

Ueber die Ursache der bei Teerschäden an den Blättern auftretenden Verfärbungen.

Von A. WIELER (Aachen).

Rauchschäden, die im Verhältnis zu ihrer Bedeutung bisher wenig Beachtung gefunden haben, sind die Teerschäden. Sie treten auf bei Kokereien, bei Kohlenstift-Fabriken, bei Teerverarbeitungsanlagen. Sie können auftreten, wo Dieselmotore mit Teerölen betrieben werden. Man hat Schäden bei Pflanzen an geteerten Strassen beobachtet. Asphaltdämpfe rufen nach SORAUER¹⁾ Vegetationsschäden hervor, welche mit Teerschäden identisch sind. OLIVER²⁾ hat im Londoner Nebel reichlich schädigende teerige Stoffe festgestellt. Sie können dort nur aus der unvollkommenen Verbrennung der Steinkohlen, besonders in den Hausfeuerungen, herrühren; es ist deshalb zu vermuten, dass auch in anderen Grossstädten teerige Stoffe bei der Rauchbeschädigung der Vegetation eine Rolle spielen. Da Carbolineum aus Anthracenöl hergestellt wird und demnach im wesentlichen aus teerigen Stoffen besteht, so können auch Teerschäden an Pflanzen in der Nähe von mit Carbolineum gestrichenen Holzwänden auftreten. Von diesen Vorkommnissen ist, abgesehen von einer etwaigen Teerwirkung der Hausfeuerungen in den Grossstädten, das wichtigste das Vorkommen bei den Kokereien, schon mit Rücksicht auf ihre grosse Zahl. Und doch ist gerade bei ihnen die Natur des Schadens meistens von den Gutachtern bei Prozessen verkannt worden. Man hat gewöhnlich auf Säureschäden erkannt, obgleich die Teerschäden so charakteristisch sind, dass sie mit diesen garnicht verwechselt werden können. So verschiedenartig nun auch in den angeführten Fällen die Veranlassung zur Beschädigung ist, so äussern sich die Schäden doch immer in der gleichen Weise, höchstens mit unbedeutenden Abweichungen.

Art der Beschädigung.

Die Teerschäden sind in ihrer Erscheinungsform viel mannigfaltiger als die Säureschäden, aber allgemein verbreitet treten bei ihnen charakteristische braune und schwärzliche Färbungen auf, die jede Verwechslung mit Säureschäden ausschliessen, wo weisse, gelbe und rotbraune Farbtöne aufzutreten pflegen, die mit einem Absterben der Blattsubstanz Hand in Hand gehen. Die Färbungen der Teerschäden zeigen aber keineswegs eine Zerstörung der Blattsubstanz an, wenn man das Untersuchungsmaterial nicht aus der unmittelbaren Nachbarschaft, etwa einer Kokerei, entnimmt, wo eine vollständige Zerstörung der Blattsubstanz beobachtet werden kann. Und dieser fundamentale Unterschied hat darin seinen Grund, dass die beiden Arten von Schäden in ganz verschiedener Weise zustande kommen. Bei den Säureschäden dringt das Gift, da es ein Gas ist, durch die Spaltöffnungen, bei den Teerschäden durch die Membran der Oberhaut ein. Es schädigt zunächst diese, und die Beschädigung beschränkt sich vielfach auf sie, sodass das Mesophyll unverändert bleibt, auch seinen grünen Farbenton nicht einbüsst. Dieses Verhalten hängt damit zusammen, dass wir es hier mit der Wirkung von Nebel und Dämpfen zu tun haben und nicht mit Gasen, wenn die schädlichen Stoffe selbst vielleicht auch Gasnatur haben können. Diese Nebel oder Dämpfe schädigen nur dort, wo sie in unmittelbare

-
- 1) Die Beschädigungen der Vegetation durch Asphaltdämpfe. Ztschr.f.Pflanzenkrankheiten, 1897.
 - 2) Journal of Royal Horticultural Society, London 1891, 13. 139 und 1883, 16. 1. Referiert bei HASELHOFF und LINDAU. Die Beschädigung der Vegetation durch Rauch. Leipzig 1903, Abschn. "Teer und andere organische Stoffe" und "Nebel".

Berührung mit den Blattorganen kommen, und das ist, wenn sie sich aus der Luft niedersenken, die Oberseite der Blätter. Es wird also zunächst einmal die Oberhaut betroffen. Auf der Unterseite des Blattes treten nur dann Schäden auf, wenn sie zufällig nach oben gedreht ist. Wo ein Blatt durch ein anderes gedeckt ist, bleibt die Schädigung aus. Auch abwärts gekrümmte Teile eines Blattes können unbeschädigt bleiben, während die horizontal liegenden gefärbt sind. Aus den Nebeltröpfchen dringt der Giftstoff durch die Membran in die Epidermiszelle und bringt den hier vorhandenen Gerbstoff (oder Verwandtes) in Gestalt kleiner, gelb bis braun gefärbter Kügelchen zur Ausfällung. Diese Ausfällungen sind die Ursache der braunen und schwärzlichen Färbungen der Blätter. Die Epidermiszellen sterben ab und sinken zusammen; und dieser Umstand, dass sie nicht mehr ihre alte Rolle ausüben können, wird vielfach Veranlassung zu weitgehenden anatomischen Veränderungen in den Blättern, worauf weiter unten eingegangen wird.

Zu der charakteristischen Färbung der Blätter gesellt sich bei manchen Pflanzen ein eigenartiger Glanz. So sehen die Kartoffelblätter wie schwarz lackiert, die Bohnenblätter wie bronziert aus. Jüngere Blätter sollen diesen Glanz leichter zeigen als ältere. Er pflegt beim Trocknen der Blätter zu verschwinden. Sein Auftreten bringt EWERT¹⁾ mit dem Absterben der Oberhautzellen in Verbindung. Mit diesem Absterben hängt vielleicht auch die kahnhartige Aufwärtskrümmung der Blättchen der Rose und anderer Pflanzen zusammen. Man kann sich vorstellen, dass infolge fehlenden Gegendruckes die turgeszenten Zellen der Unterseite die Blattfläche nach aufwärts drücken¹⁾. Es ist das zunächst nur eine Vermutung, es ist aber auch nicht ausgeschlossen, dass es sich um einen Wachstumsvorgang handelt. Denn das Wachstum der Blätter wird durch teerige Stoffe eigenartig beeinflusst, und so könnte es sich auch hier um eine Wachstumserscheinung handeln. Bei manchen Pflanzen bleiben die getroffenen Blätter klein. Besonders schön ist das an Rosenknospen zu sehen. Beim Aufblühen entwickeln sich dann die Rosen einseitig. Bei vielen Pflanzen bilden sich durch ungleichseitiges Wachstum Runzeln und Buckel oder salzfassartige Vertiefungen in der Blattsubstanz. Sehr schön sind derartige Erscheinungen an der Rosskastanie zu sehen, wo sich die Intercostalfelder charakteristisch runzeln.

Das Aussehen der Blätter wird ferner durch die oben erwähnten anatomischen Veränderungen beeinflusst. Da es sich dabei meistens um einen Ersatz für die Oberhaut handelt, so verkorken sich entweder die unter derselben liegenden Gewebe, oder es entstehen besondere Korkgewebe. Je nach der Mächtigkeit dieser Bildungen sind es Runzeln, Buckel, Schuppen oder Platten von geringerem oder grösserem Umfange. Meistens sind diese Korkbildungen hell-bräunlich gefärbt, doch kommen auch in analoger Weise wie bei den Rinden-Peridermen graue und braune bis braunrötliche Färbungen vor. Diese Bildungen sind nicht nur eine Folgeerscheinung der Verfärbung, sondern können auch unabhängig davon auftreten. So beobachtete ich an der Esche kleine weisse Korkbildungen sowohl auf grünen wie auf braungefärbten Blättern, ein Zeichen, dass wenigstens hier beide Erscheinungen durch verschiedene teerige Stoffe hervorgerufen werden können. Es ist zu vermuten, dass etwas Ähnliches auch bei anderen Pflanzenarten vorkommt, doch ist es bisher nicht gelungen, hierüber ins Klare zu kommen, da man in den Versuchen diese anatomischen Veränderungen nur ganz vereinzelt hat hervorrufen können. In den Versuchen ist es bisher mit Sicherheit nur gelungen, die Verfärbungserscheinungen zu erzeugen.

Die bisher beschriebenen Teerschäden sind akute Schäden. Sie erstrecken sich nur so weit, als die betreffenden Pflanzenteile von dem Gifte betroffen werden. Das Gift wird nicht von diesen zu den nicht betroffenen weiter geleitet, da diese sich normal entwickeln. Sehr schön habe ich das beispielsweise bei Rosen gesehen, die infolge der Windverhältnisse periodisch beräuchert wurden. Gleichsam etagenartig wechselten schwarze und grüne Blattregionen mit einander ab. Eine

1) B. EWERT, Die Ermittlung der in den Teerdämpfen enthaltenen pflanzenschädlichen Bestandteile und die Unterscheidung ihrer Wirkung von anderen akuten Rauchbeschädigungen der Pflanzen. - Landwirtschaftliche Jahrbücher, Berlin 1917. Bd. I. Kap. 5.

indirekte Wirkung ist natürlich nicht ausgeschlossen. Wo die Einwirkung so stark war, dass die älteren Blätter getötet wurden und abgefallen waren, blieben die jugendlichen Partien der Pflanze infolge der verminderten Ernährung klein. Und wenn sich solche Angriffe während der Entwicklung mehrfach wiederholen, so kümmern die Pflanzen oder gehen ganz ein. Solche intensive Schäden kommen nach meiner Erfahrung nur in grosser Nähe der Rauchquelle vor; es kann hier gleichsam auch zu kleinen Rauchblößen kommen. Ich habe das mehrfach in der Nähe von Kokereien beobachtet. Mit wachsender Entfernung von der Rauchquelle vermindert sich die Einwirkung. Die Schäden dürften dann im Verhältnis zu der zerstörten und beschädigten Blattsubstanz und der sich daraus ergebenden Verminderung der assimilatorischen Fähigkeit der Blätter stehen. Schliesslich werden die Schäden so unbedeutend, dass die Färbungen nur als Kriterium dienen können, dass Einwirkungen teeriger Stoffe in diesem Gebiete vorliegen. Übrigens würde auch in diesem Stadium noch mit einer grösseren Benachteiligung zu rechnen sein, wenn die Feststellungen von EWERT, dass bei Beräucherungen mit Teerölen chronische Schäden auftreten, Allgemeingültigkeit haben. EWERT stellte durch Vegetationsversuche fest, dass an mit Teerölen beräucherten Pflanzen der Ernteverlust an Knollen bei den Radieschen in 5 Versuchen betrug: 13,5; 25; 39; 31 %, an Hülsen und Samen bei den Buschbohnen in 2 Versuchen: 8,6 und 4,5 %, an Wurzeln bei den Karotten (*Daucus Carota*) in 4 Versuchen 14; 4; 3; 4 %. Es wurde immer nur kurze Zeit, 1 - 2 Stunden, beräuchert, bei den Karotten nur einmal und zwar in dem einen Versuch eine Stunde lang mit 1 g, in den anderen 3 Versuchen 2 Stunden lang mit 2 g. Bei den übrigen Versuchspflanzen wurde mehrmals mit Intervallen geräuchert, aber auch nicht länger und gleichfalls mit 1 - 2 g Teeröl. Der Raum, in dem sich die Dämpfe verteilten, war 11 cbm gross. Wenn nun auch der Ernteverlust in diesen Versuchen in weiten Grenzen schwankt und z.T. nur gering ist, so war doch auch die Dauer der Einwirkung nur kurz gewesen. Sollten diese Versuche aber eine Verallgemeinerung gestatten, so dürfte man vermuten, dass in solchen Fällen, wo eine häufige Beräucherung statthat - man denke etwa an Kokereien, wo die Felder in der vorherrschenden Windrichtung liegen - der Ernteverlust sehr erheblich werden könnte. Die grosse Tragweite dieser Frage macht eingehende und umfassende Untersuchungen wünschenswert. Ich selbst hatte bisher keine Gelegenheit dazu.

Die durch die teerigen Stoffe hervorgerufenen anatomischen Veränderungen an den Blättern.

Nach dem oben Angedeuteten handelt es sich bei diesen anatomischen Veränderungen um einen Ersatz der Epidermis und um einen Verschluss von Wunden. Es muss dahingestellt bleiben, ob es sich nicht auch bei dem Ersatz der Oberhaut um einen Wundverschluss handelt. Durch das durch die Membran eindringende Gift wird die Epidermiszelle getötet; das geschieht freilich auch bei einem Angriff durch schweflige Säure, aber hierbei unterbleiben die im folgenden zu beschreibenden Veränderungen. Im Absterben allein kann also die Ursache nicht liegen, aber vielleicht in einer mikroskopisch nicht wahrnehmbaren Beschädigung der äusseren Wand der Epidermiszellen. Beschränkt sich die Beschädigung auf die Epidermis, die sich meistens durch das Auftreten der braunen Ausscheidungen ankündigt, so gehen die anatomischen Veränderungen aus den darunter liegenden Pallisaden hervor. Sie treten aber nur auf, wenn die Oberhautzellen zusammengesunken sind. Hierbei können die Membranen sich so fest aufeinander legen, dass vom Inhalt der Zellen nichts mehr zu erkennen ist, ja es kann sogar die getötete Oberhaut ganz verloren gehen, wenn die darunter liegenden Zellen verkorkt sind.

In den Pallisadenzellen sind die eintretenden Veränderungen sehr deutlich zu verfolgen, d.h. aus verschiedenen an den Blättern angetroffenen Entwicklungsstadien zu erschliessen; denn eine regelrechte Entwicklungsgeschichte konnte nicht gegeben werden, da es bisher nicht in unserer Gewalt steht, die Beschädigungen durch das Experiment hervorzurufen. Zuerst verschwinden in den Pallisadenzellen die Chloroplasten und zwar allmählig; zunächst in dem äusseren Teil der Zelle.

Dann verdickt sich die an die Epidermis angrenzende Membran, meistens bedeutend, und eine innere Lamelle verkorkt. Verdickung und Verkorkung setzen sich auf die Längswände fort, wobei die Verdickung der Verkorkung voraneilt. Schliesslich verdickt sich auch die innere kurze Wand, und wenn sie verkorkt, ist die Korkzelle fertig. Mit diesen Veränderungen geht immer Hand in Hand eine wenigstens geringe Streckung der Zellen, damit ein lückenloser Zusammenschluss mit den benachbarten erzielt wird, wie es für einen Ersatz der Oberhaut erforderlich ist. In manchen Fällen werden die Palissaden-Zellen nicht nur deutlich, sondern beträchtlich in Quer- und Längsrichtung gestreckt. Dann wölbt sich das Gewebe über die normale Oberfläche hinüber; es entsteht ein kleiner Buckel oder eine kleine Runzel. Die Stärke der Wandverdickungen variiert nach der Pflanzenart.

Diese verkorkten Palissaden-Zellen müssen sich natürlich an die erhalten gebliebenen Oberhautzellen anschliessen, und das geschieht in der Weise, dass die den getöteten zunächst liegenden Epidermiszellen ihre seitliche Wand verdicken und verkorken oder dass sie sich strecken und teilen, ehe die Membran sich verändert.

Mit einer derartigen Metakutisierung der unter der Epidermis liegenden Palissadenzellen hat es zuweilen sein Bewenden. Häufiger ist allerdings der Fall, dass sich die Palissaden-Zellen strecken und querteilen, so dass aus der einen Zelle ein mehrschichtiges Gewebe hervorgeht. Diese Gewebebildung ist bei verschiedenen Pflanzenarten sehr verschieden ausgiebig. Bei einzelnen sind die Bildungen sehr mächtig, z.B. bei der Rosskastanie und können einen grossen Umfang annehmen, wenn die Beschädigung eipigermassen ausgedehnt ist. Dann zeigen die Blätter oberflächlich Schuppen und Platten von Korkgewebe in analoger Weise wie bei Peridermbildung des Stammes. Bildung von Phelloderm wie bei den Rindenepidermen habe ich nicht beobachtet. Die Farbe des Korkgewebes kann variieren. Es sieht grau, braun oder rötlich aus, je nachdem, ob es sich nur um lufthaltiges Gewebe handelt oder ob noch Überreste der gefärbten, Ausscheidungen enthaltenden Zellen vorhanden sind.

Sind nicht nur die Epidermiszellen, sondern auch die Palissaden-Zellen beschädigt, so geht die Korkbildung aus der eventl. darunter liegenden Palissadenschicht, oder wenn eine solche fehlt, aus dem Schwammparenchym hervor. Im ersteren Falle kann sich das Schwammparenchym gleichfalls an der Bildung beteiligen. Die Vorgänge im Schwammparenchym beginnen mit Wachstum der Zellen; sie strecken sich nach den verschiedenen Richtungen, bis wieder eine lückenlose Gewebeschicht entstanden ist. Im übrigen wiederholen sich die bei den Palissaden geschilderten Vorgänge: Verschwinden der Inhaltsstoffe bis auf das Plasma, Verdickung und Verkorkung der Membran. Es treten Querteilung und damit Zellvermehrung in den Schwammparenchym-Zellen auf, wenn es zur Bildung eines Korkgewebes kommt. Dieselben Vorgänge spielen sich ab, wenn die Beschädigung die untere Epidermis getroffen hatte.

Reichte die Beschädigung von einer Blattseite bis zur anderen, so finden nur seitlich Abgrenzungen statt, und hieran beteiligen sich alle angrenzenden Gewebe: Epidermis, Palissaden-Schicht und Schwammparenchym, und es wiederholen sich dabei die oben geschilderten Vorgänge.

Bei Pflanzen, wie Rüben und Weisskohl, wird das gesunde Gewebe von dem beschädigten nicht durch Korkbildung, sondern durch Auftreten von Gummiausfüllungen in den Interzellularen zusammen mit einer Veränderung der Zellhäute bewirkt. Bei Wirsing und Rotklee kommt neben Wundgummibildung auch Korkbildung vor. Es ist sehr wahrscheinlich, dass der Wundverschluss bei den monokotylen Pflanzen auch durch Wundgummibildung geschieht, doch hatte ich keine Gelegenheit, diesen Punkt zu prüfen.

Im Vorstehenden sind die Hauptgesichtspunkte angegeben, nach denen sich die anatomischen Veränderungen an durch teerige Stoffe beschädigten Blättern vollziehen.

Im Einzelnen kommen Verschiedenheiten vor.

**Welcher Stoff oder welche Stoffe rufen
die Teerschäden hervor?**

Nach dem Vorstehenden sind die bei Einwirkung teeriger Produkte auftretenden Beschädigungen sehr mannigfaltig. Das legt den Gedanken nahe, dass die einzelnen Erscheinungen vielleicht durch verschiedenartige Stoffe hervorgerufen werden. Das Verhalten der Esche, wo die anatomischen Veränderungen sowohl auf der gefärbten wie ungefärbten Blattpartie auftreten, lässt kaum einen anderen Schluss zu. Die nachstehenden Mitteilungen beschränken sich darauf, zunächst einmal ursächlich eine dieser Erscheinungen aufzuklären und zwar das Auftreten der braunen und schwarzen Farbentöne in den Blättern. Diese Verfärbungen werden wohl bei allen Teerschäden beobachtet, haben also eine weite Verbreitung und können als gute Anzeichen für Teerschäden überhaupt dienen. Es kommt hinzu, dass es sich hierbei um primäre Wirkungen handelt, während man bei den anderen hierher gehörigen Erscheinungen nicht sicher ist, ob wir es nicht vielfach wenigstens nur mit Folgewirkungen zu tun haben.

Die verschiedenartigsten teerigen Stoffe gelangen bei der Kokerei in die Luft und deshalb empfiehlt es sich, an die bei ihnen auftretenden Schäden anzuknüpfen. Bei den anderen Vorkommnissen gelangen keine Stoffe in die Luft, die nicht auch bei den Kokereien zu beobachten wären. Beim Füllen befinden sich die Koksöfen in Rotglut und die dabei auftretenden grau-braunen Rauchschwaden müssen neben anderen Stoffen alle bei dieser Temperatur flüchtigen teerigen Bestandteile enthalten. Diese treten ferner ins Freie durch die Undichtigkeiten in den Vorlagen der Koksöfen und periodisch durch die Batteriekamine bei manchen Kokereien.

Bei der Kohlendestillation bilden sich aus dem in den Kohlen enthaltenen Schwefel Schwefelwasserstoff und andere Schwefelverbindungen; ferner entwickeln sich Ammoniak und eventuell Ammoniumverbindungen und es entstehen eine Menge Stoffe, die man zusammenfassend als Teer bezeichnet. Ammoniak und Teer werden aufgefangen und zwar getrennt, während der Schwefelwasserstoff zum Beheizen der Koksöfen benutzt wird, wobei schweflige Säure entsteht, die aus den Batteriekaminen entweicht.

Bei der Kokerei gewonnene Teer wird in Teerdestillationen weiter behandelt. Hierbei findet eine Trennung des Teers in verschiedene Fraktionen statt, die bei verschiedenen Temperaturen übergehen.

Destillationstemperatur.

1. Fraktion Leichtöl	80/90 - 220°
2. " Mittelöl	180 - 200°
3. " Schweröl	200 - 300°
4. " Anthracenöl	280 - 400°

Diese 4 Fraktionen sind nicht einheitliche chemische Körper, sondern komplizierte Stoffgemische mit Vorherrschen bestimmter Körperklassen.

Leichtöl enthält verschiedene Kohlenwasserstoffe, basische und stickstoffhaltige Körper, sauerstoffhaltige Körper wie Aceton und Cumaron, schwefelhaltige Körper.

Mittelöl enthält Kohlenwasserstoffe, Basen (Toluidine, Chinolin, Isochinolin), sauerstoffhaltige Körper und zwar neutrale wie Methylcumaron und Phenole wie Phenol, Kresole und Xylenole.

Schweröl enthält Kohlenwasserstoffe, Basen (Methylchinolin, Dimethylchinolin), Phenole (Naphthol).

Anthracenöl enthält Kohlenwasserstoffe wie Anthracen, Phenanthren etc., stickstoffhaltige Körper und zwar basische (Acridin u.a.m.), neutrale (Carbazol usw.), Phenole unbekannter Zusammensetzung.

In jeder Fraktion kommen demnach die gleichen Körperklassen vor: Kohlenwasserstoffe, Basen und Phenole, daneben im Leichtöl Schwefelverbindungen, im Leicht- und Mittelöl sauerstoffhaltige neutrale Körper und im Anthracenöl neutrale stickstoffhaltige Körper. Alle diese Verbindungen, ausserdem noch Ammoniak, Schwefelwasserstoff und andere Schwefelverbindungen können in den Kokereien auftreten.

Bei anderen Teerschäden-Vorkommnissen brauchen aber nicht alle diese Stoffe in die Luft zu gelangen. So sollten z.B. Ammoniak und Schwefelwasserstoff fehlen, wo Teer weiter verarbeitet wird. Auch werden meistens auf den Kokereien Benzol und Toluol abgesondert. Manchmal mag auch Naphtalin dem Teer entzogen sein. Die Zahl der Stoffe, die als schädigend in Betracht kommen, wenn sie sich auch nur auf wenige Körperklassen verteilen, ist sehr beträchtlich.

Wenn dennoch unter den verschiedensten Umständen die gleichen Schäden auftreten, so müssen sie von Körpern herrühren, die durch die verschiedenen Behandlungen der Teers nicht beseitigt werden und die sich auch in Asphalt finden.

