pflanzen. Weitergehende Verdünnung des Gases macht also in beiden Fällen die schädlichen Stoffe unwirksam, bei 50% Gas kommen sie aber noch zur Geltung; diese Zahlen haben naturgemäß zunächst nur Gültigkeit für die Kresse; Bohnensamen (*Phaseolus*) beispielsweise sind empfindlicher, sie starben in reinem Gas alsbald ab.

Ich begann dann auch hier wieder nach den Gasbestandteilen zu suchen, welche keimungsverhindernd wirken können. Benzol- oder Toluoldampf der Luft beigemischt, erwiesen sich als sehr schädlich, schon von 3 Vol.-% ab wurden die Samen abgetötet, etwa die Hälfte davon (1,3%) ließ zwar noch teilweise Keimung zu, die kümmerlichen Pflanzen starben jedoch nach einigen Wochen ab und blieben auch fast wurzellos, erst weniger als 1%

Fig. 2.

Durch Wasserverdrängung hergestellte Gasatmosphäre (50% Gas), 80 Tage nach Versuchsbeginn. Langsam eingegangen ist nur die Bohne (B), alle übrigen Pflanzen leben noch, akute Wirkung des gewaschenen Gases fehlt völlig. Möhre (M), Löwenzahn (L), Tropaeolum (Tr.). Etwa $\frac{1}{8}$.

Benzol ermöglichte Entwicklung, aber selbst bei ungefähr $\frac{1}{8}$ % war die Störung noch nicht ganz verschwunden. Pyridin- und Schwefelkohlenstoff-Dampf wie Schwefelwasserstoff verhinderten Keimung teilweise noch bei unter etwa 1 Vol.-%, und zwar unter Abtötung der Samen. Äthylen (10%) und Acetylen (5%) waren ohne Einfluß, ebenso Kohlenoxyd (10 bis 30%) und Kohlensäure (20—30%); selbst 50% von den letzten beiden störten wenig. Alle diese werden bei ihrer im Leuchtgas vorhandenen weit geringeren Menge für das Resultat also kaum wesentlich in Frage kommen.

Ändert man nun die Versuchsbedingungen in der Weise ab, daß die Samen nicht in einer abgeschlossenen Gasatmosphäre liegen, sondern auf der Oberfläche des frei an der Luft stehenden Versuchstopfes, dem von unten her ein kontinuierlicher langsamer Leuchtgasstrom zugeleitet wird, so ist der Erfolg ähnlich: Die Keimung unterbleibt völlig, das Gas lähmt das Wachstum des Keimlings. Dabei findet aber jetzt sehr bald eine nachweisbare Schädigung der Samen statt, Keimfähigkeit und Keimkraft nehmen allmählich ab und sinken nach ungefähr 2 Wochen Versuchsdauer auf Null; die anfängliche temporäre Betäubung der Samen führt in diesem Falle also schließlich zum Tode. Die stärkere Wirkung des Gasstromes im Vergleich zu einer beschränkten Gasatmosphäre dürfte hauptsächlich in den hier in größerer absoluter Menge zugeführten Schadstoffen begründet sein.

Es lag natürlich nahe, auch bei der Keimung den etwaigen Unterschied zwischen Luft- und Wasserverdrängung zu studieren. Er erwies sich gleichfalls als vorhanden. Beide Male blieb natürlich — wie vorausszusehen — in 100% iger Gasluft Samenkeimung aus; bei Gegenwart von einigen Prozenten Luft trat der Unterschied aber schon deutlich zutage; die durch Wasserverdrängung hergestellte Gasatmosphäre war in mehrfach wiederholten Versuchen zunächst harmlos (siehe Fig. 1, Nr. 2 bei s).

Warum sterben nun die Pflanzen nicht in dem über Wasser aufgefangenen Gas, und warum wirkt dies auf Samen nicht störend? Beides ist doch der Fall, wenn der Versuchsraum durch Luftverdrängung mit Gas gefüllt wird, das Leuchtgas also vorher keine Wasserschicht passiert hat.

Man kann das wohl nur so erklären, daß bei dieser Wasserpassage der schädlichste Stoff entfernt, vom Wasser absorbiert wird.

Dann muß natürlich ein regelrechtes Waschen des Gases zu gleichem Resultat führen, ich habe das mit den auf freier Topfoberfläche ausgestreuten Kressesamen versucht; das in die Abflußöffnung des Blumentopfes geleitete Gas passierte vorher zwei Waschflaschen. Das Ergebnis entsprach insofern der Annahme, als die Samen jetzt am Leben blieben und auch auskeimten, doch

Fig. 3.