Von vorneherein ist nicht mit Bestimmtheit zu sagen, welche Körper die charakteristischen Farbenerscheinungen bewirken, nur kann man auf Grund anderer Erfahrungen vermuten, dass es sich um basische Stoffe handelt. Die Färbungen werden hervorgerufen durch Ausfällung des Gerbstoffes und verwandter Stoffe in der Vacuole der Epidermiszellen und eventuell der Mesophyllzellen. Nun ist es lange bekannt, dass solche Ausfällungen durch Ammoniak, Ammoniumverbindungen, z.B. Ammonium-Carbonat und andere Basen in gerbstoffhaltigen Zellen hervorgerufen werden können, indem augenscheinlich diese Stoffe einen Niederschlag mit dem Gerbstoff bilden. Es ist deshalb zu vermuten, dass es auch in unserem Falle die Basen sind, die die Ausfällungen bewirken. Diese Auffassung findet darin eine Stütze, dass man auch wahrscheinlich mit ihnen in Tanninlösung einen Niederschlag erhalten kann. Setzt man zu einer Tanninlösung etwas Ammoniak hinzu, so entsteht ein bräunlicher Niederschlag, der zunächst amorph ist, aber später krystallinisch werden kann. Mit Pyridin, Lutidin und Picolin erhält man weisse amorphe Niederschläge, die mit der Zeit bei Gegenwart von Tanninlösung dunkel werden. Die amorphen Niederschläge bestehen aus kleinen kugeligen bis runden Massen. Mit Chinolin gibt die Tanninlösung keinen Niederschlag, sondern nur eine weisse Flüssigkeit. Mit dem festen Acridin ist kein Niederschlag zu erhalten. So deuten die makrochemischen Erfahrungen darauf hin, dass die bei Teerwirkungen beobachteten Färbungen durch Ammoniak und seine Verbindungen und durch die Basengruppe Pyridin, Lutidin und Picolin hervorgerufen werden. Mikrochemisch erhält man leicht durch die genannten Stoffe, soweit sie in Wasser löslich sind, Gerbstoff-Ausfällungen in den Epidermiszellen, z.B. bei der Rose.

Dennoch kann man von vorneherein nicht mit Bestimmtheit behaupten, dass die Basen oder nur die Basen die schädlichen Stoffe sind. In der Vacuole könnten neben den Gerbstoffen noch andere Körper vorhanden sein, welche durch andere Teerbestandteile in analoger Weise ausgefällt werden. Schon OLIVER hat beobachtet, dass durch Phenol ganz ähnliche braune Ausscheidungen hervorgerufen werden, und man kann sich leicht von der Richtigkeit dieser Beobachtung überzeugen, wenn man ein Kriställchen oder einen Tropfen der Lösung auf die Oberfläche des Blattes bringt. Nicht minder deutlich sind solche Ausscheidungen wahrzunehmen gewesen in einigen Versuchen, die ich mit einem anderen Phenol, dem Cresolum, angestellt habe. Hier hatten die Ausfällungen einen mehr rotbraunen Farbenton. Nun kann man, wie es von vorneherein zu erwarten war, mit Phenolen keine Niederschläge in Tanninlösung erzielen, es muss deshalb dem Gerbstoff noch ein anderer Stoff beige-mischt sein, der durch Phenole gefällt werden kann. Man kann an Eiweissstoffe denken. Mit Eiweisslösung gibt Carbolshure einen amorphen Niederschlag.

So ist es notwendig, durch den Versuch zu prüfen, welche Bestandteile des Teers die schädigenden sind. Soweit bisher Räucherversuche mit Teer oder Teerbestandteilen ausgeführt wurden, wurden die Pflanzen durch Verdampfen in einem abgeschlossenen Raum beräuchert. Die Beräucherung mit Teer lässt erkennen, welcher Art die auftretenden Schäden sind, lässt aber keinen Schluss zu, von welchen Körpern sie hervorgerufen werden. Prüft man die einzelnen im Teer vorkommenden Stoffe durch, so müsste man erwarten dürfen, den schädigenden Stoff ausfindig zu machen, aber so einfach liegen die Verhältnisse nicht. Rein könnten die Stoffe ganz anders wirken als in der Teermischung. Teils kann in letzterer ihre Wirkung durch Stoffe entgegengesetzter Natur gehemmt sein, teils kann der abweichende Aggregatzustand, in dem sich die Körper befinden, die Wirkung beeinflussen. Stoffe Gas-

förmiger Natur könnten vielleicht unschädlich oder von geringer Schädlichkeit sein. Unter diesen Umständen werden sie aber schädlich, da sie in den Nebeltröpfchen, denn um solche handelt es sich bei der Wirkung des Teers, zurückgehalten werden und nun Gelegenheit haben zu wirken, wenn sich die Nebeltröpfchen auf die Blätter niederschlagen. In gleicher Weise können aber auch an sich feste Stoffe wirksam werden. Infolge der Nebelnatur des Teers in der Luft dringt das Gift nicht wie bei den Säureschäden durch die Spaltöffnungen in das Blatinne ein und kann sich im ganzen Blatt verbreiten, sondern durch die Membranen. Dadurch sind diese Teerschäden viel beschränkter. Mit diesem Eindringen des Giftes durch die Membran in die Epidermiszellen scheinen diese in für das Gesamtleben des Blattes viel empfindlicher Weise geschädigt zu werden, als es durch die gasförmigen Säuren der Fall ist. Hier bleibt die Epidermis erhalten, dort geht sie meistens, nachdem sie zusammengesunken ist, zu Grunde, und ihre Funktion wird von Neubildungen in dem darunter befindlichen Gewebe übernommen.

Aus diesen Gründen ist also durch ausschliessliche Verwendung der reinen Substanzen kein einwandfreies Urteil zu gewinnen; denn die im Teernebel gegebenen Modalitäten sind nicht künstlich herzustellen. Ich habe deshalb den Weg eingeschlagen, dass ich die Teernebel durch die Glasglocke geleitet habe, unter welcher luftdicht abgeschlossen sich die Versuchspflanzen befanden, nachdem sie bestimmte Absorptionsmittel passiert hatten, durch welche gewisse Körperklassen ausgeschaltet wurden. Aus dem Auftreten oder Ausbleiben der Schäden ist dann zu schliessen, welches die schädigenden Stoffe sind.

Die Beräucherung mit Teer im Räucherhause ist insofern lehrreich, als man beobachten kann, was für Art Schäden überhaupt auftreten können, womit natürlich nicht gesagt sein soll, dass alle diese Schadensformen auch im Freien auftreten müssen. Beräuchert man mit einer bestimmten grösseren oder geringeren Menge, so bekommt man nie eindeutige Schäden, jedenfalls nicht, wenn man verschiedene Pflanzenarten in die Untersuchung zieht. Bei meinen Versuchen liess sich feststellen, dass die typische oberflächliche Bräunung auftrat z.B. bei Zweigen von Apfel, Aprikose, Rose, *Syringa* und Kartoffel. Bei anderen kamen auch derartige oberflächliche Färbungen vor, aber an anderen Blättern ist das ganze Blatt gefärbt und stirbt ab, z.B. bei Erdbeere, Birnbaum, Pflaume und Kirsche. In noch anderen Fällen tritt eine Bleichung auf, oder das Blatt stirbt ohne besondere Veränderung ab, z.B. bei der Bohne, Meerrettig, Pfirsich und Weinstock, bei dem die abgestorbenen Blatteile sich rotbraun färben. Diese letzteren Erscheinungen erinnern an Säurewirkungen.

An Topfpflanzen, die beräuchert wurden, liessen sich die Veränderungen an den beschädigten Blättern noch besser verfolgen, da sie länger beobachtet werden konnten. Auch hier wurde zunächst festgestellt, dass sich verschiedene Pflanzenarten sehr ungleich gegen die Teerdämpfe verhalten. Bei einem Teil derselben tritt eine unmittelbar bis zum Tode führende Schädigung mit oder ohne Auftreten der Färbung auf; bei anderen trat eine Braunfärbung, teils nur oberflächlich, teils in allen Geweben auf.

Beim Ahorn, der zu verschiedenen Zeiten untersucht wurde, trat immer eine gelbliche Färbung auf, und an dieser Stelle starb das Blatt ab. Es handelte sich um eine Entfärbung der Chlorophyll-führenden Zellen. Dazu konnte sich oberflächlich eine braun-schwärzliche Färbung gesellen.

Bei der Rotbuche färbten sich einzelne Blätter bräunlich, was von Ausscheidungen in der Epidermis und eventuell auch in Mesophyllzellen herrührte, andere hingegen zeigten deutliche Entfärbung oberflächlich. Hier wurde die Farbe allmählig gelblich bis schliesslich gelb-rot und breitete sich auf den Blättern mehr aus, ergriff auch andere Blätter, sodass solche Blätter schliesslich den Eindruck herbstlich verfärbter Blätter machten.

Ähnlich wie die Buche verhielt sich die Birke. Auch an der Eiche sind unter Entfärbung Blatteile abgestorben, während oberflächlich-bräunliche Verfärbungen nur sehr vereinzelt und beschränkt vorkamen.

Die Esche reagiert sehr deutlich und sehr scharf auf Teerdämpfe durch Auftreten der oberflächlich-braunen Färbungen, die sich in einem Versuch innerhalb sechs

Tagen immer mehr ausbreiteten.

Sehr auffällig und kompliziert ist das Verhalten der Rosskastanie, wie es z.B. in einem Versuch sehr eingehend verfolgt wurde

Am 18. Juli gegen Mittag fand die Beräucherung im Räucherhause statt.

19. Juli morgens: verschiedene Blättchen sind braun gefärbt und zwar durchgefärbt. An diesen Stellen war die Blattsubstanz getötet.

20. Juli morgens: auf allen Blättern oberflächlich ein schwach bräunlicher Farbenton. Die abgestorbenen Blattpartien vom vorhergehenden Tage haben einen gelbroten Farbenton angenommen.

21. Juli morgens: die Braunfärbung hat zugenommen.

24. Juli morgens: die stärkeren bräunlichen Färbungen in den Interkostalfeldern gehen vielfach in rotbraun über und haben sich auch auf das darunter liegende Gewebe erstreckt, und diese Blattpartien sind abgestorben.

25. Juli morgens: das Absterben an den Rosskastanienblättern schreitet fort.

2. Aug. morgens: viele Blättchen sind rotbraun geworden und vertrocknen.

Aus dem Vorstehenden geht hervor, dass die durch Teerdämpfe hervorgerufenen Schäden sehr mannigfaltig sein können. Umso mehr überrascht es, dass gerade diejenigen Schäden nicht auftreten, welche in den Rauchschaengebieten so ausserordentlich charakteristisch sind, die von anatomischen Veränderungen der Blätter begleitet werden. Es müssen also beim blossen Verdampfen des Teers noch nicht die Bedingungen gegeben sein, unter welchen die Stoffe wirksam werden, die diese Schäden hervorrufen, denn sonst hätten sie an den Topfpflanzen, die lange beobachtet wurden, auftreten müssen.

Die mit Chlorophyllverfärbungen verbundenen Schäden dürften ihrer ganzen Natur nach eine Säurewirkung sein, die sich von der der mineralischen Säure nur durch den anderen Angriffsort unterscheiden. Das mikroskopische Bild weist darauf hin, dass das Gift von der Oberfläche des Blattes eingedrungen sein muss. Es liegt nahe zu vermuten, dass es sich um eine Wirkung der Phenole handelt; denn sie besitzen sauren Charakter und sind in erheblicher Menge im Teer enthalten. Es müsste noch untersucht werden, ob solche Schäden in den Rauchschaengebieten auftreten; in die Augen springen sie jedenfalls nicht. Möglich, dass manche als Säureschäden angesprochene Schäden Phenolschäden sind. Das, was man immer wieder beobachtet, das sind die braunen und schwarzen Färbungen in den oberen Schichten der Blätter und die anatomischen Veränderungen, welche sich an den beschädigten Blättern vollziehen. Der Versuch, durch Beräucherung mit den verschiedenen Teerfraktionen Aufschluss darüber zu erhalten, von welchen Stoffen bzw. welchen Gruppen von Stoffen die verschiedenartigen Schäden verursacht werden, führte auch nicht zum Ziele. Abgesehen von Leichtöl traten die Schäden in nicht wesentlich verschiedener Weise bei den verschiedenen Fraktionen auf. Beim Leichtöl blieben die Schäden ganz aus. Demnach dürften die in ihm vorhandenen Stoffe nicht schädlich sein oder vielleicht erst in höherer Konzentration. Bei den anderen drei Fraktionen waren die Schäden bedeutend, als jedesmal, ebenso wie beim Leichtöl, 5 ccm verdampft wurden. Besonderes Interesse kann nur die Beräucherung mit Anthracenöl erwecken; denn hier habe ich zum ersten Male im Versuche solche Beschädigungen feststellen können, bei denen anatomische Veränderungen auftraten. Es war bei der Esche.

Da die Beräucherung mit den Teerfraktionen keinen tieferen Aufschluss über die Natur der schädlichen Stoffe gab, wurden Beräucherungen mit Vertretern der einzelnen Körperklassen vorgenommen. Die Beräucherung geschah teils in einem Digestorium mit verstopftem Abzuge, teils im Räucherhause, teils unter Glasglocke, durch die mittelst der Wasserstrahl-Luftpumpe das Gift in Dampfform hindurchgezogen wurde. Es wurden Vertreter der folgenden Stoffgruppe geprüft:

1. Organische Schwefelverbindungen: Merkaptan - Thiophen - Schwefelkohlenstoff,
2. Kohlenwasserstoffe: Benzol und Toluol, Paraffin, Naphthalin, Anthracen,
3. Phenole: Carbonsäure, Cresolum,
4. Basen: Ammoniak, Ammoniumsulfid, Pyridin, Lutidin, Picolin, Chinolin, Acridin,
5. Neutrale stickstoffhaltige Stoffe: Carbazol.

Die genaue Beschreibung der Versuche und Versuchsergebnisse mag im Anhang nachgesehen werden.

1. Organische Schwefelverbindungen.

Es wurden einige, mehrere Stunden dauernde Versuche mit Rosenzweigen unter einem Glassturz angestellt, unter den etwas Mercaptan oder thiophenhaltiges Benzol verdampfte. Es trat bei beiden Stoffen keine Beschädigung auf. Um noch eine weitere organische Schwefelverbindung in die Untersuchung zu ziehen, wurde in derselben Weise ein Rosenzweig mit Schwefelkohlenstoff bermüchert, aber auch hier blieben Schäden aus.

2. Kohlenwasserstoffe.

a. Benzol und Toluol. In der Literatur findet sich nur die allgemein gehaltene Angabe von HASSELHOF und LINDAU¹⁾, dass Benzol ähnlich wie Phenol wirke. Weil aus dieser Notiz nichts über Art und Grad der Schädigung zu ersehen ist, habe ich einige Bestimmungen mit Benzol ausgeführt, wozu mir allerdings nur ein Gemisch von Benzol und Toluol zur Verfügung stand, was aber wohl gleichgiltig ist, da beide so nahe verwandt sind, dass sie sich gleich verhalten werden.

In einer Waschflasche wurde etwas von der Mischung gefüllt und darauf Luft durch die Flüssigkeit gedrückt, sodass sich die Kohlenwasserstoffe verflüchteten. Die Dämpfe strömten durch einen grossen Trichter aus, vor den ein Rosenstock gestellt war. Der Versuch wurde in einem Digestorium ausgeführt, dessen Abzug verstopft war. Die Einwirkung dauerte mehrere Stunden am 31. August, ohne dass Beschädigungen aufgetreten wären. Auch als Nachwirkung war bis zum 3. September keine Beschädigung wahrzunehmen, nachdem der Topf wieder in den Garten zurückgebracht worden war. Er wurde dann zu einem zweiten ebensolchen Versuch benutzt, der dasselbe negative Ergebnis lieferte.

Ausserdem wurde am 7. September noch ein Versuch mit einem Rosenzweig ausgeführt. Unter einem Glassturz wurde ein Rosenzweig, mit der Schnittfläche in Wasser gestellt und daneben ein Papierstreifen gehängt, der mit einigen Tropfen der Mischung von Benzol und Toluol getränkt war. Nach zweistündiger Einwirkungsdauer waren keine Schäden aufgetreten, traten auch nicht auf, als der Zweig noch einige Zeit wieder beobachtet wurde.

Aus diesen wenigen Versuchen darf man wohl mit Recht folgern, dass Benzol und Toluol entweder vollständig unschädlich sind oder erst in hoher Konzentration schädlich werden können. Demnach kommen Benzol und Toluol bei Teerschäden nicht in Betracht.

b. Paraffin. Mit Paraffindämpfen habe ich einen Versuch und zwar mit der Rose ausgeführt. In einem ERLENMEYERschen Kolben wurden 5 g Paraffin verdampft. Die Dämpfe wurden mit Rücksicht auf eventuelle Beimischung durch 4 Waschflaschen, von denen die 3 ersten eine alkalische Flüssigkeit enthielten, die vierte leer war, in eine luftdicht schliessende Glasglocke, unter der ein Rosenstock stand, mittelst der Wasserstrahlluftpumpe geleitet. Es entwickelten sich graue Nebel, die die Waschflaschen erfüllten und in die Glocke eindringen. Der Versuch dauerte 1 3/4 Stunden, und während dieses Zeitraumes wurden 70 Liter Luft durchgesogen. Bei Beendigung des Versuches waren keine Schäden aufgetreten. Am folgenden Tage waren einige Blättchen kahnförmig aufwärts gebogen, sonst waren keine Veränderungen zu bemerken, besonders keine Farbenveränderungen.

c. Naphthalin. Über die Wirkung von Naphthalin findet sich nur eine Angabe in dem Buche von HASELHOFF und LINDAU. Nachdem sie die Angaben von KLEMM über die Wirkung von Phenol auf die Haare von *Momordica* angeführt haben, sagen sie, dass das Naphthalin in ganz ähnlicher Weise wie Phenol wirkte, "nur blieb bei Naphthalin infolge seiner viel geringeren Flüchtigkeit die Wirkung eine entsprechend schwä-

1) Die Beschädigung der Vegetation durch Rauch. - Leipzig, Gebrüder BORNTRÄGER, 1903, S. 203.

chere." (S.303). Ob die Flüchtigkeit wirklich erheblich geringer ist als bei der Carbonsäure, scheint mir noch sehr zweifelhaft zu sein. Nach meinen Erfahrungen ist die Wirkung von Naphthalin auf die Blattorgane praktisch gleich Null, wofür ich einige Beispiele anführen möchte.

Am 28. August wurde ein Rosenstock von 9 - 3 1/2 Uhr in dem oben erwähnten Digestorium mit verstopftem Abzug ~~beräuchert~~, indem in einer Schale dauernd Naphthalin verdampft wurde. Es waren keine Beschädigungen aufgetreten, trotzdem die Pflanze mit einer grossen Menge Naphthalin in Berührung gekommen war. Auch machte sich bis zum 2. September keine Nachwirkung geltend, als der Topf im Garten stand.

Ein Rosenstock, der von 4 Uhr nachmittags bis 8 1/2 Uhr am anderen Morgen in einer Glasglocke, in der sich Naphthalin befand, eingeschlossen war, blieb gleichfalls vollständig unbeschädigt.

Ferner habe ich einen Versuch mit Zweigen von *Pinus sylvestris*, *Picea excelsa*, *Prunus Laurocerasus* und *Ilex Aquifolium* angestellt. Der Versuch mit den Laubbölzern wurde mehrmals wiederholt, aber immer mit demselben Ergebnis. Die Beräucherung wurde wiederum in dem erwähnten Digestorium vorgenommen. In einer eisernen Schale wurden auf einer kleinen Flamme 100 g (bei Wiederholung 50 g) verdampft, sodass Nadeln und Blätter wie mit Schnee bedeckt aussahen. In diesem Zustande verblieben die Zweige einige Tage im Digestorium, dann wurden sie ins Zimmer gestellt, wo das Naphthalin schnell verschwand. Aber weder beim Bedecktsein mit den Kristallen noch beim Verdampfen derselben sind Schäden aufgetreten. Auch während der fortgesetzten mehrtägigen Beobachtung wurden keine Beschädigungen wahrgenommen.

Aus dem übereinstimmenden Verhalten von Benzol und Toluol, Paraffin und Naphthalin gegen die Vegetation darf man wohl mit einem hohen Grad von Wahrscheinlichkeit überhaupt folgern, dass die Kohlenwasserstoffe unschädlich sind, und ich hätte Anthracen nicht mehr auf seine Schädlichkeit geprüft, wenn nicht EWERT behauptet hätte, dass gerade in ihm der schädigende Bestandteil des Teers zu suchen wäre.

d. Anthracen. Mit Anthracen, auch in Combination mit anderen Substanzen, hat EWERT eine grössere Zahl von Versuchen ausgeführt¹⁾. Es ist nicht zu verkennen, dass er mit seinem Anthracenpräparat die charakteristischen Teerschäden erhalten hat, aber man kann gewisse Zweifel nicht unterdrücken, ob es sich hierbei nicht um die Wirkung von Beimischungen gehandelt hat; denn es ist schwer verständlich, wie ein fester Körper von der Beschaffenheit des Anthracens in die Pflanzenzelle eindringen kann. Nun gibt EWERT freilich an, dass er auf Grund der Schmelzpunktbestimmung mit chemisch reinem Material experimentiert habe; aber man darf wohl die Frage aufwerfen, ob das ein ausreichendes Kriterium ist. Der schädigende Körper braucht ja nur in sehr geringer Menge vorhanden zu sein, sodass er den Schmelzpunkt nicht beeinflusst, oder er könnte in einer Form vorhanden sein, dass er bei der Schmelzpunkt-Bestimmung überhaupt nicht erfasst wird. Ich werde später zeigen, dass bei dem von mir benutzten Anthracen-Präparat - und vermutlich hat das EWERTsche sich ebenso verhalten - tatsächlich eine Beimischung vorhanden war, der man die schädliche Wirkung zuschreiben muss.

Der Schwierigkeit, dass es gerade ein fester Körper von dem Verhalten des Anthracens sein soll, der die so sehr charakteristischen Teerschäden hervorruft, hat sich EWERT nicht verschlossen. Er sucht diese Schwierigkeit durch die Annahme zu heben, dass sich das Anthracen in Teerdampf in einer Form befinde, in der es leichter wirksam werden kann. Diese Annahme ist nicht sehr einleuchtend und müsste deshalb erst erwiesen werden, ehe man sich mit der Ansicht befreunden könnte, das Anthracen im Gegensatz zu den anderen Kohlenwasserstoffen nicht nur als schädlichen, sondern gar als den einzigen schädigenden Körper des Teers anzusehen. Übrigens sind auch EWERT Bedenken gekommen, ob Anthracen wirklich der einzig schädigende Körper sei, denn auf S. 702 schreibt er: "Aber immerhin kamen mir doch Bedenken,

1) Die Ermittlung der in den Teerdämpfen enthaltenen pflanzenschädlichen Bestandteile und die Unterscheidung ihrer Wirkung von anderen akuten Rauchbeschädigungen der Pflanzen. Landwirtsch. Jahrb. L. Heft 5, 1917.

ob das Anthracen der alleinige wirksame Bestandteil des Steinkohlenteers sei. Die selben gründeten sich vornehmlich auf die Feststellung, dass die Dämpfe von 2 g Stifte-teer häufig von grösserer, mindestens aber von gleicher Wirkung waren wie die Dämpfe von 1 g Anthracen. Es hätte demnach der verwendete Teer 50 oder mehr Prozent an Anthracen enthalten müssen. Wenn nun auch der Anthracengehalt der verschiedenen Teerarten sehr schwankend ist, so kommen doch bei allen immer nur einige wenige Prozente oder auch nur Bruchteile eines Prozents in Betracht. Andererseits war aber auch im vorliegenden Fall in Rechnung zu ziehen, dass das Anthracen eine leicht sublimierende Substanz ist, dass somit die sich im Versuchsraume verteilenden Anthracendämpfe schon unmittelbar nach ihrer Einwirkung sich zu vielen kleinen, in der Luft schwebenden und sich zu Boden senkenden Kriställchen verdichten. Von letzteren sind dann auch die Blätter der Versuchspflanzen dicht bedeckt. Was in der Luft an Anthracendämpfen verbleibt, ist also sehr gering. Man könnte daher annehmen, dass auch die Teerdämpfe nur geringe Mengen Anthracen zu enthalten brauchten, um die charakteristische Wirkung auf die Pflanzen hervorzu- bringen. Aber es wäre auch denkbar, dass die Wirkung des Anthracens erst dadurch zustande kommt, dass die sublimierten Kriställchen unmittelbar mit den Blättern der Pflanze und zwar, was von Bedeutung wäre, mit deren Oberseite, in Berührung kommen, sodass die Einwirkung des Anthracendampfes selbst nicht oder nur in geringerem Masse in Betracht käme. EWERTs Versuche, Anthracendämpfe im Versuchsraum durch in Benzol gelöste Pikrinsäure nachzuweisen, sind fehl geschlagen. Unter Berücksichtigung der Natur des Anthracens ist es demnach sehr unwahrscheinlich, dass es überhaupt in Dampfform in der Luft vorkommt. Wohl aber können wir uns ganz gut vorstellen, dass die Kriställchen vielleicht der Träger eines Giftstoffes sind. Indem die Kristalle auf den Blättern niederschlagen, ist den anhaftenden Verunreinigungen Gelegenheit geboten, in die Epidermis einzudringen.

EWERTs Veröffentlichung veranlasste mich, auch meinerseits Versuche mit Anthracen anzustellen. Ich benutzte ein angeblich chemisch reines Präparat von MERCK, das etwas grünlich aussah. Beim Sublimieren entstand ein erheblich helleres Produkt, was ich mir so erklärt habe, dass das Präparat nicht ganz rein gewesen sein mochte. Eine Schmelzpunkt-Bestimmung habe ich nicht gemacht, da nach den Angaben von EWERT doch damit nichts erreicht wird. Wohl habe ich das Präparat nach der LASSAIGNESchen Cyanprobe auf Stickstoff geprüft, doch ohne Erfolg.

Mit diesem Präparat habe ich die folgenden Versuche ausgeführt:

Teilweise wurden die Pflanzen beräuchert, kleinere im Digestorium, grössere im Räucherhaus, teilweise wurden die Anthracendämpfe der als Versuchspflanze dienenden Rose unter der Glasglocke zugeleitet, nachdem sie bestimmte Vorlagen passiert hatten. Da EWERT mit Gemüsepflanzen experimentiert hatte, habe ich einen Versuch auch mit solchen ausgeführt, im übrigen kamen Holzgewächse zur Verwendung, besonders Rosen in der dritten Gruppe von Versuchen. Die näheren Angaben über die Beräucherungsversuche sind im Anhange nachzusehen. An den Gemüsepflanzen sind Schäden aufgetreten, aber sie sind an sich wenig charakteristisch, sind augenscheinlich auch nicht die gleichen die EWERT beschreibt. Starke Schäden traten dahingegen an den Rosen bei der Beräucherung mit 5 g Anthracen auf. Es zeigte sich das teilweise an Braun- und Schwarzfärbung an den Blättern des einen Rosenstocks und der typischen kahnartigen Aufwärtskrümmung des Blättchens. Die andere Rose hatte an einem Spross alle Blätter verloren, an einem anderen waren sie gelb gefärbt und fielen ab. Braunfärbung war nur an einigen, noch grünen Blättchen aufgetreten. Esche zeigte nur wenige und kleine braune Flecke, die sich nach einigen Tagen erheblich vermehrt hatten. An allen 3 Pflanzen waren die nicht unmittelbar getötenen Blätter zeitig abgefallen. Lackglanz war nicht aufgetreten. Rein typisch waren die Schäden nicht.

Von den im Räucherhaus beräucherten Holzgewächsen: Eiche, Vogelbeere, Weide, Fichte, Esche, Buche, Rosskastanie und Kirsche traten Schäden an den 4 ersten Pflanzen überhaupt nicht auf. Es erschienen rotbraune Flecken auf den Blättern bei der Kirsche, Esche und Rosskastanie, die sich im Laufe der Zeit vermehrten. An der Buche traten nach einigen Tagen auch rotbraune Schäden auf, durch die die

ganze Blattsubstanz vernichtet wurde

Beim Beräuchern mit grösseren Mengen Anthracen können demnach beträchtliche Schäden verschiedener Art auftreten. Bei Anwendung kleiner Mengen blieben Schäden entweder ganz aus, wie bei einem Versuch mit der Rose, die im Digestorium mit 1 g Anthracen beräuchert wurde, und beim Gemüse, wo die Schäden nur unbedeutend waren. Die verschiedenartigen Pflanzen verhalten sich ungleich. Die durch Auftreten brauner und schwarzer Farbentöne gekennzeichneten Teerschäden und die kahnförmige Aufwärtskrümmung der Blätter treten stark zurück. Dafür wird das Auftreten rotbrauner Färbungen und die Abtötung von Blättern beobachtet. Welche dieser Beschädigungsformen eine unmittelbare Wirkung des Anthracens ist - ganz ist natürlich die Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen, dass in Spuren auch dieser Kohlenwasserstoff in das Zellinnere gelangt - und welche von etwaigen Beimengungen hervorgerufen werden, müsste durch weitere Untersuchung entschieden werden. Darauf gerichtete Versuche haben keine sichere Entscheidung gebracht.

Mussten Anthracendämpfe, vordem sie in eine Glocke geleitet wurden, unter der luftdicht eingeschlossen die Versuchspflanze (Rose) stand, ein Rohr mit Watte gefüllt passieren, so blieben die Blätter frei von Schäden. Ebenso blieben die Schäden aus, wenn die Dämpfe 3 Waschflaschen mit einer alkalischen Lösung von pikrinsaurem Natrium passieren mussten. Nur als statt dessen eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure vorgelegt wurde, erschien 5 Tage nach Beendigung des Versuches schwache Bräunung auf der Oberfläche der Rosenblätter, wie sie für Teerschäden charakteristisch ist. Da in keinem Versuch Nebel in die Glocke eindrang, so dürfte auch kein Anthracen dahin gelangt sein, und die Schäden müssen von Beimengungen herrühren (vergl. Anhang B III, Vers. 1 - 3).

3. Phenole.

Es wurde oben schon darauf hingewiesen, dass Carboläsure ähnliche schwarze Färbungen hervorrufen kann wie sie die Teerschäden zeigen. Man kann sich leicht davon überzeugen, wenn man ein Rosenblatt mit etwas Phenol betupft. Das hat zuerst OLIVER¹⁾ gezeigt. Durch Phenoldämpfe erhielt er eine vollständige Bräunung der Blätter. "Weichere und zartere Blätter bräunen sich bald, dicke und stark cuticularierte Blätter dagegen brauchen eine längere Einwirkung, bis sich Bräunungen zeigen." Hierbei treten feinkörnige braune Massen im Plasma auf. Gleichzeitig werden aber die Chloroplasten in ihrer Form verändert und sollen sich in ihnen kleine braune Körnchen niederschlagen, die aber nicht immer ihren grünen Farbstoff vollständig zu verdecken vermögen. OLIVER beobachtete auch, dass nicht alle Pflanzen in gleich bedeutender Weise auf Phenol reagieren. So sollen sich die Monokotyledonen unvollkommener färben als die Dikotyledonen, was vermutlich mit ihrem geringen Gehalt an Gerbstoff und ähnlichen Verbindungen zusammenhängt.

Hieraus zu schliessen, dass die beschriebenen, durch Teerdämpfe hervorgerufenen Verfärbungen dem Phenol zuzuschreiben sind, wäre voreilig; denn es scheint, dass die Schäden nur bei Anwendung von hohen Konzentrationen auftreten, die naturgemäss in den Untersuchungen von OLIVER zur Anwendung kamen, und es bedarf noch der Prüfung, ob sie auch bei den in den Teerdämpfen herrschenden Verdünnungen schädigen können. Aber selbst hohe Konzentrationen brauchen noch nicht zu schädigen, wie das folgende Beispiel zeigt.

In einem abgeschlossenen Raum wurden 10 g Phenol verdampft, sodass der Gehalt der Luft etwa 1 : 870 betrug. Nach Beendigung des Versuchs zeigte die Rose keine Veränderung. Eine Nachwirkung trat im Laufe von 8 Tagen nicht ein. Allerdings scheinen verschiedene Pflanzenarten ungleich empfindlich zu sein. Unter einer luftdicht schliessenden Glocke war je ein Zweig von Rose und Weinstock gestellt und ein mit Phenol getränkter Papierstreifen daneben gehängt worden. Nach sechsstündiger Einwirkung der Dämpfe waren die Rosenblätter unverändert, während die Blätter

1) Vergl. HASELHOFF und LINDAU, Die Beschädigung der Vegetation durch Rauch - Leipzig 1905. Kap IX Teer und andere organische Stoffe.

des Weinstocks stark gelitten hatten.

Ich habe nun diese Versuche über die Einwirkung des Phenols auf die Pflanzen fortgesetzt und in verschiedener Weise ausgeführt. So habe ich Zweige verschiedener Pflanzen (nähere Angaben finden sich im Anhang B) im Räucherhaus beräuchert. In dem einen Versuch wurden 30, im anderen 3 g kristallisierte Carbonsäure verdampft, um eine Vorstellung von der Wirksamkeit des Phenols zu erhalten. In beiden Versuchen sind Beschädigungen aufgetreten, im zweiten Versuch aber nicht sofort, sondern erst 24 Stunden später. Bei der Beräucherung der Topfpflanzen wurden in dem einen Versuch 10, im zweiten Versuch 5 g Carbonsäure verdampft, im dritten 1 g als 1 % wässrige Lösung. Auch hier hatte die Anwendung der erheblich geringeren Menge Carbonsäure ein langsames Erscheinen der Beschädigungen zur Folge, ausserdem wurden Versuche mit Freilandpflanzen und mit Topfpflanzen in der Weise angestellt, dass über die Pflanzen Phenoldämpfe mit Hilfe der Wasserstrahl-Luftpumpe geleitet wurden. Bei den Freilandpflanzen war der Wipfel luftdicht in einer Glasglocke eingeschlossen, bei den Topfversuchen die ganze Pflanze. Bei den Freilandpflanzen strich die Luft, welche von der Pumpe durchgesogen wurde, durch eine 1 % wässrige Phenollösung und konnte sich also mit Phenol beladen. Bei den Topfversuchen wurde kristallisierte Carbonsäure verdampft, und diese Dämpfe wurden über die Pflanze geleitet, nachdem sie entweder konzentrierte Schwefelsäure oder Natronlauge passiert hatten. Wurden die Dämpfe vollständig absorbiert, so mussten die Schäden ausbleiben - das ist in dem Natronlaugen-Versuch geschehen - oder es mussten die Schäden in voller Deutlichkeit in die Erscheinung treten.

Soweit an den Versuchspflanzen Schäden aufgetreten sind, sind sie ziemlich mannigfaltig. So treten braune bis schwärzliche Färbungen verschiedener Pflanzen an den Blättern von Apfel, Birne, Aprikose, Pfirsich, Rose, Eiche, Ahorn, Esche, Kirsche und Eberesche auf. Die Weidenblätter waren schwarz und die Kiefernadeln grau geworden. Der braun-schwarze Farbenton weicht aber im allgemeinen von dem Farbenton der Teerschäden ab. Ausserdem sterben die durch Phenol beschädigten Blätter an den getroffenen Stellen schnell ab, was bei den eigentlichen Teerschäden nicht der Fall ist.

Das Verhalten unserer Versuchspflanzen erinnert mehr an das von Säurebeschädigten Pflanzen nur mit einem anderen Farbenton. Es kommt auch eine auf Zerstörung von Chlorophyll beruhende Entfärbung vor. Das trat sehr deutlich in dem Versuch mit der Rose hervor, wo die Phenoldämpfe erst konzentrierte Schwefelsäure passieren mussten. An anderen Blättchen derselben Pflanze war eine lederbraune Farbe aufgetreten, und noch andere Blättchen hatten sich ohne Verfärbung kahnförmig aufwärts gebogen. Wenn man alle die Beschädigungen, die durch Phenol an den Pflanzen hervorgerufen werden, zusammenfasst, so bekommt man den Eindruck, als ob die Carbonsäure einen doppelten Charakter hätte, wobei allerdings der saure, der ja auch ihrer chemischen Natur entspricht, vorherrscht. Die auf Ausscheidung von Gerbstoffen (oder verwandten Stoffen) in den Epidermiszellen beruhenden Ausscheidungen treten stark hinter den anderen, mit brauner Färbung verbundenen Schäden zurück. Bei diesen handelt es sich meistens nicht um eine blosse oberflächliche Färbung wie bei den typischen Teerschäden, sondern um mehr oder weniger vollkommene Durchfärbung des Blattes mit Absterben der Gewebe. Es ist das nicht etwa die Wirkung einer zu hohen Konzentration, denn dann hätten bei den Versuchen im Räucherhaus auch die anderen Schäden auftreten müssen, da erfahrungsgemäss sich das Gift nicht gleichmässig im Räucherhaus verteilt. Und in der Tat sind auch die in den verschiedenen Teilen des Hauses aufgestellten Exemplare ungleich betroffen worden. Aber es handelte sich immer um quantitative, nie qualitative Unterschiede. Die mikroskopische Untersuchung solcher Schäden zeigt, dass sie anders zustande kommen als bei den Teerschäden. Bei Aprikose, Pfirsich und Birne waren die Chloroplasten in den Mesophyllzellen verschwunden. Das Plasma bildet eine homogene, in verschiedener Intensität bräunlich gefärbte Masse, in der die Vacuolen deutlich zu erkennen sind. Ihr Inhalt ist verschwunden, also nicht gefällt worden. Bei der Birne erscheint das Plasma der Palissadenzellen körnig und braun gefärbt. Bei *Ilex Aquifolium* und *Prunus Laurocerasus* waren die Chloroplasten erhalten, hatten sich aber braun ge-

färbt, was deutlich an den durch Alkohol entfärbten Mikrotomschnitten hervortrat. Doch kamen bei dieser letzteren Pflanze auch Zellen vor, in denen von Chloroplasten nichts mehr zu erkennen war. Gerbstoffniederschläge fanden sich nur in den Scheidenzellen und im Holzparenchym der Gefäßbündel bei *Prunus Laurocerasus*. Diese Niederschläge waren teils körnig und zwar gröber oder feiner körnig, teils homogen. Körnige Niederschläge hat schon OLIVER beobachtet, wie oben erwähnt wurde.

Ähnlich verhalten sich auch Rose, Ahorn und Rosskastanie. Auch hier die gleichen Verhältnisse in den Mesophyllzellen und nur vereinzelt oder unter bestimmten Verhältnissen Vorkommen von Gerbstoffausscheidungen in den Epidermiszellen. Bei der im Räucherhaus beräucherten Esche waren diese Ausscheidungen die Regel, beschränkten sich nicht auf die Oberhaut, sondern traten auch in den Palissaden- und Schwammparenchymzellen auf. Es kann das nicht überraschen, denn bei der Esche handelt es sich nicht um Gerbstoff, sondern um eine andere Verbindung, wahrscheinlich Quercitrin. Die Niederschläge sind in Chloralhydrat und Natronlauge löslich, während die Teerschäden durch Natronlauge erst recht hervorgerufen werden und in Chloralhydrat nicht löslich zu sein pflegen.

Wo eine Entfärbung oder Rotfärbung aufgetreten ist, erinnern die Veränderungen auch an Säureschäden, nur dass das Gift augenscheinlich von der Oberfläche her eingedrungen ist. In den Palissadenzellen sind grüne Farben und Chloroplasten verschwunden und das Plasma ist zu einer homogenen Masse geronnen. Die rote Färbung dürfte wie bei Säureschäden postmortal sein und durch den Gerbstoff der Zelle bedingt sein.

Die lederbraune Färbung, die an Rosenblättchen in dem einen Versuch (Anh. b 2) auftrat, rührt, wie die mikroskopische Untersuchung ergibt, von Ausscheidungen in den Epidermiszellen her.

Nach dem Vorstehenden müssen die typischen Phenolschäden als Säureschäden angesehen werden. Nur unter bestimmten Umständen, die ich allerdings bisher nicht habe ergründen können, treten auch Ausscheidungen in den Vacuolen der Epidermiszellen und eventuell der anderen Gewebe auf, augenscheinlich aber nur bei verhältnismäßig hohen Konzentrationen. Es ist deshalb sehr unwahrscheinlich und kann geradezu als ausgeschlossen gelten, dass die typischen Teerschäden durch Carbonsäure oder ein anderes Phenol hervorgerufen werden. Immerhin schien es wünschenswert zu sein, daraufhin noch ein zweites Phenol zu prüfen. Ich wählte Cresol, und die damit ausgeführten Versuche sind im Anhang B II beschrieben. Es wurden Zweige der Buche, Eiche, Birke, Kirsche, Brombeere, Himbeere, Rosskastanie, Weide, Rose, Esche, Linde, Ahorn und *Alex* im Abzug und Topfpflanzen von Weymouthkiefer, Kiefer, Fichte, Esche, Buche, Eiche, Ahorn, Kirsche und Weide im Räucherhaus beräuchert. Es wurden ausserdem noch einige Versuche mit Esche, Rosskastanie, Kirsche, Eiche und Rose ausgeführt, bei denen Cresoldämpfe durch Glasglocken geleitet wurden, in denen die Wipfel der genannten Pflanzen eingeschlossen wurden. Es wurden zwei Präparate benutzt: Cresolum und Cresol aus Teerölen. Es ist aber nicht bei den einzelnen Versuchen angegeben, welches Präparat jedesmal benutzt wurde. Da ziemlich ansehnliche Mengen Cresol verdampft wurden, sind fast überall und bald Schäden aufgetreten. Von den beräucherten Zweigen traten bräunliche Färbungen in verschiedenen Nuancen bei der Buche, Eiche, Birke, Brombeere, Himbeere, Rosskastanie und Linde auf. Die Weide färbte sich schwarz, die Esche rötlich und die Kirsche nahm eine rotbraune Färbung an.

Die Topfpflanzen verhielten sich z.T. etwas anders. Auffällig ist das schnelle Vertrocknen, das bei mehreren Pflanzenarten bemerkt wurde, aber auch die Farben, die die Blätter annahmen, waren verschieden. So waren die Weidenblätter braun geworden. Ahorn hatte einen graubraunen Farbenton angenommen. An der Buche waren die Blätter anfänglich rotbraun bis braun geworden, später hatten sie sich so verändert, dass sie wie Herbstblätter aussahen. Die Kirschblätter waren braun geworden. Von den Nadelhölzern hatte sich nur die Kiefer verändert; ihre Nadelspitzen sahen graubraun aus.

In der dritten Gruppe von Versuchen war das Verhalten z.T. wieder anders. Bei der Esche hatten sich die Blättchen ganz oder teilweise braun gefärbt. Die Kirsch-

Blätter hatten einen roten Farbenton angenommen ähnlich dem des wilden Weins. Die älteren Rosenblätter erwiesen sich als unempfindlich, die jüngeren verfärbten sich und machten einen welken Eindruck.

Man sieht, dass wie bei Phenol auch beim Cresol die Wirkung nicht einheitlich ist. Bräunliche Töne sind weit verbreitet. Daneben kommen an anderen Pflanzen andere Farbentöne vor. Die Kirsche färbt sich rotbraun und die Eschenblätter nehmen einen rötlichen Farbenton an. Vielleicht hängt das mit den in den Zellen vorhandenen Stoffen zusammen. Von der Esche ist es bekannt, dass die Epidermiszellen keinen Gerbstoff enthalten. Eine ähnliche Ursache liegt vielleicht bei der Kirsche vor. Es fehlt an Untersuchungen, ob Gerbstoff oder andere Stoffe rein oder gemischt vorhanden sind. Die graubraunen oder graugrünen Töne weisen auf eine Entfärbung durch Cresolum hin. Auffällig ist bei den meisten Schäden das schnelle Vertrocknen der Blätter ebenso wie bei Phenol. Es tritt also auch beim Cresol der doppelte Charakter der Phenole hervor.

Auch mikroskopisch verhalten sich die Cresolpflanzen ebenso wie Carbolpflanzen. Im Wesentlichen wird das Protoplasma unter Verschwinden der Chloroplasten und unter mehr oder weniger Bräunung desselben zum Gerinnen gebracht, während die Vacuolen erhalten bleiben. Auf den Mikrotomschnitten des untersuchten Materials (Rose, Weide, Rosskastanie, Linde, Pfirsich, Aprikose und Birne) waren die Vacuolen mit zwei Ausnahmen leer, ein sicheres Zeichen, dass die Gerbstoffe nicht gefällt worden waren. Die Ausnahmen sind Birne und Linde. Bei ihnen waren Ausscheidungen in den Vacuolen besonders schön in den Palissaden-, aber auch ganz deutlich in den Schwammparenchymzellen vorhanden. Sie sind aber immer nur auf einen Teil der Schnitte beschränkt. Warum an der einen Stelle die Ausscheidungen auftreten, an der anderen nicht, habe ich nicht weiter verfolgt. Sollte das etwa mit der Intensität der Einwirkung des Cresols zusammenhängen, so müsste man sich vorstellen, dass bei schwacher Einwirkung die Ausfällung des Gerbstoffs oder verwandter Stoffe möglich ist, während bei starker Einwirkung das Plasma so schnell gerinnt, dass eine Einwirkung des Cresolums auf den Gerbstoff ausgeschlossen ist. In einem anderen Falle wurden solche Gerbstoffausfällungen auch bei der Rosskastanie und bei der Rotbuche beobachtet und zwar in den Versuchen vom 2. und 3. August 19, während sie im Versuch vom 31. VIII. 1917 ausblieben. Bei der Rosskastanie waren bräunliche Massen in den Zellen des Assimilationsgewebes aufgetreten. In den Epidermiszellen waren runde Gebilde in grösserer Zahl gebildet worden. Auf Zusatz von Jod-Jod-Kalium wurden die Chloroplasten wieder sichtbar; auch trat der grüne Farbstoff wieder etwas hervor. Das scheint dafür zu sprechen, dass die Einwirkung eine weniger intensive gewesen ist.

Ausscheidungen wurden auch bei der Himbeere beobachtet und zwar an den stärksten beschädigten Stellen in allen Geweben; bei schwächerer Beschädigung treten die braunen Massen zunächst in der oberen Epidermis und in den Palissadenzellen auf und dann erst in den Zellen des Schwammparenchyms mit abnehmender Intensität nach unten zu.

An Esche wurden auch braune Ausscheidungen in der Epidermis und sogar in den Haaren festgestellt. Ob die braune Färbung von Ausscheidungen in der Vacuole oder von einer Färbung des Plasmas herrührt, müsste noch näher untersucht werden.