Die Gaswirkung geht auf das Wasser über. Bohnen in Wasserkultur. Die Pflanze Nr. 2 nach viertägigem Einleiten von Gas in das Kulturwasser vernichtet, Pflanze Nr. 1 ohne Gaswirkung (Kontrollversuch). Etwa $\frac{1}{8}$.

mit erheblicher Verspätung und träge. Auch erwachsene grüne Keimpflanzen der Kresse fielen jetzt nicht bereits nach 3 Tagen tot zusammen (wie bei ungewaschenem Gas), sondern blieben zunächst unverändert, erst nach der doppelten Zeit begannen die Blätter allmählich zu verwelken. Die Gaswirkung wird also nur abgeschwächt. Offenbar genügt diese Behandlung nicht, um das schädliche Prinzip vollständig zurückzuhalten, weil nicht alle Schadstoffe so entfernt werden. Bei den Glasglockenversuchen mit relativ kleinem Gasvolum sind die Verhältnisse an sich schon etwas anders, es ist von vornherein weniger von dem „Gift“ vorhanden, dem eine große Wassermenge gegenübersteht. Bei dem kontinuierlichen Gasstrom liegt der Fall umgekehrt; hier entweicht das flüchtige Gift vielleicht auch wieder aus den passierten nur kleinen Waschwassermengen, darauf deuten andere Versuche (siehe unten); bei den Versuchen mit Glasglocken geht es mit dem Absperrwasser fort.

Man könnte den verschiedenen Ausfall der Experimente, je nachdem ob das Leuchtgas durch Luft- oder Wasserverdrängung aufgefangen wird, vorweg freilich auch anders deuten. Im ersteren Falle stehen die Pflanzen in einer relativ trockenen Atmosphäre, die an sich schon nachteilig wirken kann; das läßt sich jedoch kaum für die auf der feuchten Topferde liegenden Samen geltend machen, auch änderte eine besondere Wasserschicht am Boden der Luftverdrängungsversuche das Ergebnis nicht. Diese Deutung fällt fort.

Ist dem Gas durch Auffangen über Wasser gerade derjenige Bestandteil entzogen worden, welcher für grüne Pflanzen wie keimende Samen ganz ausgesprochen schädlich ist, so muß auch

diese Wirkung auf das Wasser übergehen. Ich begann also mit Wasserkulturen zu arbeiten, um festzustellen, ob die Wurzeln meiner Versuchspflanzen in ihm wirklich Schaden leiden; dazu wurde das Leuchtgas in langsamem kontinuierlichen Strome dem Kulturwasser zugeleitet. Schon der erste Versuch mit jungen Bohnenpflanzen — die kleine Kresse eignet sich hierfür nicht — gab ein schlagendes Resultat. Die ganzen Pflanzen waren bereits nach 2—3 tägiger Versuchsdauer in völligem Verfall (siehe Fig. 3). Gleiches zeigte sich dann bei Vicia und jungen Bäumchen (Ulme, Ahorn, Linde, Koniferen). Unterschiede traten nur in der etwas ungleichen Empfindlichkeit hervor, alle verdorrten aber bei den im Frühjahr angestellten Versuchen sehr bald ausnahmslos (siehe Fig. 4) nicht anders und mit fast gleicher Schnelligkeit, als wenn das Leuchtgas den eingetopften in Erde stehenden Pflanzen zugeleitet würde (siehe Fig. 5). Gegen den Ausfall der Topfversuche läßt sich somit nicht etwa einwenden, daß der Strom trocknen Leuchtgases an sich schon zur Erklärung der nachteiligen Wirkung genügt (etwa Beschädigung der Saugwurzeln durch Welken). Tatsächlich geht die Gaswirkung also auf das passierte Wasser über.

Fig. 4.

Die Gaswirkung geht auf das Wasser über. Ahornbäumchen nach 12tägigem Einleiten von Gas in das Kulturwasser getötet. Etwa $\frac{1}{4}$.

Bekanntlich gilt das auch für Erde; experimentell ließ sich dann zeigen, daß auf solcher „Gaserde“ Kressesamen sehr schlecht keimten; bald gingen sie ganz zugrunde, bald zeigten — je nach den besonderen Verhältnissen — die sich entwickelnden Pflanzen langsames Wachstum. Solcher Gaserde ließ sich, meiner Annahme entsprechend, die störend wirkende Substanz durch Extrahieren mit kaltem Wasser rasch ohne Mühe entziehen, die Erde verlor ihre pflanzenschädigende Eigenschaft aber auch schon ganz spontan nach einiger Zeit.

Die Wirkung gashaltigen Wassers habe ich dann speziell noch auf Kressesamen etwas genauer verfolgt. Sie lagen auf Fließpapier, das auf Wasser schwamm, dem ein langsamer kontinuierlicher Gasstrom zugeführt wurde. Sehr interessant ist es zu beobachten, wie hier Keimung und Entwicklung — trotzdem die Luft (Sauerstoff) wiederum freien Zutritt zu den Objekten hat — bestenfalls nicht nur sehr träge verlaufen und zu baldigem Eingehen führen, sondern daß besonders die Entwicklung der Wurzeln vollkommen zurückgehalten wird, die kleinen grünen Pflänzchen können sich infolgedessen nicht aufrichten, sie bleiben auf dem Fließpapier liegen. Offenkundig wirken hier wasserlösliche Schadstoffe, aber auch hier verlieren sie sich sehr schnell wieder aus dem Wasser; nach Abstellen der

Gaszuleitung sind sie schon wenige Tage später — und zwar mit dem Gasgeruch — völlig verschwunden. Mit Aufhören der Gaszufuhr nehmen die in der Entwicklung zurückgehaltenen Pflänzchen fast plötzlich ihr Wachstum voll auf, die Wurzel streckt sich, bildet Verzweigungen und Wurzelhaare, die Hemmung ist beseitigt. Läßt man solches anfangs stark nach Gas riechendes Wasser einige Tage stehen, so kommt eine neue Kresseaussaat auf ihm sogleich ungestört zur Entwicklung, es ist jetzt geruchlos, wie das auch die Gaserde wieder wird.

Sehr rasch verschwindet hiernach das schädliche Prinzip wieder, denn daß wir es überall mit Stoffwirkungen — nicht mit einer bloßen physikalischen Luftverdrängung (O-Mangel), wie S o r a u e r⁵⁾ meinte — zu tun haben, erübrigt sich nochmals zu betonen; das ergeben diese verschiedenen Tatsachen einwandfrei. Schwierigkeiten bereitete nur die Identifizierung des kritischen Stoffes, offenbar ist er sehr flüchtig oder zersetzlich und schwer faßbar. Ich übergehe die vielfachen ergebnislosen Versuche, ihn zu identifizieren oder gar zu isolieren und bemerke nur, daß weder Schwefelwasserstoff noch Pyridin in Frage kommen, Andeutungen liegen bislang auch nicht für Benzol, Toluol, Äthylen oder Acetylen vor, Kohlenoxyd ist selbstverständlich ganz ausgeschlossen; nach allem verbirgt sich die Substanz unter den charakteristischen Geruchstoffen des Gases,

über die ja noch wenig Genaues bekannt ist⁶⁾. Sie muß regelmäßiger Bestandteil meines Leuchtgases sein, sich auch noch in für physiologische Wirkungen genügender Menge in sehr kleinen Gasvolumina befinden. Ob mehrere derartige Stoffe in Frage kommen, bleibt dabei natürlich noch offen. Pyridin z. B. ist von besonderem Geruch, leicht wasserlöslich, sehr flüchtig, hervorragend giftig für Pflanzen; seine Menge war in meinem Gase aber so gering, daß dieser Verdacht kaum gestützt wurde, in wägbarer Menge konnte es erst nach vieltägigem Passieren des Leuchtgases durch Salzsäure (als Chlorid) bekommen werden; gegen Schwefelkohlenstoff sprechen andere Gründe, Kohlenoxysulfid scheint mir in Substanz überhaupt nicht faßbar.

Die gesuchte Substanz kann chemisch indifferent, von basischer oder saurer Natur sein; falls die zwei letzteren Möglichkeiten in Betracht kommen, mußte man sie durch vorgelegte Säure oder Lauge eliminieren können. Diese Versuche wurden mit einigen Bäumchen und Kresse angestellt; Waschen des Gasstromes durch 10% ige Schwefelsäure änderte wenig an dem Resultat, anders aber, als 10% Kalilauge vorgelegt wurde. Jetzt wurden die Samen nicht getötet, sondern keimten ähnlich wie bei Wasserwäsche, nur mit Verspätung und träge, es zeigte sich also, daß ein wesentlicher

Fig. 5.

Wirkung des Leuchtgases auf das Wurzelsystem eingetopfter Pflanzen. Absterben der Bohne nach zweitägigem Einleiten von Gas durch Abflußöffnung des Topfes (g = Gaszuleitungsrohr). Etwa $\frac{1}{4}$.