Bei der Erdbeere bleibt es auf den untersuchten Schnitten zweifelhaft, ob die Färbungen von Ausscheidungen oder einer Färbung des Plasmas herrühren. Dahingegen konnte mit Sicherheit festgestellt werden, dass in den Versuchen mit Rhododendron und Weinstock keine Ausscheidungen auftraten; hier rührt die Färbung von einer Bräunung des Plasmas her.

Während meistens die Ausfällungen in den Versuchen mit Cresolum ausbleiben oder zurücktreten, erscheinen sie regelmässig bei einer ganz anderen Art der Einwirkung des Cresolums. Lässt man Zweige, etwa von Rotbuche, in mit Wasser gemischtem Cresolum stehend, transpirieren, so vertrocknen die Rinden und zwar von der Peripherie aus. Die Nerven sind umbräun geworden. Im unteren Teil der Rippen erstreckt sich die Färbung in geringer Ausdehnung auch auf das angrenzende Mesophyll. Die Spitzen der Nerven erscheinen nicht braun. Die Vertrocknungszone

reicht aber tief in die Intercostalfelder hinein, wo die Nerven stark gefärbt sind, und die vertrocknete Nussere Partie des Blattes grenzt sich durch eine bräunliche Färbung gegen das gesunde grüne Gewebe ab. Die mikroskopische Untersuchung der gefärbten Nerven ergibt eine lichtrote Färbung aller Gewebe, des Marks, der Gefäßbündel und zwar sowohl des Holz - wie des Siebteiles und des Rindengewebes. Im unteren Teil der Nerven erstreckt sich die Reaktion auch auf das angrenzende Mesophyll. In den Zellen der Epidermis, des Palissaden- und Schwammparenchyms sind Gerbstoffausfällungen vorhanden, die, je nach der Mächtigkeit, einen rötlichen bis braunen Farbenton haben. Zwischen dieser die Nerven umgebenden Zone und die Grenze der vertrockneten Randzone ist das Gewebe vollständig unverändert. In der vertrockneten Zone sieht man von der Fläche rötlich gefärbte Gefäßbündel, nach dem Rand zu schwächere und weniger reichlich als nach den Nerven zu.

Hieraus und aus den übrigen Angaben steht also fest, dass Cresolum imstande ist, den Gerbstoff auszufällen. Es scheint also von bestimmten Umständen abzuhängen, ob Ausfällungen auftreten oder ausbleiben, während sich die Wirkung des Cresolums auf das Plasma stets geltend macht, wenn überhaupt eine Einwirkung bemerkbar wird.

Die Versuchspflanzen verhalten sich demnach gegen Carboläure und Cresolum übereinstimmend, und hieraus muss geschlossen werden, dass auch andere Phenole nicht anders wirken. Kommen auch Gerbstoffausfällungen vor wie bei typischen Teerschäden, so doch niemals allein wie bei diesen, sondern immer in Verbindung mit einer Veränderung der Chloroplasten und des Plasmas. Dieser Vorgang dominiert und stellt damit die Phenolwirkung an die Stelle der Säureschäden.

4. Basische Stoffe.

Aus Untersuchungen, die ganz andere Zwecke verfolgten, ist es bekannt, dass basische Stoffe in gerbstoffführenden Zellen feinkörnige Ausscheidungen hervorruufen können. Besonders leicht sind diese durch Ammoniak und seine Verbindungen, etwa durch kohlensaures Ammonium und Ammoniumsulfid, zu erhalten¹⁾. Aber auch mit Brucin und Anilin - salzsaures Chinin verhält sich ebenso - liessen sich unter dem Mikroskop die Ausfällungen erhalten. Diese Stoffe geben, ebenso wie Ammoniak, auch im Reagenzglas einen Niederschlag mit Gerbstoff (Tannin), sodass die unter dem Mikroskop beobachteten Ausfällungen tatsächlich Niederschläge von Gerbstoff bzw. verwandten Stoffen sein dürften. Von diesen Stoffen kommt praktisch nur Anilin in Betracht, das im Leichtöl des Teers sich findet. Ammoniak und Ammoniumverbindungen sollen, streng genommen, im Teer nicht vorkommen, doch wird nicht in allen Fällen ein Teer von solcher Reinheit verwendet, und ausserdem müssen sie normalerweise in Teerdämpfen auftreten, wo es sich um Destillation von Kohlen wie bei der Kokerei handelt. Am basischen Stoffen finden sich im Teer und zwar im:

Leichtöl: Pyridin, Picoline, Lutidine, Trimethylpyridin, Anilin.

Mittelöl: Teluidine, Chinoline, Isochinoline,

Schweröl: Methylchinolin und Dimethylchinolin,

Anthracenöl: Acridin und Hydroacridin.

Ammoniak.

In einer ammoniakhaltigen Atmosphäre dringt Ammoniak durch die Spaltöffnungen und nicht durch die Zellwände in das Blattinnere ein, was sich leicht feststellen lässt, wenn man die mit den Spaltöffnungen versehene Unterseite der Blätter, etwa bei der Buche, mit Kakaobutter bestreicht. Setzt man dann die Blätter unter einer Glocke der Einwirkung von Ammoniakdämpfen aus, so treten an solchen Blättern keine Färbungen auf, während sie an den normalen Blättern scharf ausgeprägt

1) PFEFFER, Über Aufnahme von Anilinfarben in lebenden Zellen V Fällungen durch Ammoncarbonat im Zellsaft (S. 239). Unters a. d. Botanischen Institut zu Tübingen, II. Bd. Leipzig 1886-88.

erscheinen. Die Färbungen bleiben demnach auch an solchen Blättern aus, deren Spaltöffnungen geschlossen sind. Es eignet sich das Verhalten der Blätter gegen Ammoniak sehr gut, um Aufschluss über das Geschlossen- und Geöffnetsein der Spaltöffnungen zu erhalten, und hierfür ist seine Verwendung zuerst von WEBER¹⁾ vorgeschlagen worden. An dem Auftreten der Bräunung ist leicht erkenntlich, ob das Ammoniak in das Innere der Blätter eingedrungen ist. Übrigens hat die Berührung mit Ammoniak einen Schluss der Spaltöffnungen im Gefolge selbst dann, wenn die Wirkung nicht so bedeutend gewesen ist, dass die Blattzellen absterben. Wie bei Säuren wird auch bei der Einwirkung von Ammoniak das Auftreten von Injektionen, die immer mit Spaltöffnungen verbunden sind, beobachtet. Da das Ammoniak augenscheinlich in starker Verdünnung nicht für das Plasma tödlich ist, kann es in die Vacuolen eindringen und den Gerbstoff ausfallen. So dürfen wir denn die durch Ammoniak hervorgerufenen Verfärbungen schon bei sehr starker Verdünnung erwarten. Eingehende Untersuchungen über die Schädigungsgrenze liegen nicht vor. Da unter normalen Verhältnissen keine Ammoniakschäden an der Vegetation beobachtet werden, so muss der normale Gehalt der Luft an Ammoniak unschädlich sein. Er ist allerdings auch sehr gering. Sein Gehalt soll schwanken zwischen 1, 4 - 5, 6 mg in 100 cbm Luft²⁾. Das gibt ein Volumenverhältnis von 1 : 50.000.000 beziehungsweise von 1 : 14.000.000, also so starke Verdünnungen, dass es nicht zu verwundern ist, wenn Schädigungen ausbleiben. Die einzigen bekannten Versuche über die Grenzkonzentration³⁾ erstrecken sich nur über eine Stunde und sind mit verhältnismässig hohen Konzentrationen ausgeführt worden. Danach wurde Eiche bei einer Konzentration von 1 : 3.125, Weizen bei einer solchen von 1 : 19.000 und Kirsche und Pflaume bei einer solchen von 1 : 10.000 beschädigt, während diese beiden letzteren, als sie bei der Konzentration von 1 : 20.000 geprüft wurden, unbeschädigt blieben.

Mit der Rose habe ich einige quantitative Versuche ausgeführt und zwar in folgender Weise: Unter eine luftdicht schliessende Glasglocke wurde das Untersuchungsobjekt gestellt und mittelst der Wasserstrahl-Luftpumpe Luft durchgesogen, die einen Gasmesser passierte und die durch ein Gefäss vor der Glasglocke strich, in welches ein feiner Heber tauchte, aus dem eine wässrige Ammoniaklösung tropfte, entweder wie beim ersten Versuche in erwärmter Kalilauge oder wie bei den folgenden in einen erwärmten ERLENMEYERschen Kolben.

Erster Versuch dauerte am 11. September von 11.10. bis 5.20. Die tropfende Ammoniaklösung war so gewählt worden, dass in der Luft eine Konzentration von 1 : 100.000 herrschen sollte. Doch tropfte der Heber infolge Auftretens einer Luftblase schliesslich so langsam, dass im Durchschnitt eine Konzentration von 1 : 400.000 geherrscht hat. Bei Beendigung des Versuches wies der Rosenstock keine Beschädigungen auf; auch am folgenden Morgen waren keine sichtbar geworden. Es wurde deshalb dieser Rosenstock am 12. September noch einmal mit Ammoniak berührt. Der Versuch dauerte wieder von 10.15 bis 5 Uhr N. Die Kalilauge blieb diesmal weg und das Ammoniak tropfte direkt in den erwähnten ERLENMEYER. Die Konzentration der Ammoniaklösung war wiederum so gewählt worden, dass die Konzentration in der Luft 1 : 100.000 betrug, doch war die durchschnittliche Konzentration, wie die Berechnung ergab, geringer gewesen; 1 : 112.500. Bei Beendigung waren wiederum keine Beschädigungen aufgetreten. Nach einigen Tagen, als der Rosenstock im Garten stand, waren kleine schwarze Flecke in grösserer Zahl aufgetreten. Am 19. September war das Aussehen unverändert, am 26. hingegen waren starke Schäden aufgetreten. An einer grossen Zahl von Blättern waren punktförmige schwarze Flecke vorhanden. An einem Teil der jungen Blättchen war die kahnhartige Aufbiegung mit sehr starker Braun- bis Schwarzfärbung sichtbar. An einzelnen Blättchen waren auch mil-

1) Über eine einfache Methode zur Veranschaulichung des Öffnungszustandes der Spaltöffnungengem. Ber. a.d. Bot. Ges. XXXIV, 1916, S. 174.

2) HASELHOFF und LINDAU, Die Beschädigung der Vegetation durch Rauch, Leipz. 1903 Seite 279.

3) l. c. S. 281.

denartige Einsenkungen der Blattsubstanz in den Intercostalfeldern vorhanden. Am 5. Oktober, als die Pflanze zum letzten Male kontrolliert wurde, im wesentlichen dasselbe Bild, nur dass die Braunfärbung noch weiter um sich gegriffen hatte.

Am 28. September wurde ein ebensolcher Versuch wie der vorhergehende ausgeführt. Er dauerte von 11.40 bis 5.40; die einwirkende Konzentration belief sich auf 1 : 325.000. Bei Beendigung des Versuches waren keine Beschädigungen aufgetreten. Auch am 3. Oktober war noch alles unverändert. Am 5. Oktober hingegen war an zwei Blättchen Braunfärbung vorhanden. Einige andere Blättchen machten den Eindruck, als wenn sie auch affiziert wären.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass Ammoniak in sehr starker Verdünnung auf die Rosen schädlich einwirkt und dass dabei Schäden hervorgerufen werden, die durchaus an die in Frage stehenden erinnern. Auch in dem späten Auftreten nach Aufhören der einwirkenden Ursache zeigt sich eine weitere Übereinstimmung.

Das Auftreten der Braun- bis Schwarzfärbung an den Blättchen der Rose und das Einrollen derselben vom Rande her bei Einwirkung von Ammoniak haben bereits HASELHOFF und LINDAU¹⁾ beobachtet. Auch liegen Angaben über das Auftreten von Braun- und Schwarzfärbung in den Blättern von anderen Pflanzen vor von H.BÖRNER, E.HASELHOFF und I.KÖNIG²⁾, von O.KIRCHNER³⁾ und von HASELHOFF⁴⁾. Intensive Schwarzfärbung oder Braunfärbung lässt sich an sehr vielen Pflanzen hervorrufen, an allen Pflanzen, die in ihren Blattzellen reichlich Gerbstoff oder sich ähnlich verhaltende Stoffe enthalten. Da der Gehalt der Blätter an Gerbstoff aber mit der Jahreszeit und eventuell anderen Umständen schwankt, sind die Färbungen nicht immer gleich intensiv. Intensiv schwarze Färbungen treten beispielsweise an den Nadeln von *Pinus excelsa*, *P. sylvestris*, *P. Strobus* und an den Blättern von *Ilex aquifolium* auf.

Ammoniumsulfid.

Verhält sich wie Ammoniak, ist aber etwas weniger wirksam. Die eingehenderen Angaben über die Versuche und Versuchsergebnisse siehe Anhang C I.

Die eigentlichen Basen des Teers.

Das Experimentieren mit diesen Basen ist schwierig, weil sie teils fest, teils flüssig sind und sich leicht durch Abkühlung kondensieren, und darauf dürfte es z.B. beruhen, dass man nicht leicht mit diesen Stoffen die charakteristischen Reaktionen erhält. Es wurde eine grössere Reihe von Versuchen mit Pyridin und einige Versuche mit Lutidin, Picolin und Chinolin ausgeführt.

Wir verdanken F.OLIVER⁵⁾ einige Angaben über die Wirkung des Pyridins auf Pflanzen. Die zu erwartende Erklärung hat OLIVER an Gewächshauspflanzen, die allein er zu beobachten Gelegenheit hatte, festgestellt. Sie tritt aber stark zurück hinter anderen Erscheinungen, wie aus der Wiedergabe seiner Mitteilungen hervorgeht. Die Pflanzen wurden unter Glasglocken gestellt und daneben wurde Löschpapier gelegt, auf das ein oder mehrere Tropfen Pyridin geträufelt waren.

„Wenn ein Zweig von *Bouvardia* in der angegebenen Weise behandelt wird, so beobachtet man, dass die Blätter von Stunde zu Stunde durchsichtiger werden. Zuerst werden die Ränder und die Blattspitzen durchscheinend, dann entstehen mitten auf der Spreite durchscheinende Flecken. Das Grüne des Blattes wird gleichzeitig ein wenig dunkler. In allen Zellen tritt Plasmolyse ein, in den Epidermiszellen

1) Die Beschädigung der Vegetation durch Rauch. Leipzig 1903, S. 279 ff.

2) Landwirtsch. Jahrb. 1892, Bd. 21. S. 421.

3) Arb. d. Deutsch. Landw. Ges. 1902, Heft 71, S. 230.

4) l. c. S. 283.

5) Journ. of the Hortic. Soc. 1893, Bd. 16 S.28. Citiert nach HASELHOFF und LINDAU. Die Beschädigung der Vegetation durch Rauch. S. 300, Leipzig 1903.

scheidet sich Gerbstoff mit leichter Bräunung des Protoplasmas aus. Die Chlorophyllkörner sind nicht wesentlich alteriert, nur durch das Zusammenziehen des Plasmaschlauches wird ihre Gestalt leicht verändert, ihre Farbe bleibt aber erhalten. *Rhododendron* und *Hydrangea hortensis* zeigten leichte Gelbfärbung der Chromoplasten. OLIVER sucht dieses Verhalten damit zu erklären, dass er annimmt, die Säure der durch das Pyridin abgetöteten Zellen hätte auf die Chlorophyllkörner gewirkt.

Ganz ähnliche Resultate wie *Bouvardia* zeigten auch andere Gewächshauspflanzen wie z.B. *Justicia carnea*, *Centropogon lucianus*, *Dendrobium nobile*, *Conoclinium lanthum*, *Hydrangea hortensis*, *Begonia* u.a.

Das Auftreten der braunen Gerbstoff-Färbung hängt von dem Gehalt der Zellen an Gerbstoff ab; je grösser dieser ist, um so stärker ist die Bräunung.

Wenn die Pyridindämpfe zuerst auf die spaltöffnungsreiche Unterseite des Blattes einwirkten, so trat eine grössere Schädigung des Zellgewebes ein, als wenn die spaltöffnungsfreie Oberseite zuerst der Wirkung ausgesetzt wurde. Daraus ist zu schliessen, dass die Pyridindämpfe hauptsächlich durch die Spaltöffnungen in das Blattinnere eindringen.

In gleicher Weise wie mit Pyridin wurde experimentiert mit Lutidin, Picolin, Chinolin und Nicotin. Diese Körper wurden ebenso in Dampfform zur Anwendung gebracht; der letztgenannte Stoff wurde unter die Glocke gebracht, indem Dämpfe von verbrennendem Taback durch eine Röhre eingeleitet wurden. Die Wirkung aller dieser Stoffe ist der des Pyridins gleich¹⁾.

Ich selbst habe zunächst einige Versuche mit Rose in verschiedener Weise ausgeführt (Anhang C 88 a), ferner im Räucherhaus eine grössere Reihe verschiedener Pflanzen beräuchert (C II b) und schliesslich noch Versuche angestellt mit Freilandexemplaren von Birke, Esche und Rosskastanie, bei denen Pyridindämpfe über die in Glasglocken luftdicht eingeschlossenen Wipfel geleitet wurden.

Im reinen Zustande ist nach diesen Versuchen das Pyridin nur in hoher Konzentration schädlich. Die Art der Schädigung entspricht der von Basen in allen den Fällen, wo bräunliche und schwärzliche Farbentöne auftreten, die durch die Ausfällung von Gerbstoffen bedingt sind. Bei der Esche ist die Färbung mehr rot; hier handelt es sich auch nicht um Gerbstoff, sondern um Quercitrin²⁾. Nur bei *Mercurialis* blieb der dunkle Farbenton aus. Augenscheinlich fehlt hier der Gerbstoff; die beschädigten Stellen sehen weiss oder höchstens gelblichweiss aus.

In einzelnen Fällen hat die Einwirkung ein schnelles Absterben im Gefolge gehabt. Bei der Rose betraf das die jüngeren Blätter, vermutlich weil in sie das Pyridin in grösserer Menge durch die sarte Membran eingedrungen ist und dadurch den Tod herbeigeführt hat. Bei anderen Pflanzen muss man eine grössere Empfindlichkeit der Zellen annehmen. Auffällig ist dass bei einigen Pflanzenarten wie Ahorn und Rose auch eine Verfärbung des Chlorophylls neben dem Auftreten der Gerbstoffausfällungen zu beobachten war. Auch diese Erscheinung wird man so erklären müssen, dass das Pyridin vielleicht durch die Spaltöffnungen eingedrungen ist und die Zellen getötet hat.

Lutidin.

Hiermit wurde ein Versuch ausgeführt. Als Versuchspflanze diente wieder die Rose. Es wurde ein Rosenstock in eine Glasglocke eingeschlossen. In einem ERLÉN-MEYERschen Kolben wurde 1 cem Lutidin mit Wasser gemischt, verdampft u. diese Dämpfe mittelst der Wasserstrahl-Luftpumpe über die Versuchspflanze geleitet. Der Versuch wurde am 11. Oktober ausgeführt und dauerte von 9.30 bis 10.40. Während dieses Zeitraumes gingen 180 Liter durch die Glocke. Die Verdampfung des Lutidins war bereits um 10.10 beendet. In der Glasglocke waren starke Nebel aufgetreten. Bei Beendigung des Versuches waren keine Schäden an den Blättern sichtbar. Am 12.

1) HASELHOFF und LINDAU, l.c. S. 300.

2) DEKKER, Die Gerbstoffe. Berlin 1913, S. 478.

waren vereinzelt an einigen Blättchen bräunliche Färbungen aufgetreten. Am 14. Oktober war die Färbung an mehreren Blättchen sichtbar.

Picolin.

Es wurde wie bei dem Versuch mit Lutidin verfahren. Es wurde 1 ccm Picolin, mit etwas Wasser gemischt, verdampft. Es traten schwache Nebel in der Glocke auf. Der Versuch dauerte von 11.3 bis 12.5. Es waren während dieser Zeit 95 Liter durch die Glasglocke hindurchgegangen. Dann wurde noch einige Zeit gepumpt, um überschüssiges Picolin möglichst zu entfernen. Bei Beendigung des Versuches waren keine Schäden vorhanden. Am 12. Oktober wurde an vereinzelt Blättchen bräunliche Färbung bemerkt. Am 14. waren deutlich braune Flecke an einigen Blättchen sichtbar.

Chinolin.

Die Versuche mit Chinolin wurden nur mit der Rose in analoger Weise wie mit Picolin und Lutidin ausgeführt, nur mit dem Unterschiede, dass verschiedene Absorptionsmedien vorgelegt wurden.

1. Versuch. Zwischen dem ERLÉNMEYER, in dem das Chinolin verdampft wurde und der Glasglocke war nur eine leere Waschflasche eingeschaltet, in der sich das sich kondensierende Chinolin wieder niederschlagen konnte. Es wurden 5 g verdampft. Der Versuch dauerte von 11.10 bis 11.55. Es entstanden dichte graue Nebel, die zunächst die Waschflasche und dann die Glocke erfüllten. Es wurde so lange gepumpt, bis alle Dämpfe aus der Glocke entfernt waren. Trotzdem war bei Beendigung des Versuches noch ein Geruch nach Chinolin vorhanden. Ein Teil der Blätter war bereits beschädigt. Sie sahen oberflächlich schwärzlich aus. Mit Ausnahme eines Blättchens war die Beschädigung nur oberflächlich, bei diesem einen ging sie aber durch das ganze Blättchen. Am folgenden Tage hatten die schwärzlich gewordenen Blättchen sich gelblich oder rötlich verfärbt. Am folgenden Tage hatten die beschädigten Blättchen z.T. rotbraune Ränder bekommen. In diesen Fällen reichte die Beschädigung durch die ganze Blattmasse hindurch.

Die mikroskopische Untersuchung lehrt, dass in den Epidermiszellen durch das Chinolin Gerbstoff-Ausscheidungen hervorgerufen worden sind. Wo das Blatt rotbraun geworden ist, sind die Palissadenzellen abgestorben. In einigen Palissadenzellen des unversehrten Mesophylls finden sich Gerbstoffausscheidungen in den Vacuolen.

2. Versuch. Es wurden 2 Waschflaschen mit verdünnter Schwefelsäure zwischen Erlenmeyer und Glasglocke eingeschaltet. Nun durfte man erwarten, dass die Schäden ausblieben. Es wurde 1 ccm Chinolin verdampft und zwar von 4.10 bis 5 Uhr. Während dieser Zeit gingen durch die Glasglocke 205 Liter hindurch. Nach der Verdampfung blieb ein Rückstand, was den Verdacht erweckte, dass das Chinolin nicht rein war. Schwache Nebel gelangten noch bis in die Glocke. Aber trotzdem sind keine Schäden aufgetreten, auch nach 14 Tagen nicht.

3. Versuch. Die erwähnten Verunreinigungen veranlassten mich, Waschflaschen mit konzentrierter Schwefelsäure einzuschalten, um einige Beimengungen im Nebel zu absorbieren und zu vernichten. Es wurde wieder 1 ccm während einer Stunde verdampft, dabei gingen 100 Liter Luft hindurch. Die Nebel gelangten auch hier wieder bis in die Glocke. Trotzdem sind keine Schäden aufgetreten, selbst nach 14 Tagen nicht.

4. Versuch. Es wurden zwischen Erlenmeyer und Glasglocke 2 Waschflaschen mit Natronlauge eingeschaltet, um eventuelle Phenole zu absorbieren. Es wurde von 11.15 bis 11.35 1 ccm Chinolin verdampft und 50 Liter Luft durchgesogen. Starke graue Nebel drangen durch die Natronlauge bis in die Glocke. Selbst nach Beendigung des Versuches blieb die Rose noch einige Zeit in der Chinolin haltenden Atmosphäre stehen, damit dies noch einige Zeit einwirken könnte. Es sind keine Schäden aufgetreten, selbst nach 4 Tagen nicht.