Teil der schädigenden Ursache beseitigt war, was übrigbleibt, wirkt zunächst nur wachstumsverzögernd. Allem Anschein nach handelt es sich in der Hauptsache also um einen sauren Gasbestandteil. Ebenso blieben grüne Kressepflanzen nach 6 tägiger Zuleitung des so gewaschenen Gases zum Wurzelsystem ungeschädigt am Leben (ungewaschenes Gas tötete in 3—4 Tagen). Neben dem sauren kommt wohl noch — aber erst in zweiter Linie — ein indifferenter Gasbestandteil (vielleicht auch mehrere), der auch nicht durch vorgelegte Schwefelsäure fortgenommen werden konnte, in Frage; das sind vielleicht Kohlenwasserstoffe, etwa Benzol oder ähnliches. Das gewaschene Gas hatte fast reinen benzolartigen Geruch, es ist zwar nicht wirkungslos, veranlaßt aber keine sofortige, akute Schädigung.

Ehe ich zum Schluß komme, seien noch kurz die Versuche gestreift, durch welche beantwortet werden sollte, ob junge Bäume zu jeder Zeit des Jahres, also in den verschiedenen Entwicklungsperioden, gleichmäßig gasempfindlich sind. Das Leuchtgas wurde sowohl der Erde eingetopfter Exemplare, wie der Nährlösung von Wasserkulturen zugeleitet. Dabei ergab sich folgendes.

Im Frühjahr verdorrten die Bäumchen alsbald völlig (Ulme, Ahorn, Tanne, Fichte u. a.), im Sommer und Herbst trat bei den Laubbäumen nur Blattverlust ein (Abfall oder Verwelken), im Winter zeigten weder die blattlosen Laubbäume noch die grünen Koniferen, selbst nach wochenlanger Einwirkung, irgendwelche

⁵⁾ Landw. Jahrb. 48, 279 [1915]; Ztschr. f. Pflanzenkr. 26, 29 [1916].

⁶⁾ cf. Bunte, J. f. Gasbel. 28, 644 [1885].

sichtbaren Veränderungen, Nadeln, Rinde, Knospen und Wurzeln sahen wie vorher aus. Danach schien die Gaswirkung im Frühjahr also am verderblichsten, im Sommer und Herbst schwächer, im Winter gleich Null zu sein; diese Bäume wurden dann zur weiteren Beobachtung reserviert, um ihr Verhalten beim Treiben im nächsten Frühjahr zu verfolgen. Da zeigte sich nun die auffallende Tatsache, daß mit einer einzigen Ausnahme (Hainbuche) keins der scheinbar unveränderten Bäumchen austrieb, alle begannen im Verlauf einiger Wochen langsam zu verdorren und starben vollständig ab.

Es handelt sich im wesentlichen also wohl um Störung der Wurzelaktivität und Schädigung der jungen Wurzeln, deren Folge im Anfang der Vegetationsperiode sehr rasch, im Sommer zunächst nur partiell (Verdorren oder Abfallen der Blätter), zur Zeit der Winterruhe dagegen gar nicht in Erscheinung tritt, sich aber auch hier bei Wiederbeginn der Vegetation in vollem Umfange geltend macht. Daß gerade junge Wurzeln unter Gaswirkung sehr schnell und zuerst leiden, ließ sich an Wasserkulturpflanzen direkt feststellen (Ulme, Ahorn), wir sahen es aber oben auch schon beim Keimen der Kresse in gashaltigem Wasser.

In erster Linie werden also Wurzel, grünes Blatt wie keimender Same durch einen gasförmigen, sauren, wasserlöslichen Bestandteil des Leuchtgases geschädigt oder abgetötet, — er ist jedenfalls das am stärksten wirkende Prinzip im Gasgemenge — der sicher unter den sogenannten „Verunreinigungen“ zu suchen ist. Er geht leicht auf Wasser oder feuchte Erde über, um daraus in Berührung mit der freien Luft alsbald wieder zu verschwinden. Trotz regelmäßigen Vorhandenseins ist er schwer faßbar, ohne ihn ist aber selbst das unverdünnte Durchschnitts-Straßengas noch relativ harmlos für Pflanzen, d. h. nicht von akuter Wirkung; selbstverständlich mögen auch noch andere Bestandteile desselben unter Umständen zu Vegetationsschäden führen, von ihrer Anwesenheit hängt der akute Schaden aber gar nicht ab, er tritt auch ohne sie ein.