Aus den vorstehenden Versuchen geht hervor, dass Chinolindämpfe nur in höherer Konzentration schädlich sind, wenn sie allein auf die Rose einwirken. Obgleich in allen Fällen, trotzdem durch Vorlage von Schwefelsäure, verdünnter oder konzentrierter, die Möglichkeit für eine Absorption der Base gegeben war, sind die Nebel stets, wenn auch nicht immer in gleicher Menge, in die Glocke eingedrungen, sodass damit die Möglichkeit für eine Einwirkung des Chinolins gegeben war. Dennoch ist eine Schädigung nur im ersten Versuch aufgetreten, wo eine grössere Menge von Chinolin verdampft wurde, und wo ausserdem von den Dämpfen nichts durch Absorptionsmittel zurückgehalten wurde.

Die im ersten Versuche entstandenen Schäden tragen auch nicht so ganz den typischen Charakter der Teerschäden an sich, wie sie z.B. auftreten beim Verdampfen von Anthracenöl, wenn die Phenole absorbiert werden. Der bräunliche oder schwärzliche Farbenton ist viel schwächer, als wenn die Ausscheidungen in den Epidermiszellen erheblich geringer wären als im anderen Falle. Auch beschränkt sich die Wirkung des Chinolins nicht - und das mag dem hohen Gehalt an Dämpfen in der Glocke zuzuschreiben sein - auf die Ausfällung des Gerbstoffs, sondern hat direkt zur Tötung der Palissadenzellen geführt.

Acridin.

Da nach EWERT das Anthracenöl infolge seines Gehaltes an Anthracen, das er als den eigentlichen Schädiger ansieht - besonders schädlich ist, schien es mir wichtig, die Wirkung der Basen dieser Teerfraktion, des Acridins und seiner Verwandten, zu prüfen; denn unter der Voraussetzung, dass die basischen Stoffe nie schädlichen sind, durfte erwartet werden, im Acridin und seinen Verwandten die eigentliche Ursache der Teerschäden zu finden. Es kommt hinzu, dass der Gewerbeinspektor MEYER in Hamburg es schon 1913 sehr wahrscheinlich gemacht hat, dass Acridin der schädliche Stoff ist. Ein Gutachten wurde die Veranlassung, dass er Teerdämpfe auf Pflanzen einwirken liess. Er sagt über seine Versuchsergebnisse folgendes:

"An einem Tage kam ich in die Fabrik, als sich in einer Blase Pech in einer Temperatur von 280° befand, welches nach weiterer Abkühlung in die Pechvorlage abgelassen werden sollte. Um die Wirkung der Pechdünste beobachten zu können, veranlasste ich die Betriebsleitung, das Pech heisser abzulassen, als dieses sonst geschieht. Das Überlassen begann bei einer Temperatur von 255°. Aus der Entlüftungsvorrichtung der Pechvorlage entwichen zunächst gelbliche, später weisse Dünste, welche letztere sich als gelblicher Niederschlag auf dem Weissblechdach niederschlugen. In diese Dünste habe ich, und zwar 1/2 bis 2 Minuten, frische Erbsen- und Kartoffelblätter gehalten. Dieselben bedeckten sich an einzelnen Stellen mit einem fettigen gelben Niederschlag. Sie rochen sehr unangenehm; der Geruch haftete noch nach mehreren Tagen. Am anderen Tage hatten sich die Blätter, mit Ausnahme der Stellen, welche mit der Fettschicht bedeckt waren, wo sie die grüne Farbe behalten hatten, bräunlich bis schwarz gefärbt; an den Kartoffelblättern waren die einzelnen Härchen als gelbe Punkte zu unterscheiden, auch zeigten sich schwarze Flecke. Um festzustellen, welche Bestandteile der Dünste die schädigende Wirkung hervorrufen, habe ich einen Teil der gelben Niederschläge durch das hiesige öffentliche chemische Untersuchungsamt untersuchen lassen. Aus dem Untersuchungsbefund geht zunächst hervor, dass in dem Niederschlage kein Phenol vorhanden war. Dagegen bezeichnet es der Befund als sehr wahrscheinlich, dass darin Acridin enthalten war. Von dem Acridin aber ist bekannt, dass es auch in verdünnten Lösungen seiner Salze auf der Haut heftiges Brennen hervorruft. Auf die Wirkung dieser Verbindung wird auch die Erscheinung zurückgeführt, dass sich für manche Personen eine sehr unangenehme Reizung der Teerdämpfe auf die Haut bemerkbar macht; besonders im Frühjahr, wenn es wärmer wird, empfinden sie einen sehr unangenehmen Juckreiz im Gesicht, der oft erst nach Tagen und Wochen verschwindet. Auf diesen Stoff ist also vermutlich auch das Verbrennen des Gesichts und der Hände der Kläger und Zeugen zurückzuführen¹⁾.

1) "Rauch und Staub". III. S. 295. Ref. nach Zentr. Bl. f. Gewerbehyg. 1913 N 8. 149/56.

Ich habe mich vergeblich bemüht, von irgend einer Seite reines Acridin zu erhalten und damit zu experimentieren. Auf Anraten von RÜTGERs Werken, Aktien-Gesellschaft, habe ich mich damit begnügt, Versuche anzustellen mit dem Basengemisch, das in dem Anthracenöl vorkommt. Mit verdünnter Schwefelsäure wurden die Basen dem Anthracenöl entzogen, aus diesem Extrakt die Basen durch Natronlauge ausgefällt und dann das Acridin überdestilliert. Man erhält dann nicht reines Acridin, sondern auch die anderen in dieser Fraktion vorkommenden Basen. Mit dieser milchigen Flüssigkeit habe ich zwei Versuche ausgeführt. Im ersten wurde sie unter dem Digestorium mit verstopften Abzuge verdampft. Es entstanden dabei schwache Nebel. Die Rose, die zum Versuch gedient hatte, blieb von Beschädigungen dauernd frei. Beim zweiten Versuch wurde die Flüssigkeit im Zinkgefäß verdampft und die Dämpfe mittelst der Wasserstrahl-Luftpumpe über die in der Glocke angeschlossene Rose geleitet. Ein Teil der Dämpfe schlug sich in fester Form bereits im Zuleitungsrohr nieder; dennoch war die Glocke mit dichten grauen Nebeln erfüllt. Das Verdampfen hatte eine Viertelstunde in Anspruch genommen, Luft wurde eine Stunde lang (430 Liter) durchgeleitet. Schäden sind aber auch hier nicht aufgetreten.

Demnach schien die Menge Acridin, die zu den Versuchen benutzt wurde, nicht ausreichend zu sein, um eine Wirkung zu erzielen. Um ein etwas grösseres Quantum Acridin zu erhalten, habe ich die mit Natronlauge ausgefallten Basen nicht destilliert, sondern abfiltriert und den Niederschlag zusammen mit dem Filter im Erlenmeyer verdampft, aus dem die Dämpfe wie im vorhergehenden Versuch mittelst der Wasserstrahl-Luftpumpe über die Rose in der Glocke geleitet wurden. In der Glasglocke traten dichte Nebel auf; dennoch sind keine Schäden beobachtet worden, selbst nach längerer Zeit nicht.

Dieser Versuch wurde mit einer grösseren Menge Acridin wiederholt, aber mit demselben Ergebnis.

Demnach ist das Acridin für die Rose nicht gefährlich oder höchstens in sehr hoher Konzentration, was nicht überrascht, da es ein fester Körper ist. Allerdings sind die Bedingungen, unter denen das Acridin in den Teerdämpfen wirkt, ganz andere. Es dürfte in ihnen gleichsam gelöst sein und dadurch die Möglichkeit haben zu wirken, wenn sich die Teertröpfchen auf den Blättern niederschlagen. Ob eine derartige Wirkung möglich ist und stattfindet oder ob das Acridin wirklich unschädlich ist, lässt sich nicht entscheiden.

Die Prüfung der Basen und zwar der reinen Substanzen bzw. Gemische derselben zeigt, dass die typischen Teerschäden durch Basen hervorgerufen werden können, dass sie aber bei Anwendung der eigentlichen Teerbasen gar nicht oder nur bei hohen Konzentrationen auftreten. Nur Ammoniak erzeugt schon bei starker Verdünnung die typischen Schäden. Nun ist es aber nicht ausgeschlossen, dass auch die anderen Basen in geringer Verdünnung schädigen unter den Umständen, unter denen sie sich in den Teerdämpfen befinden. Das lässt sich aber vor der Hand nicht entscheiden.

5. Neutrale stickstoffhaltige Körper (Carbazol).

Mit Carbazol wurden 2 Versuche mit der Rose angestellt. Es wurde etwas in einem Schälchen unter dem Digestorium mit zugestopftem Abzuge verdampft, ohne dass die daneben stehende Rose beschädigt wurde.

Im zweiten Versuche wurden mittelst der Wasserstrahl-Luftpumpe Carbazoldämpfe durch die Glocke geleitet, in der die Rose eingeschlossen war. Hier traten typische Teerschäden auf.

Dennoch bin ich nicht geneigt anzunehmen, dass die Teerschäden durch neutrale stickstoffhaltige Körper hervorgerufen werden; denn das benutzte Carbazol, das ich der Liebenswürdigkeit von RÜTGERs Werken in Berlin verdanke, wofür ich an dieser Stelle meinen herzlichen Dank aussprechen möchte, war nicht chemisch rein. Es enthielt nur 94 % Carbazol, sodass ihm sehr wohl Basen beigemischt sein können.

Von den 5 untersuchten Körperklassen, organischen Schwefelverbindungen, Kohlen-

wasserstoffen, Phenolen, basischen und neutralen stickstoffhaltigen Stoffen kommen nur die basischen stickstoffhaltigen als Erzeuger der Teerschäden in Betracht. Die anderen rufen entweder keine Schäden oder andersartige hervor. Bei den Phenolen treten ähnliche Ausscheidungen auf wie bei den basischen Stoffen, aber es ist für sie sehr charakteristisch, dass sie nie allein auftreten, sondern in Gesellschaft von Veränderungen in der plasmatischen Beschaffenheit der Zellen, die an Skureschäden erinnern. Ein Einwand gegen das Gesagte scheinen die Versuchsergebnisse mit Anthracen und Carbazol zu sein, ich werde aber später zeigen, dass es nur scheinbar ist, dass hier Basen im Spiele sind.

Nun könnte es scheinen, dass die reinen Substanzen sich anders verhalten, als wenn sie sich im Teer befinden und im Teerdampf zur Wirkung kommen. Ich habe deshalb eine Versuchsreihe ausgeführt, bei welcher künstlich erzeugte Teerdämpfe, vordem sie auf die Pflanze trafen, wechselnde Absorptionsmedien passieren mussten. Aus dem Ausbleiben oder Auftreten der Schäden und ihrer Natur sollte dann geschlossen werden, von welchen Körpern die Teerschäden hervorgerufen werden. Als Versuchspflanze diente vorwiegend die Rose, die luftdicht in einer Glasglocke eingeschlossen wurde. Die zu prüfende Substanz wurde teils in einem ERLENMEYERschen Kolben, teils in einem Zinkgefäß verdampft, die mit einem Zu- und Ableitungsrohr versehen waren, sodass die Dämpfe mitgerissen wurden, wenn mittelst der Wasserstrahl-Luftpumpe Luft durchgesogen wurde.

Um Kohlenwasserstoffe, besonders Anthracen, auszuschcheiden, werden die Dämpfe, die aus dem Entwicklungsgefäß herauskommen, durchgeleitet durch:

- a. eine leere oder mit Watte gefüllte weite und lange Röhre oder
- b. eine leere Waschflasche anstelle der Röhre bei a., die in mehreren Fällen, um die Abkühlung des Dampfes zu beschleunigen, durch Eis gekühlt wurde oder
- c. eine Waschflasche, die Pikrinsäure enthielt, oder
- d. mehrere Waschflaschen, die pikrinsaures Natrium enthielten.

Da sich Pikrinsäure, nach den Angaben von EWERT, in Benzol gelöst, mit Anthracen verbindet, wurde versucht, ob es nicht auch durch eine wässrige Lösung von Pikrinsäure zurückgehalten werde. Da aber Pikrinsäure auch die Basen zurückhält, was möglichst vermieden werden sollte, wurde versucht, an ihrer Stelle eine alkalische Lösung von pikrinsaurem Natrium zu verwenden. Wahrscheinlich sind aber die Pikrinsäure und das pikrinsaure Natrium chemisch ohne Einwirkung auf das Anthracen gewesen und haben nur physikalisch das Anthracen zurückgehalten.

Zur Absorption der Phenole wurde entweder Natronlauge oder konzentrierte Schwefelsäure vorgelegt. Im ersteren Falle mussten Schäden auftreten, die nur von basischen Stoffen herrühren konnten, wenn die Absorption durch die Natronlauge vollkommen war. Durch die konzentrierte Schwefelsäure sollten aber nicht nur die Phenole zerstört, sondern auch die Basen absorbiert werden, sodass unter diesen Versuchsbedingungen überhaupt keine Schäden an der Versuchspflanze auftreten durften. Da aber diese Erwartungen nicht in Erfüllung gingen, wurde in einem anderen Versuch hinter der konzentrierten Schwefelsäure verdünnte eingeschaltet.

Die eingehende Beschreibung der Versuche findet sich im Anhang unter D, und zwar wurden die Versuche ausgeführt mit Dämpfen von Teer (I), von sogenannten grünen Kohlen (II) und von Anthracenöl (III). Der Teer war aus der städtischen Gasanstalt geholt worden. Grüne Kohlen sind die ungebrannten Kohlenstifte. Sie standen mir zufällig zur Verfügung, und ich habe sie benutzt, da auch EWERT mit Kohlenstiftenteer experimentierte. Mit Anthracenöl habe ich die meisten Versuche ausgeführt, weil man auf Grund der Angabe von EWERT voraussetzen musste, dass diese Teerfraktion den schädlichen Stoff ganz besonders reichlich enthält, wenn auch nicht ausschliesslich. Denn die Teerschäden werden auch mit den anderen Teerfraktionen mit Ausnahme des Leichtöles erhalten. So konnte ich mit Teer von drei verschiedenen Herkünften experimentieren.

Bei seiner leichten Kondensierbarkeit muss das Anthracen in den unter a - d angegebenen Vorlagen zurückbehalten werden, und so sind die an der Versuchspflanze auftretenden Schäden keine Anthracenschäden. Nur in den Fällen, wo Teernebel in die Glocke eingedrungen sind, treten Schäden auf. Sie blieben vollständig aus

in dem Versuch mit vorgelegter Watte. Hieraus geht aber hervor, dass die Teerschäden keine reine Gasschäden, sondern an die Nebelnatur des Teers gebunden sind, was auch darin zum Ausdruck kommt, dass die schädigende Ursache im Gegensatz zu den mineralischen Säuren durch die Membranen in das Innere des Blattes eindringt.

Die Phenole wurden nicht vollkommen durch die Natronlauge absorbiert. Es traten an der Versuchspflanze sowohl Phenolschäden wie Teerschäden auf. Besser funktionierte die konzentrierte Schwefelsäure. Nun blieben die Phenolschäden aus, aber nicht die Teerschäden. Man hätte aber erwarten dürfen, dass die Pflanze vollständig unbeschädigt geblieben wäre. Der die Schäden verursachende Stoff wird also von der konzentrierten Schwefelsäure nicht oder nicht vollkommen absorbiert. Die Absorption nahm wohl zu, war aber auch nicht vollkommen, als noch verdünnte Schwefelsäure hinter der konzentrierten eingeschaltet wurde. Nichts desto weniger muss es sich um Basen handeln. Von anderen Stoffen könnten nur die neutralen stickstoffhaltigen Körper in Betracht kommen, da sie weder von Natronlauge, noch von konzentrierter Schwefelsäure absorbiert werden, also z.B. Carbazol. Dies ist aber bei gewöhnlicher Temperatur fest und muss sich infolgedessen auch dort niederschlagen, wo das Anthracen zurückgehalten wird. So bleibt kein anderer Schluss übrig, als dass die Basen nicht vollkommen genug absorbiert wurden. Es kann das nicht überraschen, da es bekannt ist, wie schwierig manche Stoffe absorbiert werden, wenn ein Luftstrom durch Flüssigkeit hindurchstreicht. Für ungenügende Absorption spricht auch die Beobachtung, dass in einer in einzelnen Versuchen hinter der Glasglocke eingeschalteten Waschflasche mit verdünnter Schwefelsäure Basen nachgewiesen wurden. Aus später mitzuteilenden Versuchen geht hervor, wie ausserordentlich schwierig und unvollkommen die Absorption der Basen durch Schwefelsäure unter den gegebenen Versuchsbedingungen gegeben ist. Wenn es sich nun um eine Base handelt, welche in sehr starker Verdünnung schädlich wirkt, so genügt diese mangelhafte Absorption, um noch das Auftreten von Schäden zu ermöglichen. Als Stütze für die Auffassung, dass die Basen die schädlichen Stoffe sind, darf wohl darauf hingewiesen werden, dass die typischen Teerschäden bedeutender und umfangreicher sind, wenn die Wirkung der Phenole ganz ausgeschlossen ist, was sich wohl nur so erklären lässt, dass die Basen durch das Phenol gebunden oder auf irgend eine Weise an ihrer Wirkung gehindert werden.

In Ergänzung hierzu möchte ich Untersuchungen mitteilen, die ich vor länger als 1 1/2 Decennien Gelegenheit hatte, mit den Abgasen einer Fabrik, die Teer bearbeitet, auszuführen. Die Abgase enthielten Teerdämpfe und die Verbrennungsprodukte von Generatorgas.

Untersuchungen mit den teerhaltigen Abgasen einer Fabrik.

Die Veranlassung zu diesen Untersuchungen gaben Vegetationsschäden, die in der Nachbarschaft der Fabrik aufgetreten waren. Die Abgase strömten aus einem hohen Kamin aus. Zunächst prüfte ich, ob die beobachteten Schäden tatsächlich von den Abgasen hervorgerufen werden können und zwar in der folgenden Weise.

Die Kamingase wurden durch ein Rohr dem Kamin entnommen und dann über die in einer Glasglocke eingeschlossene Versuchspflanze (Rose) geleitet. Es traten hierbei starke Säureschäden auf, die im Freien niemals beobachtet wurden. Daneben erschien Braun- bis Schwarzfärbung an den Blättern und zwar in derselben Weise, wie sie im Freien beobachtet wurde. Durch Vorlegung geeigneter Absorptionsmittel gelang es, die Säureschäden auszuschalten, sodass die anderen Schäden in voller Reinheit hervortraten. Hiermit ist bewiesen, wenn es eines solchen Beweises überhaupt bedurfte, dass die dunklen Färbungen keine Säureschäden sind. Augenscheinlich sind die diese Färbungen hervorrufenden Stoffe in viel grösserer Verdünnung schädlich als die mineralischen Säuren - in diesem Falle Schwefelwasserstoff und schweflige Säure. Infolgedessen werden im Freien keine Säureschäden wahrgenommen. Die austretenden Säuren erreichen also sehr schnell einen derartigen Grad der Verdünnung, dass sie unschädlich werden. Davon habe ich mich auch noch direkt durch besondere Versuche überzeugt.

Durch ein Zinkrohr wurde ein Teil der Abgase dem Kamin entnommen und über das Dach des Fabrikgebäudes geleitet. Bei ihrem Austreten aus dem Rohr wurden die Abgase vom Winde erfasst und über die Dächer der Fabrikgebäude hingeführt. Zwischen 1 und 125 m vom Zinkrohr entfernt waren auf den Dächern Rosenstöcke aufgestellt, sodass sie von den Abgasen getroffen werden mussten. Überall traten die charakteristischen dunklen Färbungen und die kahnhartige Aufwärtskrümmung der Blättchen auf, während Säureschäden nur bis auf kurze Entfernung, 1 - 6 m, wahrzunehmen waren. Hier konnten sie sogar vorherrschen.

Durch diese Versuche war erwiesen, dass die im Freien auftretenden Vegetationsschäden durch den Rauch dieser Fabrik hervorgerufen wurden und dass sie nur herrühren konnten von teerigen Beimischungen der Abgase. Es schien aber wünschenswert zu sein, zu ermitteln, welcher Stoff oder welche Stoffe als der oder die Urheber der Schäden in Betracht kämen. Ich habe deshalb Vertreter der einzelnen im Teer vorhandenen Körperklassen geprüft und festgestellt, dass nur Basen als Schädiger in Betracht kommen konnten, und dass sehr wahrscheinlich der eigentliche Schädiger Ammoniak ist. Die damals ausgeführten Versuche sind bereits oben bei der Besprechung der einzelnen Stoffe mitgeteilt worden. Sind die Basen die schädigenden Stoffe, so muss der Kaminrauch für die Pflanzen unschädlich werden, wenn es gelingt, durch geeignete Absorptionsmittel die Basen aus dem Rauch zurück zu halten. Ich habe deshalb eine Reihe von Versuchen ausgeführt, bei welchen der Kaminrauch durch die Glocke, in welcher die Versuchspflanze eingeschlossen war, mittelst der Wasserstrahl-Luftpumpe hindurchgeleitet wurde, nachdem er verschiedene Absorptionsgefässe passiert hatte, also in derselben Weise wie die oben erwähnten Versuche mit Teer und Teerfraktionen.

In das Zinkrohr, aus dem die Abgase ausströmten, wurde ein Glastrichter hingehängt und mit einer Rohrleitung verbunden, die zu den Absorptionsgefässen hinführte und diese mit der Glocke und der Wasserstrahl-Luftpumpe verband. Vor der Pumpe war noch ein Gasmesser eingeschaltet, um die Menge des durchgeströmten Rauches messen zu können. Es mussten die Absorptionsmittel so gewählt werden, dass sowohl die im Rauch enthaltenen Säuren als auch die basischen Körper absorbiert wurden. Mit Hilfe von Kalilauge und Kalk gelang die Absorption der Säuren, schwieriger erwies sich von vorneherein die Absorption der basischen Stoffe. Die Schwefelsäure schien ein wirksames Mittel dazu zu sein, doch waren damit auch Fehlerquellen verknüpft. Durch die Schwefelsäure werden nicht nur die Basen gebunden, sondern auch andere organische Stoffe zerstört und damit dem Rauch entzogen. Obendrein erfolgt diese Zerstörung unter Reduktion der Schwefelsäure, wobei schweflige Säure auftritt, die wiederum beseitigt werden musste, was nicht allzu schwierig war. Die Hauptschwierigkeit lag aber darin, dass die Schwefelsäure bei einer Luftbewegung von 100 Litern in der Stunde die schädigenden Stoffe nicht vollkommen absorbierte. Um die Absorption zu erleichtern, wurden in die Trockentürme probeweise verschiedene Stoffe, welche die absorbierende Oberfläche vergrössern wie Bimstein, Chamottestücke, Porzellan- und Glasscherben, Petrolkoks, die mit Schwefelsäure getränkt bzw. benetzt wurden, hineingebracht. Für die Kalilauge wurde ebenso verfahren. In den letzten Versuchen wurden aber in Bezug auf die Schwefelsäure diese Hilfsmittel verlassen und nur eine grössere Zahl von Waschflaschen mit Schwefelsäure vorgelegt. Es wurde auch probiert, ob nicht vorteilhaft eine Kühlung des Rauches vor der Absorption vorgenommen würde, um einen Teil der Stoffe auszuschcheiden. Die Kondensation erwies sich in der Tat als nützlich. Sie geschah durch Eis. In den letzten Versuchen, die einen vollen Erfolg versprachen, war die Versuchsanordnung folgende:

1. Ein durch Eis gekühltes Gefäss
2. Fünf mit Schwefelsäure gefüllte Waschflaschen
3. Zwei Türme, die mit Kalilauge getränkte Porzellan- und Glasscherben enthielten.
4. Zwei Türme mit Kalistücken.
5. Zwei Flaschen mit Kalilauge.
6. Eine Flasche mit Silbernitrat.
7. Die Glocke mit dem Rosenstock.