Es ist zwecklos, gashaltiges Wasser trotz des stark hervortretenden Geruchs in üblicher Weise chemisch zu untersuchen, mit dem minimalen Rückstande hat die gesuchte Substanz nichts zu schaffen. Schon nach 2—3 tägigem Passieren eines langsamen Gasstromes (etwa 600 l) tötet solches Wasser Bohnenpflanzen fast sofort (siehe Fig. 3), gibt aber keine der bekannten Reaktionen auf Blausäure, Schwefelverbindungen, Ammoniak usw. in merklichem Grade; Geruch wie Giftcharakter sind in offenen Schalen nach 3 Tagen wieder verschwunden, anscheinend durch bloßes Verdunsten, mit oder ohne Mitspielen chemischer Vorgänge.

Ein solches sofort untersuchtes Wasser zeigt eigentlich nur zwei besonders hervortretende Reaktionen, es entfärbt Jod- wie Kaliumpermanganatlösung ($1/100$ -n.), beides verliert sich schon binnen 3 Tagen wieder fast ganz; auf Lackmus reagiert es kaum, erst nach längerem Gaseinleiten kommt sehr schwache Bläuung heraus, daneben ebensolche Ammoniakreaktion mit Nessler's Reagens, keine Reaktion mit Phenolphthalein, mit Silbernitrat sehr schwache, alsbald dunkelnde Trübung (von Art des Chlorsilbers), mit Bleiacetat meist keine Trübung⁷⁾. Bei fortgesetztem Gaseinleiten nimmt zumal die Jodreduktion des Wassers offener Schalen so langsam zu, daß man den bestimmten Eindruck hat, der Stoff verschwinde fortlaufend wieder und ließe sich kaum beliebig anreichern. Bei Unterbrechung der Gaszuführung ist sie tatsächlich nach 3 Tagen schon wieder auf beinahe 0 gesunken (5 ccm des Wassers verbrauchten jetzt nur noch 0,05—0,1 ccm Jodlösung gegen vorher 0,4 ccm). Da Schwefelwasserstoff oder lösliche Sulfide nicht vorhanden sind (keine Nitroprussidnatriumfärbung), kann die Jodreduktion nur auf einen anderen Stoff deuten⁸⁾, Äthylen—neben Acetylen der leichtest lösliche Kohlenwasserstoff des Gases (etwa 15 Vol.-%) — wirkte ebenso wenig wie dieser in gesättigter wässriger Lösung auf Jodlösung, beide entfärbten dagegen Kaliumpermanganatlösung.

Ob die leichte Oxydierbarkeit mit der giftigen Wirkung in Beziehung steht, sei dahingestellt; immerhin in Einklang stände das mit der eingangs erwähnten Unschädlichkeit des Leuchtgases für anaerobe Mikroorganismen, deren Atmung durch Sauerstoff-Fortnahme also nicht gestört wird. Natürlich kann die Substanz aber auch in anderer Weise wirken.

⁷⁾ Die Reaktionen zeigten bisweilen Schwankungen, offenbar in Verbindung mit der während der Untersuchungszeit (1916—1918) nicht immer gleichmäßigen Gasbeschaffenheit.

⁸⁾ Man kann mit ihr also den Schwefelwasserstoff im Leuchtgas kaum eindeutig bestimmen.

Von sonstigen sauren Gasbestandteilen käme u. a. noch Cyanwasserstoff in Betracht, mein auf ihn zielender Verdacht wurde jedoch durch die stets negativ ausfallende Berlinerblaureaktion immer wieder unterdrückt, so gut auch die sonstigen Reaktionen des gashaltigen Wassers auf ihn paßten. Für die Wirkungen des Leuchtgases ist diese regelmäßig in ihm vorhandene Substanz⁹⁾ bislang aber nie verantwortlich gemacht worden. Übrigens gelten auch freies Cyan (C_2N_2) sowie Cyanide (Cyanammonium) als giftig und sind Leuchtgasbestandteile. Der beim Waschen des Gases durch Säuren sich abscheidende flockige, braune Niederschlag ist vielleicht „Azulmsäure“. Cyanmethyl, Cyansulfid, Rhodanwasserstoff, Rhodanammonium sind ebenfalls vorhanden, durch quantitative Bestimmung aber kaum auseinanderzuhalten (Lunge, l. c.). Im passierten Wasser war CNH mit Eisenlösung immer nur dann nachweisbar, wenn vorher etwas Lauge zugesetzt wurde, dann allerdings auch Sulfide. Diese Reaktion ist im allgemeinen aber nur mäßig empfindlich; bei Prüfung ergab sich, daß sie erst hervortreten begann, wenn 1 ccm meiner frisch bereiteten Lösung (von 1,8% CNH) mit 1 l Wasser verdünnt wurde (0,0018% CNH, 1 zu 55 000 Wasser)¹⁰⁾. 20 ccm dieser Lösung färbten sich schwach bläulich; erst jetzt zeigte das Wasser einen sehr schwachen Geruch. In Luft trat derselbe bereits sehr deutlich hervor, wenn 1 Tropfen des Wassers in einer Literflasche unter Glasstopfen verdunstete, er ist auch wohl am charakteristischen Geruch des Leuchtgases mitbeteiligt.