Das Silbernitrat war eingeschaltet worden um feststellen zu können, ob etwa Säuren und Basen noch im Rauch vorhanden sind, nachdem die verschiedenen Absorptionsmittel passiert worden waren; teerige Produkte sind durch alle diese Absorptionsmittel hindurchgegangen, was sich in einer Gelb- bis Braunfärbung zu erkennen gab, wenn ein Wattebausch vorgelegt worden war. In den meisten Versuchen war die Glocke mit gelblichen Nebeln erfüllt, ein Zeichen, dass teerige Stoffe in die Glocke gelangt und nicht durch die Watte zurückgehalten worden sind, wie in Versuch 4 (Anhang D I). Vermutlich ist es dem Umstande, dass es nicht gelang, den Nebel vollständig aus der Glocke auszuschliessen, zuzuschreiben, dass es auch nicht gelungen ist, die Basen restlos zu absorbieren; denn selbst in den Versuchen 9 und 10 (Anhang E), welche die Gewähr für ein volles Gelingen zu bieten schienen, liess sich mit NESSLERs Reagenz noch etwas Ammoniak im Silbernitrat nachweisen. Man wird deshalb wohl annehmen dürfen, dass Ammoniak auch noch durch die Glocke hindurchgegangen ist; und Ammoniak hat also auch die Rose schädigen können. Und diesem Umstande schreibe ich es zu, dass noch Schädigungen aufgetreten sind. Drei Tage nach Beendigung der Versuche waren noch keine Schäden aufgetreten. Drei Tage war die übliche Frist, in der die Schäden zu erscheinen pflegten. Als diese Frist verstrichen war, nahm ich an, dass die Schädigungen ausgeblieben waren, und dass es gelungen war, die schädigenden Stoffe vollständig zu absorbieren. Ich brach damals die Versuche ab, was übrigens auch schon wegen der vorgeschrittenen Jahreszeit in kurzem hätte geschehen müssen. Nach 8 Tagen waren aber, wie mir mitgeteilt wurde und die eingesandten Blätter erkennen liessen, die typischen Schäden aufgetreten, allerdings schwach und in geringerem Umfange.

Ob es sich in allen den Fällen, wo Ammoniak nachzuweisen war, um freies Ammoniak oder um Verbindungen desselben, anorganischer oder organischer Natur handelt, muss dahingestellt bleiben. Bei der im Kamin herrschenden Temperatur muss freies Ammoniak vorhanden gewesen sein, und es ist nicht notwendig, dass es bei der Abkühlung immer durch Säuren gebunden worden ist. Jedenfalls konnte in unserem Versuch durch die vorgelegten Medien das Ammoniak nicht vollständig absorbiert und durch die Säuren gebunden werden. Infolgedessen liess sich Ammoniak meistens in allen Absorptionsgefässen nachweisen. So war in Versuch 9 reichlich Ammoniak vorhanden im Condenswasser (in 35 ccm Flüssigkeit aus 523 Litern Rauch), in sämtlichen fünf Waschflaschen mit Schwefelsäure, im ersten Kaliturm, der allein darauf geprüft wurde, im Silbernitrat, während die Kalilauge in den Waschflaschen höchstens Spuren von Ammoniak enthielt.

Wenn es nun auch nicht gelungen ist, die Schäden durch Absorption vollständig auszuschliessen, so kann doch mit einer an Sicherheit grenzenden Wahrscheinlichkeit geschlossen werden, dass sie durch Basen hervorgerufen werden. Dafür spricht, dass unter den gewählten Versuchsbedingungen andere schädigende Stoffe nicht in die Glocke mit der Rose gelangt sein können, und dass die Schäden abnehmen und sich im Auftreten verzögern, je mehr mit Schwefelsäure gefüllte Waschflaschen zur Absorption von Basen vorgelegt wurden. Auch scheinen, wenigstens in den Versuchen, die Schäden ausschliesslich durch Ammoniak verursacht worden zu sein. Für das Pyridin wurde ermittelt, dass es sich nicht an der Schädigung beteiligt haben kann. Im ersten Versuch, einem blinden Versuch, wurde im Condenswasser Pyridin nachgewiesen, im zweiten Versuch waren die hinter der Glocke angebrachte Watte und die der Glocke vorgelegte Schwefelsäure frei von Pyridin. Es muss deshalb in allen Versuchen bereits durch die Abkühlung das Pyridin aus dem Rauch ausgeschieden worden sein. Wie Pyridin dürften sich aber Lutidin, Picolin und Chinolin verhalten, also auch sie dürften an den in den Versuchen aufgetretenen Schäden unbeteiligt sein. Ob sie sich aber beteiligen, wenn der Rauch unmittelbar auf die Pflanzen trifft, ist nicht zu entscheiden, ausgeschlossen ist es nicht, aber wir dürfen, selbst wenn sie schädigen, ihre Wirkung als sehr viel geringer einschätzen als die des Ammoniaks, da sie Neigung zeigen werden, aus dem Rauch bald durch die Abkühlung, die er erfährt, auszufallen, während das Ammoniak noch auf verhältnismässig weite Entfernung fortgetragen werden wird.

Bei einer Nachprüfung ergab sich, dass der in der Fabrik verarbeitete Teer

ammoniakhaltig war und das schädigende Ammoniak also aus dieser Quelle stammte. In diesem Falle war also über die schädigende Ursache kein Zweifel. Da die Schäden aber hier dieselben waren wie anderswo, wo Teerschäden auftreten, so war zu vermuten, dass auch dort Ammoniak die schädigende Ursache sein möchte. Andere Teere konnten damals nicht geprüft werden. Dahingegen wurde noch Asphalt untersucht. Nach den Angaben von SORAUER¹⁾ rufen Asphalt dampfe dieselben Schäden hervor wie Teerdämpfe. Um mich von der Richtigkeit seiner Angaben zu überzeugen, habe ich einen Versuch mit Asphaltdämpfen ausgeführt. Asphalt wurde gepulvert und erhitzt. Dabei traten gelbe Nebel auf, die die Rose schädigten und zwar in derselben Weise wie der Fabrikrauch. Beim Kochen des Pulvers mit Kalilauge gab das Destillat mit NESSLERs Reagenz eine braune Färbung. Demnach ist also auch im Asphalt eine kleine Menge Ammoniak vorhanden, und dies muss als das schädigende Agens angesehen werden.

Das Vorkommen von Ammoniak im Teer und seine Beteiligung an den Teerschäden.

Meine oben mitgeteilten, in neuerer Zeit mit Dämpfen von Teer und von verschiedenen Fraktionen desselben ausgeführten Versuche haben mich wieder zu dem gleichen Ergebnis meiner Älteren geführt, dass die schädigende Ursache in den Basen zu suchen ist, und gleichzeitig ausgeführte umfangreiche Versuche mit den Teerbasen haben gezeigt, wie schwer mit diesen die Schäden hervorzurufen sind, was ganz besonders vom Chinolin gilt, sodass man annehmen muss, falls die Teerbasen an den Schäden beteiligt sind, es sich wohl höchstens um die Pyridingruppe handeln könnte. Die Tatsache aber, dass die gleichen Schäden durch Anthracen hervorgerufen werden können, ohne dass sich durch die Cyanmethode die Gegenwart von stickstoffhaltigen Basen nachweisen liess, haben mich bestimmt zu prüfen, ob nicht auch hier Ammoniak im Spiele sein möchte. Ich habe etwas Anthracen mit ammoniakfreier Kalilauge gekocht. Das Destillat wurde mit NESSLERs Reagenz geprüft. Die Flüssigkeit färbte sich goldgelb. Es waren demnach sehr geringe Mengen Ammoniak vorhanden. Da die Mengen nur gering sind, so erhält man die Schäden mit Anthracen nur, wenn man mit grösseren Mengen beräuchert. Auch das von EWERT benutzte Anthracen dürfte kleine Spuren von Ammoniak enthalten haben. Freilich hat er durch Bestimmung des Schmelzpunktes festgestellt, dass seine Substanz rein gewesen ist. Das scheint mir aber nicht auszuschliessen, dass eine kleine Menge Ammoniak zugegen war; denn sie wird den Schmelzpunkt nicht beeinflusst haben, kann sich sogar bei der hohen Temperatur, bei der Anthracen schmilzt, verflüchtigt haben. Auch EWERT musste für seine Versuche unverhältnismässig grosse Mengen Anthracen verwenden, wenn die Schäden auftreten sollten.

Auch mit Carbazol konnte man bei Verwendung grösserer Mengen die Teerschäden erhalten. Diese Probe war allerdings nicht rein, enthielt sogar nur 94 % Carbazol. Die beigemischten Stoffe konnten ausser anderen Verbindungen auch Basen sein. Eine Prüfung wie bei Anthracen ergab auch hier einen Gehalt an Ammoniak.

Aus dem Umstande, dass Teerschäden auch durch Anthracen und Carbazol hervorgerufen werden, konnte man einem bedeutungsvollen Einwand gegen die Ansicht, dass die Schäden durch Basen hervorgerufen werden, herleiten. Nachdem ich jetzt gezeigt habe, dass beide Stoffe Spuren von Ammoniak enthalten, ist auch dieser Einwand hinfällig. Man wird es deshalb als sehr wahrscheinlich betrachten dürfen, dass in allen Fällen, wo Teerschäden auftreten, Ammoniak zugegen ist. Ich habe deshalb alle Stoffe, die ich auf die Pflanzen habe einwirken lassen, auf einen etwaigen Gehalt an Ammoniak geprüft.

Sowohl Carboläsure und Cresolum als auch Pyridin, Lutidin, Picolin und Chinolin lieferten beim Kochen mit Kalilauge im Destillat kein Ammoniak. Dahingegen waren der zu den Untersuchungen benutzte Teer und die benutzten Teerfraktionen ammoniakhaltig. Bei ihrer Prüfung auf Ammoniak verfuhr ich folgendermassen.

In einem mit doppelt durchbohrten Korken verschlossenem ERLÉNMEYERschen Kolben wurde die zu prüfende Substanz gefüllt. Das bis auf den Boden des Gefässes reichende Einleitungsrohr stand mit einer etwas verdünnte Schwefelsäure enthal-

1) SORAUER, Handbuch der Pflanzenkrankheiten; 3. Aufl. Berlin 1909, Bd. I S. 725.

tende Waschflasche in Verbindung. Das Ableitungsrohr, das bis etwas unter den Kor-ken reichte, war verbunden mit einer leeren gekühlten Waschflasche, an die sich eine Waschflasche mit verdünnter Schwefelsäure anschloss. Diese stand mit der Wasserstrahl-Luftpumpe in Verbindung. Während nun die Substanz im Kolben erhitzt wurde, wurde langsam Luft durch den Apparat hindurchgesogen. Da sie zuerst Schwefelsäure passieren musste, konnte das gefundene Ammoniak nicht aus der Luft stammen. Es entwickelten sich Nebel, die durch die Waschflaschen strichen. In der leeren Waschflasche kondensierte sich ein Teil der Nebel, ein anderer Teil ging durch sie hindurch und wurde teilweise von der Schwefelsäure absorbiert.

In dieser Weise wurden geprüft: Teer aus der Aachener Gasanstalt und je eine Probe Leicht-, Mittel-, Schwer- und Anthracenöl anderer Herkunft, ein Teeröl, das zum Betriebe eines Dieselmotors gedient und auch Teerschäden erzeugt hatte, Carbolineum von WEBEL in Mainz und von AVENARIUS in Cöln, da auch durch Carbolineumdämpfe Vegetationsschäden gleicher Art hervorgerufen werden können¹⁾.

In allen Fällen schied sich in der leeren Waschflasche eine ölige Flüssigkeit von gelber bis brauner Farbe in grösserer oder geringerer Menge aus. Beim Ausschütteln mit Wasser reagierte die Flüssigkeit neutral, und beim Kochen mit Kalilauge liess sich im Destillat mit NESSLERs Reagenz Ammoniak nachweisen. Nur das Carbolineum von AVENARIUS machte eine Ausnahme. Hier war kein Ammoniak nachweisbar.

In einer Waschflasche mit verdünnter Schwefelsäure hatte sich eine kleine Menge bräunlichen Öls abgeschieden, das von der Schwefelsäure abfiltriert werden konnte. War sie farblos geblieben, so konnte in ihr unmittelbar die Prüfung auf Ammoniak vorgenommen werden, nachdem sie alkalisch gemacht worden war. Sonst und in Zweifelsfällen wurde die alkalische Flüssigkeit destilliert und das Destillat auf Ammoniak geprüft. In allen Versuchen liess sich in der Schwefelsäure Ammoniak nachweisen.

In welcher Form tritt das schädigende Ammoniak auf?

Im Vorstehenden habe ich immer nur von Ammoniak gesprochen. Es besteht auch die Möglichkeit, dass neben Ammoniak Amine vorhanden sind, doch lässt sich das nicht nachweisen. Ihre Wirkung würde eine analoge sein wie die des Ammoniaks, eventuell noch eine heftigere. Leider habe ich es versäumt, bei meinen Versuchen Amine heranzuziehen.

Im welcher Form kommt nun das Ammoniak, wenn wir die Amine beiseite lassen, zur Wirkung? Man wird zunächst an freies Ammoniak denken. Wenn solches vorhanden ist, ist es jedenfalls nicht ausschliesslich vorhanden, sondern daneben treten auch Salze desselben auf. Wässerige Auszüge aus dem Teer, den Teerölen und dem Carbolineum reagieren immer neutral auf Phenolphthalein-Papier, sodass man wohl schliessen darf, dass kein freies Ammoniak vorhanden ist, es müsste denn in so geringer Menge sein, dass es mit dem Reagenspapier nicht nachweisbar ist. Sicher ist es in Form von Salzen zugegen. In einem wässerigen Auszuge aus dem Carbolineum von AVENARIUS und von WEBEL liess sich mit Silbernitrat Salzsäure nachweisen und in dem Auszug aus dem WEBELschen ausserdem noch Schwefelsäure. Letztere war auch in einem wässerigen Auszuge einer Mischung von Anthracen-, Schwer- und Mittelöl nachweisbar. Auch in dem wässerigen Auszuge eines dicken, zum Teeren benutzten

1) Das Carbolineum von WEBEL wurde noch in anderer Weise auf Ammoniak geprüft und ebenso eine Probe SCHACHTsches Carbolineum. Unter einer luftdicht schliessenden Glocke stand einen Tag lang bei schönem sonnigen Wetter eine Schale mit SCHACHTschem Carbolineum und dicht daneben auf einem Becherglase eine Porzellanschale mit verdünntem NESSLERschen Reagenz. Dies letztere färbte sich gelb, allmählig immer stärker, und am Abend hatte sich ein starker gelber Niederschlag abgesetzt. Ein analoger Versuch von ungefähr dreistündiger Dauer wurde mit WEBELschem Carbolineum ausgeführt. Anfänglich blieb die Flüssigkeit farblos, erst unter der Einwirkung der Sonne, also mit steigender Temperatur, nahm NESSLERs Reagenz eine gelbe Farbe an.

Teers waren sowohl Salzsäure wie Schwefelsäure vorhanden.

Diese meine eigenen Beobachtungen stimmen nun sehr gut überein mit den Angaben in der Literatur¹⁾. Es ist lange bekannt, dass im Teer Chlorammonium vorhanden ist und zwar in gar nicht unerheblicher Menge. HODUREK²⁾ fand in gewöhnlichem Teeröl einen Chlorgehalt von 0,18 % und im Carbolineum AVENARIUS 0,16 % und einen entsprechenden Ammoniakgehalt, also von ungefähr 0,08 %. Es ist das ein nicht unbedeutender Betrag. Ausserdem sind im Teer neben Chlorammonium Schwefelammonium, Schwefelcyanammonium und kohlen-saures Ammonium nachgewiesen. Die Schwefelsäure, die ich in den wässerigen Auszügen feststellen konnte, dürfte aus der Oxydation von schwefliger Säure herrühren, denn auch diese ist im Teer nachgewiesen worden. Und sie ist z.T. vielleicht auch durch Ammoniak neutralisiert.

Ob nun das Ammoniak im freien Zustande oder als Verbindung wirksam ist, dürfte nicht zu entscheiden sein. Wenn wir absehen von Schäden, die dadurch entstehen, dass mit Carbolineum oder Teer gestrichene Wände oder Zäune oder geteerte Strassen die in der Nähe wachsenden Pflanzen unter der Einwirkung der Sonne schädigen, so gelangt das Ammoniak nur bei höherer Temperatur in die Luft, und dabei müssen sich die Salze zersetzen, sodass das Ammoniak zunächst in freier Form auftreten muss. Würde es frei in der Luft ausströmen können, so würde es wahrscheinlich infolge sehr schneller Verdünnung unschädlich sein. Es ist aber an die kleinen Nebeltröpfchen gebunden, und wenn es die von mir geschilderte Wirkung hervorrufen kann, so beruht das lediglich darauf, dass es in denen enthalten sein muss, die sich auf die Blattfläche niederschlagen. In diesen Tröpfchen kann sich das Ammoniak vielleicht wieder mit Säuren verbinden. Es diffundiert dann entweder als freies Ammoniak oder als Salz durch die Membran in die Epidermiszellen. Es ist bekannt, dass die Ausfällungen nicht nur durch freies Ammoniak, sondern auch durch Ammoniumsalze hervorgerufen werden können. Die Epidermiszellen werden mit der Zeit absterben. Die kahnförmige Auswärtskrümmung der Blätter, die man vielfach bemerkt, ist vielleicht auch nur die Folge dieses Absterbens, indem der osmotische Druck der lebenden Zellen der entgegengesetzten Seite das Blattgewebe nach oben drückt. Und ebenso ist es wahrscheinlich, dass die anatomischen Veränderungen, die an teerbeschädigten Blättern beobachtet werden, gleichfalls eine Folge des Absterbens der Oberhaut sind; denn sie zielen darauf hin, einen Ersatz für die Oberhaut zu liefern und das gesunde Blattgewebe gegen das geschädigte abzugrenzen. Es bedarf aber noch weiterer Untersuchungen, ob es sich so verhält oder ob hierbei andere Umstände im Spiel sind.

A N N A N G.

A. VERSUCHE MIT KOHLENWASSERSTOFFEN.

I. Versuche im Abzuge mit Anthracen.

Am 7.VII. 1917 um 3 Uhr 40 wurde auf einer kleinen Gaslampe 1 g Anthracen verdampft. Die Verdampfung dauerte 10 Minuten. Die Luft war bald von kleinen Kriställchen infolge der Sublimation des Anthracens erfüllt. Links vom Brenner standen je 1 Topf Weisskohl und Sellerie, rechts davon je 2 Topf Rotkohl, Kohlrabi und Rosenkohl. Das Anthracen schlug sich in Form kleiner Scheibchen von weisser, gelber, grüner und blauer Farbe nieder. Nach Beendigung des Versuchs blieben die Töpfe längere Zeit im Abzug stehen, dann wurden sie, nachdem sie noch einmal reichlich begossen worden waren, ins Freie gestellt. Am 8.VII. um 12 Uhr waren keine Beschädigungen sichtbar.

Am 9. Juli 8 1/2 Uhr Vorm. ist eine starke Beeinflussung des Selleries einge-

1) LUNGE und KÖHLER. Die Industrie des Steinkohlenteers und des Ammoniaks. Fünfte Auflage, 1.Bd.: Steinkohlenteer. Braunschweig 1912 S. 606.

2) Zitiert nach LUNGE und KÖHLER. S. 296.

treten. Die Blätter haben sich an den meisten Exemplaren zurückgekrümmt. Infolge ungleichen Verhaltens der Ober- und Unterseite des Blattes haben sich auch die Blattflächen zurückgekrümmt, sodass die Unterseite nach aussen gerichtet ist. Weitere Veränderungen sind nicht mehr aufgetreten.

II. Versuche im Räucherhause mit Anthracen.

Am 11. August 1917 wurde je ein Exemplar von Eiche, Buche, Esche, Vogelbeere, Rosskastanie, Kirsche, Weide und Fichte ins Haus gestellt. Von 11 $\frac{3}{4}$ bis 12 $\frac{1}{4}$ und von 1 $\frac{1}{4}$ bis 1 $\frac{1}{2}$ Uhr wurden 2 g Anthracen über einer Spirituslampe in einer eisernen Schale verdampft. Die Anthracenkristalle schlugen sich in der oben angegebenen Weise auf den Blättern nieder. Am folgenden Morgen um 8 Uhr wurden die Pflanzen aus dem Räucherhaus hinausgestellt.

Am 12. August 2 $\frac{1}{2}$ Uhr zeigte die Kirsche eine dunklere grüne Färbung des Blattes. Am 13. Juli 8 Uhr vormittags waren schon mehr Blätter als am vorhergehenden Tage rotbraun gefärbt. Um 5 Uhr waren noch weitere rote Stellen hinzugekommen. Am 14. Juli 8 Uhr vormittags waren die Blätter an den Triebspitzen rotbraun geworden.

Am 13. Juli 8 Uhr vormittags zeigten sich rotbraune Stellen an jungen Eschenblättern. Um 5 Uhr nachmittags haben sich weitere Stellen verfärbt.

An der Rosskastanie treten rotbraune Färbungen am 13. Juli gegen 5 Uhr auf und zwar stellenweise stark, meistens auf der nach der Sonne zu gerichteten Seite. Am 14. Juli 8 Uhr trat die Färbung an weiteren Blättern hervor, und am Nachmittag um 2 $\frac{1}{2}$ Uhr wurden dunkle Partien an einem Blatte besonders sichtbar. Die Verfärbung war oberflächlich, aber ohne Glanz.

Eiche, Vogelbeere, Weide und Fichte zeigten keine Veränderungen. An der Buche traten am 14. Juli 2 $\frac{1}{2}$ Uhr nachmittags rotbraune Stellen an einem Blatte der Triebspitze auf. Die Blattsubstanz war hier von der Ober- bis Unterseite vernichtet.

III. Versuche unter der Glasglocke mit durchgeleiteten Dämpfen.

1. Unter einem grossen gläsernen Trichter wurde Anthracen verdampft. Die Dämpfe wurden durch ein Verbindungsrohr in ein weites, mit Watte gefülltes Rohr geleitet. Dies war auf der anderen Seite mit einer luftdicht schliessenden Glasglocke verbunden, unter der die Versuchspflanze stand. Mittels einer Wasserstrahl-Luftpumpe wurden die Anthracendämpfe durch die Watte und die Glocke gesogen. Meine Erwartung, dass unter diesen Umständen die Schäden auftreten würden, hat sich nicht erfüllt. Die Pflanze blieb vollständig unbeschädigt. Es waren wiederum 5 g Anthracen verdampft worden, von denen sich allerdings ein grosser Teil bereits an den Trichterwänden wieder niederschlug, während ein anderer in der Watte zurückgehalten wurde, wie es vorausgesetzt wurde.

2. An Stelle des Trichters wurde ein geschlossenes Metallgefäss benutzt, in dem das Anthracen verdampft wurde. (2 g). Die Dämpfe strichen durch drei Waschflaschen, die eine alkalische Lösung von pikrinsaurem Natrium enthielten. Es sollte versucht werden, das Anthracen durch diese Lösung zu absorbieren, da Pikrinsäure bekanntlich eine Verbindung mit Anthracen eingeht. An die Waschflaschen schloss sich die Glasglocke mit den Versuchspflanzen (4, Rose). Nebel drangen nicht in die Glocke ein. Der Versuch dauerte 1 $\frac{3}{4}$ Stunden, und während dieses Zeitraumes gingen 100 Liter durch den Apparat hindurch. Schäden an den Blättern traten nicht auf auch nicht als Nachwirkung.

3. Das Anthracen wurde in einem Erlenmeyer verdampft. Wie in den vorhergehenden Versuchen war hinter dem Erlenmeyer das weite Rohr, aber ohne Watte, eingeschaltet. Daran schloss sich eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure. Es wurden 5 g Anthracen verdampft. Es sind wiederholt Verstopfungen in den Röhren infolge der schnellen Kondensation des Anthracens eingetreten. Nebel sind nicht in die Glocke eingedrungen. Den letzten Rest des Anthracens muss also die Schwefel-

säure absorbiert haben. Der Versuch dauerte eine Stunde; während der Zeit waren 130 Liter durch den Apparat hindurchgegangen. Bei Beendigung des Versuches waren an den Rosenblättern keine Schäden aufgetreten. Beim Aufenthalt im Garten stellte sich nach 5 Tagen eine schwache, oberflächliche Bräunung der Blätter ein, wie sie für Teerschäden charakteristisch ist.

B. VERSUCHE MIT PHENOLEN.

I. Versuche mit Carbonsäure.

1. Versuche im Räucherhaus. Um zu ermitteln, bei welcher Konzentration die Phenoldämpfe schädigen, wurden Zweige von Rose, Pfirsich, Aprikose, Birke und Apfel (Anfang Oktober) vorgenommen. Im ersten Versuch wurden 30, im zweiten 3 g verdampft, sodass, wenn man die Dämpfe auf den Rauminhalt des Räucherhauses bezieht, im ersten Falle ein Verhältnis von 1 : 980, im zweiten von 1 : 9800 vorhanden gewesen ist. Bei Beendigung des ersten Versuches waren starke Schäden aufgetreten, im zweiten Falle wurden die Schäden erst nach 24 Stunden sichtbar:

Apfelbaum: schwärzliche Färbung auf der Unterseite. Schwarze Ränder an einigen Blättern.

Birnbaum: an keinem Blatte braune Flecke, doch scheinen die Blätter heiler geworden zu sein.

Aprikose: schwache Schäden an den Rändern einzelner Blätter. Einige Blätter vertrocknet.

Pfirsich: an einem Blatte schwarze Flecke. Die anderen Blätter unbeschädigt.

Rose: schwärzliche Flecke an einzelnen Blättern.

Versuche mit Topfpflanzen.

1. Anfang September wurde mit 10 g Carbonsäure, also mit einem Verhältnis von 1 : 2940, je ein Exemplar von Eiche, Buche, Esche, Weide, Eberesche, Kirsche, Ahorn, Fichte, Kiefer und Weymouthkiefer beräuchert. Es waren sofort sehr starke Schäden an der Esche und Weide, ziemlich starke Schäden an der Kirsche und Eberesche aufgetreten. An den anderen Pflanzenarten waren keine Schäden erkennbar. 24 Stunden später hatten die Schäden an den genannten Pflanzen erheblich zugenommen, ausserdem sind sehr starke Schäden an Ahorn und Buche (beschädigte Ränder und Flecke), ganz schwache Schäden an der Eiche, aufgetreten. Nach weiteren 28 Stunden waren die Blätter von Weide, Esche, Eberesche und Ahorn alle oder meistens vertrocknet. Bei den ersteren hatten die meisten Blätter rotbraune Färbungen angenommen, bei der Eiche waren an einigen Blättern braune Flecke und Ränder aufgetreten. Die Blätter der Weide waren schwarz, die des Ahorns bräunlich, die der Esche dunkelbraun, der Eberesche und Kirsche braun. Nach abermals 48 Stunden zeigte ausserdem die Kiefer graubraune Nadelspitzen. Damit wurde der Versuch abgebrochen.

2. Es wurden 100 ccm einer 1 % wässrigen Lösung verdampft. Beräuchert wurde je 1 Topfexemplar von Buche, Eiche, Esche, Weide, Ahorn und Weymouthkiefer. Beschädigungen liessen sich erst nach 24 Stunden feststellen. Selbst nach weiteren 48 Stunden wurden an den anderen Pflanzen keine Schäden beobachtet.

3. Es wurden 5 g verdampft. Beräuchert wurde je ein Exemplar von Esche, Ahorn und Rosskastanie. Irgend welche Bräunung ist an den Pflanzen nicht aufgetreten. Am Ahorn sind Blattteile abgestorben und rötlich gefärbt. Bei der Esche sind braune und rötliche Flecke und Ränder an vielen Blättchen vorhanden. Diese Stellen sind alle vertrocknet. Die Rosskastanie blieb frei von Schäden.

2. Versuche unter Glasglocken.

a. Der Wipfel von Freilandpflanzen wird luftdicht in eine Glocke eingeschlossen und durch sie mittelst der Wasserstrahl-Luftpumpe Phenoldämpfe hindurchgeleitet. Es wurde eine Waschflasche mit 1 % Phenollösung vorgelegt und vorausgesetzt, dass das Phenol in dem Verhältnis verdampfte, in dem es im Wasser gelöst war. Bei der mit einer Verdünnung von 1 : 43000 beräucherten Esche traten nach 48 Stunden in einigen Blättchen Beschädigungen auf, bei der mit einer Konzentration von 1 : 13600 beräucherten Rosskastanie wurden überhaupt keine Schäden erhalten.

b. Rosen wurden wieder luftdicht in Glasglocken eingeschlossen und dann Phenoldämpfe durchgeleitet, die in einem ERLIENMEYERschen Kolben entwickelt wurden. Es wurden 4 - 5 g kristallisierte Karbolsäure verdampft. Zwischen dem Erlenmeyer waren in dem einen Versuch 2 Waschflaschen mit konzentrierter Schwefelsäure, im zweiten Versuch 3 Waschflaschen mit Natronlauge eingeschaltet. Die Dämpfe wurden mittelst der Wasserstrahl-Luftpumpe durch diese Waschflaschen und die Glasglocke hindurchgesogen. In beiden Fällen kondensierte sich ein Teil des Phenols in einem weiten Glasrohr, das vor den Waschflaschen angebracht war. Dennoch wurde ein erheblicher Teil des Phenols als Nebel weitergeführt. Im ersten Falle drang er bis in die Glasglocke, im zweiten nur bis in die erste Waschflasche mit Natronlauge. Dementsprechend blieben im zweiten Versuche Schäden vollständig aus. Im ersten Versuch wurden folgende Einwirkungen beobachtet: kahmartige Aufwärtskrümmung der Blättchen. Ein Teil der Blättchen war ganz oder teilweise entfärbt; die Entfärbung scheint von der Epidermis ausgegangen zu sein. Am anderen Blättchen wurde eine lederbraune Färbung infolge von Ausscheidungen in den Epidermiszellen festgestellt. Solche Braunfärbung trat auch in Verbindung mit der Entfärbung auf. Die Entfärbung kommt durch eine Zerstörung der Palissadenzellen zuwege. Dabei verschwinden die Chloroplasten, und der grüne Farbstoff und der sonstige Zellinhalt zieht sich zu einer undefinierbaren Masse zusammen.

II. Versuche mit Cresolum.

a. Versuche im Abzug.

1. Im Abzug standen Zweige von Buche, Eiche, Birke, Ahorn, Kirsche, Brombeere, Himbeere. Es wurden 5 ccm verdampft in 5 Minuten. Nach einigen Stunden wurden Beschädigungen an Buche, Brombeere und Kirsche sichtbar. Nach 6 Stunden waren alle Blätter der Buche braun gefärbt. Brombeere verhielt sich ebenso, nur war die Färbennüance etwas anders. Später hatten sich auch die anderen Zweige verfärbt. Himbeere zeigte eine schwach-, Eiche eine hell-braune Färbung an den Blättern. Bei Ahorn lag ein schwach-brauner Hauch über den Blättern. Die Kirschblätter waren rotbraun geworden. Bei Birke waren einzelne Blätter schwach braun gefärbt. 12 Stunden später fingen die beschädigten Blätter von Kirsche und Ahorn an zu vertrocknen. Ahorn hatte sich verfärbt und einen fahlen, etwas bräunlichen Farbenton angenommen. Einzelne Blätter der Birke waren vertrocknet und bräunlich gefärbt. Den folgenden Tag begannen auch bei der Eiche einige Blattränder zu vertrocknen.

2. Im Abzug standen Zweige von Rosskastanie, Weide, Rose, Esche, Linde und *Ilex Aquifolium*. Es wurden 2 ccm Cresolum in 5 Minuten verdampft. Zum Teil traten sehr schnell Schäden auf. Einige Stunden nach Beginn des Versuchs waren deutlich beschädigt: Rosskastanie, Weide, Esche und Linde. Die Rosskastanienblätter waren bräunlich gefärbt. Die Weidenblätter hatten sich entweder gleichmässig schwarz gefärbt oder nur in parallelen Streifen zum Rande. Mehrere Eschenblätter hatten rötlich verfärbte Ränder. Die Flecke auf den Lindenblättern hatten, namentlich auf der Blattunterseite, bräunliche Töne.

b. Versuche im Räucherhause.

1. Vorhanden je eine Topfpflanze von Weymouthkiefer, Kiefer, Fichte, Eiche, Buche, Ahorn, Esche, Kirsche, Weide. Es wurden 5 ccm verdampft. Der Aufenthalt der Pflanzen im Räucherhaus betrug 2 Stunden. Bei Beendigung des Versuchs waren starke Schäden an allen Laubbölzern mit Ausnahme von Ahorn und Eiche aufgetreten. 24 Stunden später waren die betroffenen Eschenblätter vertrocknet. Kirsche ist stark beschädigt; an der Weide sind alle Blätter braun geworden, aber noch nicht vertrocknet. Einzelne Blätter von Ahorn haben eine grünbraune Farbe angenommen, einzelne Blätter sind sogar schon vertrocknet. Buche mit rotbraunen bis braunen Blättern. 24 Stunden später haben die Beschädigungen der Buche zugenommen, sodass manche Blätter braun wie Herbstblätter erscheinen. Beim Ahorn waren alle Blätter grau-braun. An der Kirsche ist ein Teil der Blätter ganz braun geworden, die anderen haben viele und grosse Flecke bekommen. Eiche hat hellbräunliche Ränder an einzelnen Blättern, die Kiefer graubraune Nadelspitzen, während die anderen Nadelhölzer unversehrt sind.

2. Im Räucherhaus waren vorhanden je ein Topfexemplar von Eiche, Buche, Esche, Ahorn, Weide, Fichte und Weymouthskiefer. Es wurde 1 ccm Cresolum verdampft. Die Pflanzen blieben 1 1/2 Stunden im Räucherhaus. Nach 24 Stunden waren Beschädigungen nur am Ahorn aufgetreten in Gestalt von graubraunen Flecken ungleicher Ausdehnung. Weitere Veränderungen wurden an den Versuchspflanzen selbst nach 3 - 4 Tagen nicht beobachtet.

c. Versuche mit Freilandpflanzen.

Die Wipfel der betreffenden Pflanzen wurden in Glasglocken luftdicht eingekittet und dann wurde mittelst der Wasserstrahl-Luftpumpe Luft durchgesogen, die eine Mischung von Cresolum und Wasser passierte, damit auf diese Weise Cresoldämpfe mitgerissen würden. Eine genaue Bestimmung, wieviel Cresol verdampfte, konnte nicht ausgeführt werden. Die annähernde Bestimmung ergab in allen Fällen verhältnismässig hohe Konzentrationen. Die Einwirkung dauerte meistens mehrere Stunden.

Auch hier erwies sich die Esche wieder als sehr empfindlich. Bei einer auf 1 : 40.000 geschätzten Konzentration war ein Teil der Blättchen ganz oder teilweise braun gefärbt. Einige Stunden später war ein Teil der beschädigten Blätter bereits vertrocknet. In einem zweiten Versuch, wo die Konzentration erheblich höher gewesen sein muss, war die Pflanze stark beschädigt worden.

Mit der Rosskastanie wurden gleichfalls zwei Versuche ausgeführt. In dem einen Versuch zeigten einzelne Blättchen bräunliche Verfärbungen, sie fingen auch schon an zu vertrocknen. Beim zweiten Versuch waren bei Beendigung keine Beschädigungen vorhanden, traten aber nach 48 Stunden an mehreren Blättchen auf, und einige von diesen fingen bereits an zu vertrocknen.

Sehr interessant war das Verhalten der Kirsche. Die Blätter nahmen einen roten Farbenton an, ähnlich dem des wilden Weins im Herbst. Ausserdem traten an mehreren Blättern Beschädigungen in verschiedener Stärke und von verschiedenem Umfang auf. Diese Beschädigungen durchsetzten das ganze Blattgewebe.

Als ziemlich unempfindlich erwiesen sich die älteren Rosenblätter (Theehybriden), während sich die jüngeren verfärbten und einen welken Eindruck machten.

Eiche erwies sich ebenfalls als ziemlich unempfindlich. Teils traten die Beschädigungen sehr spät auf, teils erst nach wiederholtem Beräuchern.

C. VERSUCHE MIT BASEN.

I. Ammoniumsulfid.

1. Unter einen Glassturz wurde ein Rosenzweig gestellt und daneben ein Streifen Fliesspapier gehängt, der mit etwas Ammoniumsulfid betupft worden war. Nach verhältnismässig kurzer Zeit waren alle Blättchen braun bis schwärzlich. Die mikroskopische Untersuchung ergab eine Ausfällung des Gerbstoffes in den Zellen aller Blattgewebe.

2. Ein zweiter derartiger Versuch. In kurzer Zeit machte sich eine energische Wirkung bemerkbar. In allen Blättern wurden Injektionen sichtbar, später traten braune Flecke ziemlich gleichzeitig in allen Blättern auf, dann fing ein Teil der Blätter an zu vertrocknen. Die braune Färbung rührte von Gerbstoffausscheidungen in den Oberhautzellen her.

3. Ein ebensolcher Versuch, der vom 5. Oktober nachmittags bis 6. Oktober mittags dauerte. Auf das Filtrierpapier war 1 ccm einer sehr verdünnten Lösung geträufelt worden, sodass, wenn alles Ammoniumsulfid verdunstete, eine Konzentration von 1 : 10.000 in der Atmosphäre des Glassturzes vorhanden gewesen wäre. Bei der Herausnahme des Zweiges waren einige Blättchen bräunlich gefärbt.

4. Ein quantitativer Versuch. Die Versuchsanordnung war die gleiche wie in den Versuchen mit Ammoniak, nur mit der Abänderung, dass das Gefäss, in das die wässrige Lösung des Ammoniumsulfids tropfte, nicht erwärmt wurde. Die durchstreichende Luft nahm den grössten Teil des Gases aus dem Wasser heraus und einen grossen Teil des letzteren mit. Es sollte eine Konzentration von 1 : 10.000 in der Luft herrschen, doch tropfte der Heber schneller, wodurch eine viel höhere Konzentration

erzielt wurde. Da das Ammoniumsulfid keine konstante Verbindung ist, lässt sich der Gehalt der wässerigen Lösung an ihm nicht sicher ermitteln. Ich habe deshalb als Norm den Gehalt an Ammoniak bestimmt und angenommen, dass dem von mir benutzten Ammoniumsulfid die Formel NH_4HS_4 zukäme. Dementsprechend betrug die Konzentration in diesem Versuche 1 : 15.000. Der Versuch dauerte am 3. Oktober von 10.30 bis 3.20 unter günstigen Temperaturverhältnissen. Dass tatsächlich Ammoniumsulfid die Glocke passierte, wurde durch Bleipapier festgestellt, das vor das Ableitungsrohr der Glocke gehalten wurde. Die Schäden traten schon während des Versuches auf und waren nicht bedeutend. Die jugendlichen, etwas rötlich gefärbten Blättchen wurden bläulich, ein Zeichen, dass das Ammoniumsulfid in die Zellen eingedrungen war. Nach Beendigung des Versuches kehrte aber die alte Farbe der Blättchen zurück. Braun- oder Schwarzfärbungen sind in diesem Versuch nicht aufgetreten, auch in der Nachwirkung nicht, ein Zeichen, dass das Ammoniumsulfid viel weniger reaktionsfähig ist als das Ammoniak. Die erwähnte Verfärbung dürfte von Schwefelwasserstoff herrühren.

II. Pyridin.

a. Verschiedenartige Versuche.

1. Am 1. September wurde ein Versuch in der Weise ausgeführt, dass Luft durch eine Pyridin haltende Waschflasche gedrückt wurde. Die Luft strömte durch einen grossen Trichter auf den Rosenstock. Der Versuch dauerte ungefähr 7 Stunden mit einer Konzentration 1 : 400. Am 2. September waren drei junge Blättchen in der Mitte des Stockes vollkommen welk, am 4. war an einem ganz jungen Blatt an einer Stelle eine Randeinrollung mit Schwärzung aufgetreten.

2. Am 2. September wurde ein Rosenstock an einer geschützten Stelle des Gartens mittels Zerstäuber dreimal im Laufe des Tages mit einer einprozentigen Lösung besprengt. Eine Wirkung trat weder gleich, noch nach mehreren Tagen auf.

3. Im Digestorium mit verstopftem Abzuge wurde am 3. September ein Rosenstock durch langsames Verdampfen einer einprozentigen Pyridinlösung beräuchert. Am 5. zeigten einige Blättchen eine kahnförmige Aufwärtskrümmung in den Intercostalfeldern aufgetreten. Braune oder schwarze Flecke waren nicht vorhanden.

4. Am 7. September wurde unter einem Glassturz ein Rosenzweig zusammen mit mit Pyridin befeuchtetem Papier gebracht. Bei einer Einwirkungsdauer von 4 Stunden waren keine Beschädigungen aufgetreten.

5. Am 25. September 11 1/2 Uhr wurde unter die luftdicht schliessende Glocke eine Porzellanschale mit 1 g Pyridin gebracht. Der Versuch dauerte bis zum 26. September 8 Uhr vormittags. Tagüber stand die Glocke im geöffneten Fenster, dem Sonnenlicht zugänglich. Bei Beendigung des Versuches war alles Pyridin verdampft, aber es waren keine Schäden aufgetreten. Es herrschte eine Konzentration von 1 : 70. Ein Zweig von *Vitis*, der neben dem Rosenstock unter der Glocke stand, zeigte braune Flecke an einem Blatte.

6. Unter einer luftdicht schliessenden Glocke stand ein Rosenstock. Mittelst der Wasserstrahl-Luftpumpe wurden in folgender Weise Pyridindämpfe durch die Glocke gesogen. In einem Erlenmeyer tropfte aus einem Heber eine 2 % Lösung von Pyridin. Der Erlenmeyer wurde erwärmt, sodass die aus dem Heber niederfallenden Tropfen sofort verdampften. Der Versuch wurde am 4. September ausgeführt, begann um 12.10 und dauerte zunächst bis 12.55. Während dieses Zeitraumes waren 90 Liter durchgegangen. Um 4.23 wurde der Versuch fortgesetzt. Der Heber tropfte nun wieder eine halbe Stunde, als der Erlenmeyer zerbrach. Während dieser halben Stunde waren 44 Liter durch die Glocke gegangen. Im ganzen waren 27 ccm aus dem Heber herausgeflossen, was ungefähr 1,50 g Pyridin entsprach. Wäre diese Menge Pyridin als Dampf an den Rosenstock gelangt, dann würde eine Konzentration von 1 : 900 geherrscht haben; aber ein grosser Teil des Dampfes hat sich beim Eintritt in die Glocke kondensiert und hiervon floss etwas auf die Rosenblätter. Nur insoweit sind Schäden an den Blättern aufgetreten, als sie von dem kondensierten Pyridin getroffen wurden. Es sind etwa nach 2 Tagen einige schwarze Flecke aufgetreten.

7. Der Versuch wurde so ausgeführt, dass in einem ERLÉNMEYERschen Kolben 20 ccm langsam, von 4.30 bis 5.10 (6. Sept.) verdampft wurden, während die Luft, die von der Pumpe angesogen wurde, dadurch strich und die Dämpfe mitnahm. Es waren 88 Liter durch die Glocke, unter der ein Rosenzweig stand, durchgestrichen. Die Hauptmasse des Pyridins hat sich in Tropfenform in der Glocke und auf den Blättern niedergeschlagen. Wäre alles Pyridin in Dampf an die Rose gekommen, so hätte in der Glocke ein Verhältnis geherrscht von 1 : 16. Die Pumpe arbeitete bis 6.30. Der Zweig blieb die ganze Nacht über unter der Glocke und wurde erst am andern Morgen herausgenommen. Beim Öffnen strömte die Glocke sowohl wie der Rosenzweig einen sehr starken Geruch nach Pyridin aus. Die Blätter sahen gleichmässig braun aus und waren tot.

b. Beräucherungen im Räucherhaus.

1. Versuch. Am 29. September wurden um 10 3/4 Uhr in 20 Minuten 30 ccm Pyridin verdampft. In dieser Zeit waren an den Zweigen von *Syringa*, Ahorn, Buche, Wildem Wein, Weinstock, Kirsche und Weide keine Schäden aufgetreten, doch haben sich allmählig solche bemerkbar gemacht.

Syringa: Am 30. September 9 Uhr vormittags waren bereits Schäden aufgetreten, zunächst in Gestalt von Injektionen auf der Unterseite. Daneben an einzelnen Blättern bräunliche Flecke von verschiedenem Umfange. Am 1. Oktober waren meistens die Spitzen und Ränder der Blätter braun geworden. Die Flecke griffen auf die Interkostalfelder über. In den Flecken ist die Blattsubstanz abgestorben.

Ahorn: Injektionen auf der Unterseite der Blätter am 30. September 9 Uhr vormittags. Der grüne Farbenton ist in ein duffes bräunlich-schwärzlich, z.T. vom Rande aus vertrocknet. Einzelne Blätter auch ganz vertrocknet.

Buche: Veränderungen sind erst am 3. Oktober aufgetreten. Gelbbraune Flecke, von den Rändern aus in die Interkostalfelder eindringend. In den folgenden Tagen haben sich diese Flecke noch sehr ausgebreitet.

Wilder Wein und Weinstock: während der Beobachtungszeit bis zum 6. Oktober waren keine Schäden aufgetreten.

Kirsche: erst am 3. Oktober sind Schäden aufgetreten, teils in Form brauner Flecke, teils ist das Blatt ganz braun geworden. Die Nuance des Braun geht ins Rötliche.

Weide: erst am 2. Oktober braune Flecken und braune Randpartien. Letztere vertrocknen bereits.

2. Versuch: am 30. September werden von 9 3/4 bis 11 Uhr Zweige bzw. Blätter von Esche, Linde, Rose, Akazie und Meerrettig beräuchert und zwar mit einer Mischung aus 15 ccm Pyridin und 60 ccm Wasser.

Esche: teils sind auf den Blättchen braune Flecke aufgetreten, teils sind die Blättchen selbst verfärbt (1. Oktober). Mit der Zeit breitet sich die Färbung aus und es sterben die verfärbten Stellen ab.

Linde: braune Flecke von mehr oder weniger grosser Ausdehnung (2. Oktober).