Der negative Ausfall meiner früheren Prüfungen des gashaltigen Wassers auf Blausäure sagt hiernach noch nichts gegen ihre An-

Fig. 6.

Aussehen einer toten Kresskultur nach dreitägigem Aufenthalt in ungewaschenem Leuchtgas oder cyanwasserstoffhaltiger Luft; daneben gesunde, noch lebende Kultur. Etwa $2/5$.

wesenheit in geringerer Menge, fraglich bleibt nur, ob sie da schon eine physiologische Wirkung ausüben kann. Das war also zunächst festzustellen. In der Literatur¹¹⁾ vorhandene Angaben über Giftigkeit von Blausäure und Cyaniden (Anion Cyan) beziehen sich auf wesentlich stärkere Konzentrationen (oberhalb 0,1—0,05%). Insbesondere mußte die Frage für meine Hauptversuchspflanze genauer geprüft werden.

Diese in einer größeren Zahl von Versuchen durchgeführte Prüfung ergab dann das überraschende Resultat, daß Blausäure an Schädlichkeit alle anderen bislang untersuchten Gasbestandteile weit hinter sich läßt. Schon 2—4 mg derselben einer Atmosphäre von 8,4 l beigemischt (0,02 bis 0,04 Vol.-%) töteten Kresspflanzen binnen 24 Stunden, unverdünntes Leuchtgas brauchte dazu früher ± 3 Tage (Fig. 6). In wässriger Lösung reichte die geringe Dosis von 0,5—1 mg auf 200 ccm Wasser (0,00024—0,00048% CNH) zu einer sehr deutlichen Verzögerung der Samenkeimung aus, 2—4 mg unterdrückten diese 4—6 Tage, 5 mg sogar 8 Tage lang (0,0019%), dann vollzog sich der Vorgang der Keimung außerordentlich langsam; die Samen reagierten selbst noch auf die minimalen Mengen von 0,038—0,152 mg in 2—32 ccm Wasser (0,00025%), allerdings jetzt durch beschleun-

⁹⁾ Vgl. z. B. Lunge, Chemisch-Technische Untersuchungsmethoden, 4. Aufl. 1900, 2. 617.

¹⁰⁾ Übereinstimmend gibt auch Beilstein (Organ. Chem. 1, 1411) als Grenze der Empfindlichkeit 1 : 50 000 an.

¹¹⁾ cf. Czapek, Biochemie der Pflanzen 2, 919 [1905]. Nach meinen Erfahrungen scheinen diese Angaben vielleicht der Nachprüfung bedürftig.

nigte Keimung (Umkehrung der physiologischen Wirkung). Gearbeitet wurde stets mit einer aus Blutlaugensalz und Schwefelsäure frisch dargestellten Lösung, die in 100 ccm genau 1,9 mg CNH enthielt, gewonnen aus der wässerigen Säure mit 1,9% CNH durch Verdünnen auf 1 l. Zum Vergleich führe ich an, daß selbst Schwefelwasserstoff erst bei 0,1 Vol.-% der Atmosphäre nur bedingungsweise tödlich wirkte, von Benzol, Schwefelkohlenstoff und Pyridin waren sogar ± 1 Vol.-% des Dampfes erforderlich gewesen. Von Cyanwasserstoff leisteten das bereits noch eben wägbare Mengen, auf diese Substanz ist die Pflanze in der Tat ein empfindlicheres Reagens als die chemische Reaktion mit Eisenlösung.

Die anfangs sehr wirksame verdünnte Blausäure mit 0,0019% CNH (1,9 mg auf 100 ccm Wasser), welche also die gleichen Reaktionen zeigte wie gashaltiges Wasser (Jod- und Kaliumpermanganat-reduktion, Trübung mit Silberlösung, Keimungshemmung) stimmte auch darin mit diesem völlig überein, daß sie ihre Eigenschaften bei dreitägigem Stehen in offener, flacher Schale verlor, jetzt keimten Kressesamen ohne Verzögerung und gleich schnell wie auf reinem Wasser. Offenbar diffundiert sie mit großer Schnelligkeit aus der wässerigen Lösung.

Nunmehr blieb noch zu zeigen, daß in unserem gashaltigen Wasser tatsächlich Blausäure, und in welcher Menge, vorhanden war. Dazu wurde mit Silbernitrat gefällt und abfiltriert, der geringe am Licht dunkelnde, in Ammoniak lösliche grauweiße Niederschlag lieferte, gelöst mit Eisenlösung, sogleich deutliche Berlinerblaufällung, ist also kein Chlorsilber; ob ihm solches etwa beigemischt, war nicht festzustellen. Aus 200 ccm des Wassers wurden nach 3–4 tägigem Gasdurchgang — also dem Stadium, das Bohnenpflanzen schon getötet hatte — rund 35 mg Cyansilber gefällt, entsprechend 7,2 mg HCN = 0,0036%, das ist also eine Dosis, die nach dem bereits Gesagten auch auf Kressesamen sehr wirksam ist. Das gashaltige Wasser ist hiernach eine verdünnte Blausäurelösung. Im Leuchtgas selbst wurde zu drei verschiedenen Zeiten der Gehalt an HCN zu ungefähr 5,65, 6,23 und 12,33 g in 100 cbm ermittelt (bis 0,01 Vol.-% etwa), dies macht auf 8,41 bis rund 0,779 ccm aus; für eine langsamere Wirkung auf Pflanzen reicht das vielleicht aus (zumal unter für solche sonst ungünstigen Umständen); 2,4 mg töteten Kresse schon in einem Tage. Diese Versuche sind noch nicht abgeschlossen.

Der Cyanwasserstoffgehalt meines Leuchtgases (Hannoversches Straßengas) ist noch keineswegs ein hoher, er kann wesentlich höhere Werte erreichen, beispielsweise — um nur einige mir gerade vorliegende Zahlen anzuführen — wurden in 100 cbm 6–15 g¹²⁾, auch 7–34 g¹³⁾ und selbst 39,7 g¹⁴⁾ (als Cyan berechnet) gefunden; es wären das bis zu 0,397 mg (3,57 ccm) auf 1 l (0,0357 Vol.-%). Ein solches Gas muß natürlich ein heftiges Pflanzengift sein. Hannoversches Straßengas hatte früher in der Regel allerdings erheblich weniger (0,1 g Cyan auf 100 cbm¹⁵⁾), der Gehalt des Gases an dieser Substanz schwankt bekanntlich stark, er ändert sich schon mit dem Datum.

Gegenüber den anderen Gasbestandteilen sind wir hinsichtlich der Blausäure hiernach in der günstigen Lage zeigen zu können, daß die im Leuchtgas vorhandenen Mengen im allgemeinen auch tatsächlich zur Erklärung seiner schädlichen Wirkung auf Pflanzen ausreichen, — Kresse gehört zu den minder gasempfindlichen Gewächsen — und es ist nach allem kaum zweifelhaft, daß wir gerade in ihr den zur Zeit bekannten vegetations-schädlichsten Bestandteil des Gases und den Hauptgrund seiner Giftigkeit für Pflanzen zu suchen haben —, er ist beiläufig auch wohl für Gasvergiftungen im allgemeinen nicht so ganz belanglos. Ihre Anwesenheit erklärt ungezwungen den Ausfall aller oben referierten Versuche: Waschen des Gases mit Wasser oder Lauge beseitigt sie, die giftige Wirkung ging auf das Wasser oder feuchte Erde über, verschwand aus jenem aber mit gleicher Schnelligkeit, wie Cyanwasserstoff aus der bereiteten verdünnten wässerigen Lösung.

Von praktischem Interesse ist bekanntlich so gut wie ausschließlich die Gaswirkung auf Pflanzenwurzeln, Schädigung des Wurzelsystems durch unterirdisch aus Leitungsrohren entweichendes

Straßengas, mit folgendem Absterben der oberirdischen Baumteile. Bei den hier besonders günstig liegenden Bedingungen für Schadenwirkung bedarf es natürlich nicht einmal eines an Cyanverbindungen besonders reichen Gases, um junge Wurzeln in kurzem zu jeder Jahreszeit zu vernichten; kein anderer Gasbestandteil leistet das in minimalen Mengen mit gleicher Sicherheit. Weder sog. schwere Kohlenwasserstoffe noch Kohlenoxyd, Schwefelverbindungen, Teerbestandteile oder dergleichen, noch hypothetischer Sauerstoffmangel sind — wie das die bisherige Literatur annimmt — Ursache des bei Rohrdefekten stattfindenden schnellen Eingehens von Straßebäumen, was natürlich nicht ausschließt, daß unter bestimmten Verhältnissen auch Stoffe von vergleichsweise geringerer Giftigkeit (Benzol, Schwefelwasserstoff usw.) an der Schadenwirkung noch mitbeteiligt sein können; diese Frage ist jedoch von mehr untergeordnetem Interesse.

Hannover, Juli 1918.

[A. 99.]

Der Chemieunterricht an den höheren Schulen.

Von Professor Dr. ALFRED STOCK, Berlin-Dahlem.

(Schluß von S. 208.)

Die Chemie-Schulbücher.

Auch für die Schulbücher gilt das über den Chemie-Unterricht Gesagte. Viele von ihnen, darunter die meistbenutzten, ahmen streng die Hochschull-Lehrbücher nach, suchen vielleicht sogar ihren Ehrgeiz darin, noch auf der Hochschule verwendet werden zu können. Eine trockene systematische Darstellung der Chemie bildet ihren Inhalt. Ihnen vorzuziehen sind die Bücher, in denen der Stoff mehr methodisch geordnet vorgetragen wird. Allen Chemie-Schulbüchern muß man eine anregendere und fesselndere Behandlung des Stoffes (dies besonders für die Unterstufe) und eine stärkere Berücksichtigung der wirtschaftlichen, technischen usw. Bedeutung der Chemie wünschen. Dagegen könnte die Mineralogie in ihnen häufig weit mehr in den Hintergrund treten³⁾. Bei der Auswahl des aufzunehmenden Stoffes sollten sich die Verfasser dauernd fragen: ist er auch wirklich didaktisch oder als Bestandteil der allgemeinen chemischen Bildung für ein Schulbuch notwendig? Durch nichts kann unser Schul-Chemieunterricht schneller und wirksamer verbessert werden, als wenn er zweckmäßige Bücher benutzt, durch nichts nachhaltiger gehemmt werden, als wenn er mangelhafte Bücher beibehält. Nötigenfalls müssen hierbei die Aufsichtsbehörden, vielleicht nach Anhörung von Hochschullehrern, ihren Einfluß geltend machen.

Die Ausbildung der Chemie-Oberlehrer.

Ohne gute Lehrer kein guter Unterricht! Jede Unterrichtsreform kann gründlich nur auf dem Wege über die Lehrer und über die Lehrerausbildung erfolgen. Letztere muß bereits in der Richtung geschehen, in welche der Schulunterricht gelenkt werden soll.

Alle maßgebenden Stellen sind sich darin einig, daß die erste Ausbildung unserer künftigen Oberlehrer wie bisher den Hochschulen überlassen bleiben muß. Nur auf diesen lebt der wissenschaftliche Geist, der allein den Lehrer in den Stand setzen kann, von hoher Warte einen Überblick über sein Arbeitsgebiet zu gewinnen, später den Unterricht ohne Kleinlichkeit und mit wissenschaftlicher Vertiefung zu erteilen und mit den Fortschritten des Faches Schritt zu halten. Die Hochschulausbildung wird dann in den beiden Vorbereitungs-jahren durch die speziell pädagogische Unterweisung an höheren Lehranstalten ergänzt.

Als Dauer des Hochschulstudiums (einschließlich der neben Chemie gewählten Fächer) wird der künftige Chemie-Oberlehrer je nach Arbeitskraft und Begabung vier bis sechs Halbjahre rechnen müssen; in mindestens drei von diesen hat er sich praktisch-chemischen Übungen zu widmen. Falls er in Chemie zum Doktor promoviert zu werden wünscht, kommen noch einige Halbjahre für die Anfertigung der Dissertationsarbeit hinzu. Die Promotion kann warm empfohlen werden: Eigene Forschertätigkeit macht mit dem Wesen der Chemie am besten vertraut. Hinsichtlich der zu hörenden Vorlesungen und der zu berücksichtigenden Nebenfächer, wie Physik und Mathematik, sei hier wieder auf die früher erwähnte Duisberg'sche Schrift verwiesen. Eine ins einzelne gehende

³⁾ Was nutzt z. B. dem Schüler die Kenntnis der „Karlsbader Zwillinge“, die in einem weitverbreiteten Schulbuche beschrieben und abgebildet werden?

¹²⁾ Nauß, J. f. Gasbel. 1902, 953 (Karlsruher Gas).

¹³⁾ Samtleben, ebenda 1906, 49, 206 (Bernburger Stadtgas).

¹⁴⁾ Leybold, ebenda 1890, 336.

¹⁵⁾ Nach freundlicher Angabe meines Kollegen Professor Dr. Eschweiler, regelmäßige Untersuchungen werden hier nicht gemacht. — Über 10 g Cyanwasserstoff (auf 100 cbm) sollten im Straßengas nicht vorkommen (Bertelsmann, Leuchtgas-industrie 1, 206 [1911].)