Rose: einige Blättchen haben gelbbraune Flecke.

Akazie und Meerrettig sind unbeschädigt geblieben.

3. Versuch: am 1. Oktober wurden von 6.10 bis 7 Uhr nachmittags Zweige von Rose, Apfel, Birne, Aprikose, Pfirsich, Pflaume, Blätter der Erdbeere und Exemplare von *Mercurialis annua* beräuchert. Es wurden verdampft 20 ccm Pyridin und 60 ccm Wasser.

Rose: Blüte gebleicht, ältere Blätter etwas bräunlich, die jüngeren Blättchen z.T. etwas gebleicht (2. Oktober). Nach mehreren Tagen sind die älteren Blätter intensiv braun, die jüngeren Blätter bräunlich.

Apfel: nach mehreren Tagen schwache Schäden an den Rändern einiger Blätter; an anderen Blättern kleinere und umfangreichere Flecke aufgetreten.

Birne: nach mehreren Tagen Blätter in verschiedenem Grade beschädigt. Einige haben kleine braune Flecke bekommen, andere sind gleichmässig braun gefärbt, andere Blätter sind unbeschädigt geblieben.

Aprikose: am anderen Tage braune Flecke an einigen Blättern.

Pfirsich: an einzelnen Blättern gelbliche Flecke und gelbbraune Ränder (4. Okt.).

Pflaume: Am anderen Tage einige Blätter bräunlich gefärbt. Nach einigen weiteren Tagen haben sich noch andere verfärbt.

Erdbeere: Nach mehreren Tagen sind an einzelnen Blättern bräunlich-schwarze Flecke aufgetreten.

Mercurialis annua: Nach einigen Tagen waren Blattspitzen gekrümmt und welk. Etwas später traten gelblichweisse und weisse Flecke auf.

4. Versuch: Am 2. Oktober von 10.30 bis 11 Uhr wurden Zweige von Rosen, Blätter der Erdbeere und Pflanzen von *Mercurialis annua* beräuchert. Es wurden 31 ccm Pyridin verdampft.

Rose: Am anderen Tage hingen die jungen Blätter zum Teil schlaff herab, andere machten einen etwas gebleichten Eindruck. Nach mehreren Tagen Auftreten bräunlicher Flecke in kleinerer oder grösserer Zahl auf den Blättern.

Erdbeere: Nach einigen Tagen braune Flecke an einzelnen Blättern.

Mercurialis annua: Nach mehreren Tagen sind gelblichweisse und weisse Flecke an den Blättern aufgetreten.

Es wurde noch eine dritte Serie von Versuchen angestellt. Die Kronen im Lande wachsender junger Bäume wurden luftdicht in einer Glasglocke eingeschlossen. Durch die Glocke wurden Pyridindämpfe, die aus einer 1 % Lösung stammten, mittelst der Wasserstrahl-Luftpumpe geleitet.

1. Birke: Der Versuch dauerte 3 Stunden (18. September). Schon während der Beräucherung traten Schäden auf. Zwei Tage später waren alle Blätter hellbraun gefärbt und tot. Die angewandte Konzentration war sehr hoch und muss ungefähr 1 : 27.000 betragen haben.

2. Esche: Die Beräucherung dauerte 3 Stunden (20. September). Die Konzentration der einwirkenden Pyridindämpfe betrug etwa 1 : 35.000. Es sind nur schwache Beschädigungen aufgetreten, die überraschenderweise rot aussahen.

3. Rosskastanie: Am 21. September wurde 3 Stunden lang beräuchert mit einer Konzentration von ca. 1 : 13.000. Nach 3 Tagen waren ganz schwache hellbräunliche Stellen an einigen Blättchen aufgetreten. Am 23. September wurde abermals und zwar 4 3/4 Stunden mit einer Konzentration von 1 : 30.000 beräuchert. Zu den alten Beschädigungen sind keine neuen hinzugekommen. Sie vermehrten sich auch nicht, als am 25. September nochmals 3 Stunden beräuchert wurde. Jetzt war allerdings die Konzentration viel niedriger ausgefallen als beabsichtigt wurde. Sie betrug nämlich 1 : 65.000.

D. VERSUCHE MIT TEERDÄMPFEN.

I. Aus Teer.

1. Versuch: Zwischen dem Zinkgefäss, in dem 5 ccm Anthracenöl verdampft wurde, und der Glasglocke war ein weites Rohr eingeschaltet, in dem sich Anthracen und ähnliche Körper niederschlagen konnten. Der Versuch dauerte 1 1/2 Stunden und während dieses Zeitraumes waren 435 Liter durchgesogen worden. Die Glasglocke war mit grauen Nebeln dicht erfüllt, die bei Beendigung des Versuches wieder vollständig verschwunden waren. Die Blätter der Rose wiesen starke Schäden auf. Die älteren Blätter waren schwarz und glänzend, die jüngeren braun und matter. Nach zwei Tagen hatte sich die Verfärbung so weit ausgebreitet, dass fast alle Blätter verfärbt, die jüngeren schon verwelkt waren. Vier Tage nach dem Versuch war die Hauptmasse der Blätter abgestorben und rotbraun gefärbt, während an einigen noch lebendigen Blättern oberflächlich eine braune Färbung vorhanden war, und zwar sind das die typischen Teerschäden. Wir haben es hier unverkennbar mit zwei Arten von Schädigungen zu tun. Die erste Sorte von Schäden, bei der die Blätter abgestorben sind und sich rot gefärbt haben, dürften Phenolschäden sein, die typischen Schäden hingegen dürften von den basischen Stoffen herrühren.

2. Versuch: Dieser Versuch unterschied sich von dem ersten dadurch, dass zwischen der weiten Glasröhre und der Glasglocke eine Waschflasche mit Natronlauge zur Absorption von Phenolen eingeschaltet war. Es waren wieder 5 ccm Teer ver-

dampft worden. Der Versuch dauerte 1 1/2 Stunden. Während dieses Zeitraumes waren 430 Liter durchgesogen worden. Die Glocke war wiederum mit grauen Nebeln erfüllt, die bei Beendigung des Versuches verschwunden waren. In der leeren Waschflasche hatte sich eine gelbe Substanz und etwas Wasser niedergeschlagen. Mit Pikrinsäure liess sich Anthracen nachweisen, ebenso wie in der weiten Glasröhre, wo sich auch eine gelbe Masse niedergeschlagen hatte. In den beiden Waschflaschen mit Natriumcarbonat liess sich Phenol nachweisen, während die beiden Flaschen 2 und 5 sich dazu als ungeeignet erwiesen. Auch wurden durch sie die Phenole nicht vollständig absorbiert, wahrscheinlich weil die Luftbewegung zu schnell gewesen ist. Infolgedessen sind wieder Schäden an den Rosenblättern aufgetreten. Nach 24 Stunden zeigte ein Teil der Blättchen eine Aufwärtskrümmung der Ränder. An einzelnen Blättchen ist eine Art oberflächliche Entfärbung aufgetreten, als wenn Säure eingewirkt hätte. Von der zweiten Sorte von Schäden war nichts festzustellen. Nach weiteren 24 Stunden hingegen wurden sie sichtbar. Jetzt hatte sich ein Teil der bis dahin unbeschädigten Blättchen oberflächlich braun gefärbt, wie sie für Teerschäden charakteristisch sind. Nach 14 Tagen waren diese Blättchen unverändert geblieben, während an den andersartig beschädigten gelbrote Ränder und Flecke sichtbar geworden waren. Die Versuchsanordnung zielte daraufhin, beide Arten von Schäden zu verhindern, was aber nicht erreicht wurde, da, wahrscheinlich wegen zu schneller Luftbewegung, die Absorption der Phenole und der die anderen Schäden verursachenden Körper nicht vollkommen genug gewesen ist.

4. Versuch: Die weite Glasröhre enthielt einen Wattebausch, dann folgten eine leere, in Eis stehende Waschflasche und drei Waschflaschen mit Natronlauge, um die Phenole möglichst zu absorbieren. Hinter der Glasglocke war wiederum je eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure und einer Lösung von Natriumcarbonat eingeschaltet. An Stelle des bis dahin benutzten Metallgefässes wurde ein ERLENMEYERscher Kolben zur Entwicklung der Teerdämpfe verwendet. Die sich entwickelnden Teernebel reichten nur bis zum Wattebausch in der weiten Glasröhre. Die folgenden Röhren und Gefässe blieben von Nebel vollständig frei. Infolgedessen sind Schäden an den Rosenblättern ausgeblieben. Dennoch sind Teile durch die Glocke hindurchgegangen, denn die Schwefelsäure in einer Waschflasche hinter der Glocke färbte sich orangerot.

II. Versuche mit grünen Kohlen.

1. Versuch: Es wurden 20 g zerkleinerte Kohlen erhitzt. Die Dämpfe strichen durch eine Waschflasche mit Natronlauge. Der Versuch dauerte 2 Stunden, und während dieses Zeitraumes gingen 500 Liter Luft durch den Apparat. Bei Beendigung des Versuches waren keine Schäden aufgetreten, 4 Tage später war die charakteristische oberflächliche Bräunung vorhanden. Auch etwas Glanz war sichtbar.

2. Versuch: An Stelle der Natronlauge war konzentrierte Schwefelsäure vorgelegt worden. Der Versuch dauerte 1 1/2 Stunden. Während dieses Zeitraumes waren 460 Liter durchgelaufen. Es waren wiederum 20 g Kohlen erhitzt worden. Bei Beendigung des Versuches waren keine Beschädigungen aufgetreten. 3 Tage später waren alle Blättchen oberflächlich braun gefärbt, ein stumpfes Braun, im übrigen aber typische Teerbeschädigung. An einzelnen Blättchen war die ganze Blattsubstanz verfärbt.

3. Versuch: Die Nebel strichen durch 2 Waschflaschen mit Natronlauge und eine mit konzentrierter Schwefelsäure. Es wurden 20 g Kohlen erhitzt. Der Versuch dauerte 1 1/2 Stunden und während dieser Zeit gingen 465 Liter durch den Apparat. Bei Beendigung des Versuches waren keine Schäden aufgetreten. 2 Tage später waren die Blättchen wieder typisch braun gefärbt von der Oberseite wie in den anderen Versuchen. Einige Blättchen schienen etwas entfärbt zu sein.

III. Versuche mit Anthracenöl.

Zur Erzeugung des Dampfes wurden in den ersten 7 Versuchen das Metallgefäss, im 8. Versuch ein ERLENMEYERscher Kolben benutzt; in den Versuchen 1, 4, 5 wurden

je 5, in den Versuchen 2, 3, 7, 8 je 2 ccm Anthracenöl verdampft.

1. Versuch: Zwischen dem Metallgefäß und der Glasglocke waren 2 Waschflaschen mit konzentrierter Schwefelsäure eingeschaltet. Der Versuch dauerte 1 1/2 Stunden. Während dieses Zeitraumes waren 786 Liter durch die Glocke durchgegangen. In der Glocke traten weisse graue Nebel auf, die bei Beendigung des Versuches verschwunden waren, doch war noch ein starker Teergeruch vorhanden. Deshalb blieb die Rose vom Nachmittag bis zum anderen Morgen unter der Glocke stehen. Es waren noch keine Beschädigungen aufgetreten; nach 2 Tagen hingegen waren viele Blättchen oberflächlich lederbraun gefärbt. Wo ein Blättchen durch ein anderes gedeckt war, war es nicht braun geworden.

2. Versuch: An das Metallgefäß schloss sich eine Waschflasche mit gesättigter Pikrinsäurelösung und 2 Waschflaschen mit konzentrierter Schwefelsäure an. Der Versuch dauerte 1 1/2 Stunden; während dieses Zeitraumes waren 165 Liter durch die Glocke gestrichen. Nebel gelangten nicht in die Glocke, nicht einmal in die zweite Waschflasche mit Schwefelsäure und nur vortübergehend in die erste. Bei Beendigung des Versuches war kein Geruch in der Glocke zu spüren, Schäden waren an der Rose nicht aufgetreten. Auch später sind Schäden nur an 2 Blättchen beobachtet worden. Das waren wieder die typischen Teerschäden.

3. Versuch: Hinter dem Metallgefäß waren eingeschaltet 2 Waschflaschen mit einer alkalischen Lösung von pikrinsaurem Natrium und eine leere Waschflasche. Der Versuch dauerte von 4.40 bis 5.40; während dieses Zeitraumes strichen 150 Liter durch die Glocke. Es traten in geringem Grade Nebel auf, auch in der Glocke. Bei Beendigung des Versuches wurde ein teeriger Geruch in der Glocke festgestellt, Blattschäden waren aber nicht aufgetreten, erschienen aber nach 2 Tagen als schwach oberflächliche Bräunung.

4. Versuch: Zwischen Metallgefäß und Glocke wurden 3 Waschflaschen mit Natronlauge zur Absorption der Phenole eingeschaltet. Der Versuch dauerte von 10.25 bis 11.35. Während dieses Zeitraumes gingen 640 Liter durch die Glocke. Es traten dicke Nebel in der Glocke auf. In dem Glasrohr, das das Metallgefäß mit den Waschflaschen verband, schied sich eine bräunliche ölige Flüssigkeit ab. Die Natronlauge färbte sich in allen Waschflaschen gelb, am stärksten in der ersten. Bei Beendigung des Versuches war kein Geruch in der Glocke, Beschädigungen waren an den Blättern nicht vorhanden. Am folgenden Tage waren schon Schäden aufgetreten, die in nächsten Tagen an Ausdehnung zunahmen. Die älteren Blätter und die Stengel waren oberflächlich braun geworden und erwiesen sich als typische Teerschäden. Die jungen Blättchen waren z.T. gelblichbraun, und an diesen Stellen war die Blattsubstanz abgestorben oder die Blättchen waren schlaff.

5. Versuch: Hinter dem Metallgefäß waren eingeschaltet eine leere, in Eis stehende Waschflasche und 3 Waschflaschen mit Natronlauge. Die Luftgeschwindigkeit war geringer als im Versuch 4, doch immer noch so bedeutend, dass die Glocke wieder dicht voll grauer Nebel war. Der Versuch dauerte von 10.15 bis 12.40 und während dieses Zeitraumes gingen 660 Liter durch die Glocke. Bei Beendigung des Versuches waren alle Nebel aus der Glocke verschwunden, aber es roch nach Teer. Beschädigungen waren an den Rosenblättern nicht sichtbar. Am folgenden Tage machten die Blätter einen schlaffen und gebleichten Eindruck. Bei einer Kontrolle nach 8 Tagen waren alle Blätter tot.

6. Versuch: Hinter dem Metallgefäß waren je 2 Waschflaschen mit pikrinsaurem Natrium und konzentrierte Schwefelsäure eingeschaltet. Auch entwickelten sich grauweisse Nebel, die trotz der langsamen Luftbewegung (82 Liter von 10.30 bis 11.5) bis in die Glocke gelangten. Bei Beendigung des Versuches waren keine Beschädigungen aufgetreten. 2 Tage später war bei einem Teil der Blätter in grösserem oder geringerem Umfange oberflächliche Bräunung aufgetreten.

7. Versuch: An das Metallgefäß schlossen sich an eine leere, in Eis stehende Waschflasche, eine Waschflasche mit verdünnter Schwefelsäure und zwei Waschflaschen mit konzentrierter Schwefelsäure. In dem Zeitraum von 11.15 bis 12.50 gingen 92 Liter Luft durch die Glocke. Trotz der geringen Luftgeschwindigkeit waren doch schwache Nebel in die Glocke gekommen. In dem gekühlten Gefäß fand sich ein ziem-

lich starker Niederschlag, der der Hauptsache nach aus Anthracen zu bestehen schien. Bei Beendigung des Versuches waren alle Nebel verschwunden, auch roch es nicht mehr nach Teer in der Glocke. Schäden waren auch nicht aufgetreten. Erst 2 Tage später wurden an einzelnen Blättchen die charakteristischen oberflächlichen bräunlichen Färbungen, schwacher Glanz und kahnförmige Aufwärtskrümmung der Ränder sichtbar.

8. Versuch: Das Metallgefäß war durch einen ERLÉNMEYERschen Kolben ersetzt. Vorgelegt waren eine leere, durch Wasser gekühlte Waschflasche, 2 Waschflaschen mit verdünnter Schwefelsäure und 2 Waschflaschen mit konzentrierter Schwefelsäure. Die Teernebel sind in die zweite Waschflasche mit verdünnter Schwefelsäure gedrungen, während sie in den Waschflaschen mit konzentrierter Schwefelsäure und in der Glasglocke ausblieben. Am stärksten waren die Nebel in der leeren Waschflasche. Der Versuch dauerte von 10.15 bis 11.15. Während dieses Zeitraumes sind 160 Liter durch die Glocke hindurchgegangen. Bei Beendigung des Versuches waren Beschädigungen nicht aufgetreten. Erst nach 5 Tagen wurden an einigen Blättchen braune oberflächliche Verfärbungen beobachtet.

E. VERSUCHE MIT DEN TEERHALTIGEN ABGASEN EINER FABRIK.

Allgemeine Anordnung der Versuche siehe im Text.

Versuch 1. Das Ableitungsrohr des auffangenden Trichters mündete in einen grossen Trockenturm, der mit einem kleinen verbunden war. Beide wurden mit Eis gekühlt, um eine möglichst vollkommene Kondensation des Wassers aus dem Rauche zu erzielen. Diese beiden Türme standen in Verbindung mit 2 mit Schwefelsäure getränkten Bimssteinstücken gefüllten Türmen, an die sich ein Turm mit Kalkstücken anschloss. Das Ableitungsrohr des letzteren führte zu einem horizontal gelegenen, weiten und mit Watte gefüllten Glasrohr, auf das die Glocke mit der eingeschlossenen Pflanze folgte.

Der Versuch wurde am 14. September ausgeführt und dauerte von 10.37 bis 2 Uhr. Während dieses Zeitraumes waren 524 Liter Luft durch den Apparat gegangen.

Verhalten der Absorptionsgefässe: In dem grossen gekühlten Turm hatten sich Naphthalin und 44 ccm Wasser niedergeschlagen, im kleinen Turm war kein Wasser kondensiert worden. Das Wasser enthielt Pyridin, Ammoniak, schweflige Säure, Schwefelsäure, Schwefelwasserstoff und Phenol. Beim Eindampfen zum Trocknen hinterliess die wässrige Lösung 0,2 % Substanz.

Der mit Schwefelsäure getränkte Bimsstein sah in den oberen Partien des Turmes schön grün aus, in den unteren Teilen rotbraun. Bei Verdünnung mit Wasser entwickelte die Schwefelsäure einen eigentümlichen Geruch. Weil vermutet wurde, dass es mit Verunreinigungen des Bimssteins zusammenhängen möchte, wurde er in den folgenden Versuchen durch anderes Material ersetzt. In der Schwefelsäure liessen sich Pyridin und phenolartige Körper nachweisen.

Versuch 2: An Stelle der beiden Türme wurde eine grosse Flasche genommen und mit Eis gekühlt. Mit ihr wurde eine mit Schwefelsäure gefüllte Waschflasche verbunden, an welche sich 2 Trockentürme anschlossen, die mit mit Schwefelsäure getränkten Chamottestücken gefüllt waren. Darauf folgte die Glocke mit der Versuchspflanze. Hinter die Glocke war ein mit Watte gefülltes Rohr eingeschaltet.

Der Versuch wurde am 16. September von 9.15 bis 12.30 ausgeführt. Während dieses Zeitraumes passierten 552 Liter den Apparat.

Verhalten der Absorptionsgefässe: Im gekühlten Gefäss hatten sich neben Naphthalin 28 ccm Flüssigkeit niedergeschlagen. Diese wurde nicht weiter untersucht, sondern angenommen, dass sie dieselben Verbindungen enthielt wie im Versuch 1.

Die Schwefelsäure in der Waschflasche war ganz wenig gefärbt; Pyridin war in ihr nicht nachzuweisen. Die Schwefelsäure in den Türmen mit Chamottestücken war grün gefärbt, auch in ihr war kein Pyridin vorhanden, ebenso wenig eine Schwefelverbindung.

Aus der Watte konnten mit Alkohol 0,37 g Substanz extrahiert werden. Der Extrakt enthielt weder Pyridin noch Schwefelverbindungen.

Verhalten des Rosenstocks: Bei Beendigung des Versuches war die Rose stark beschädigt. Die jungen Triebe hingen schlaff herunter. Alle älteren Blätter hatten einen fahlen Farbenton angenommen.

17. September. Die fahle Farbe war in einen silberfarbenen Ton übergegangen; am Nachmittag zeigten junge Blätter einen gelbbraunen Ton.

18. September. Die silbergraue Farbe ist in eine gelbbraune übergegangen.

23. September. Alle Blätter sind gelbbraun.

25. September. Alle Blätter braun und vertrocknet.

Diese Schäden sind typische Skureschäden, was auch die mikroskopische Untersuchung bestätigte, denn die charakteristischen Ausscheidungen blieben in den Epidermiszellen aus.

Versuch 3: Hier war folgende Anordnung getroffen:

1. Eine mit Eis gekühlte Flasche.
2. Ein grosser und ein kleiner Turm, die mit mit Schwefelsäure angefeuchteten Porzellanscherben gefüllt waren.
3. Ein Turm wie bei 2, nur die Porzellanscherben mit Kalilauge angefeuchtet.
4. Ein mit Kalkstücken gefüllter Turm.
5. Eine Röhre mit Watte.
6. Glocke mit Rosenstock.
7. Eine Röhre mit Watte.

Der Versuch wurde am 17. September 11.57 bis 3.45 ausgeführt. Während dieses Zeitraumes passierten 634 Liter den Apparat.

Verhalten der Absorptionsgefässe. Bei Beendigung des Versuches war die Glocke von gelben aber geruchlosen Nebeln erfüllt. Ebenso wenig rochen die beiden Wattepfropfen, die sich durch die absorbierten Substanzen gelb gefärbt hatten. Es scheint, dass auch der zweite Wattepfropfen noch Substanz durchgelassen hat.

Im Kühlgefäss hatten sich Naphthalin und 50 ccm Flüssigkeit niedergeschlagen. In dem grossen Turme mit Porzellanscherben hatte sich die Schwefelsäure im oberen Teil grün, im unteren rotbraun gefärbt.

Verhalten des Rosenstocks. Bei Beendigung des Versuches war die Versuchspflanze unbeschädigt.

16. September. Viele Blätter sind gebleicht.

19. September. Die Bleichung hat etwas Fortschritte gemacht. Daneben sind charakteristische braune und schwarze Verfärbungen aufgetreten.

23. September. Die ganz jungen Triebe sind gebleicht und tot. Von anderen jugendlichen Blättern sind verschiedene Blättchen rotbraun. Im Übrigen sind alle Blätter braun bis schwarz gefärbt.

Versuch 4: Versuchsanordnung wie folgt:

1. Condensationsgefäss.
2. Zwei grosse Türme, welche mit Kalilauge angefeuchtete Porzellanscherben enthielten.
3. Zwei Türme mit Kalkstücken.
4. Ein Rohr mit Watte.
5. Glocke mit Rosenstock.

Versuch am 18. September von 10.15 bis 2.15. Es passierten während dieses Zeitraumes 670 Liter.

Verhalten der Absorptionsgefässe. Im Condensationsgefäss hatten sich neben Naphthalin 49 ccm Wasser niedergeschlagen, in denen Pyridin nachweisbar war.

Auf den Porzellanscherben und Kalkstückchen im ersten Turm waren gelbe Massen niedergeschlagen.

Die beiden Wattepfropfen waren wie im Versuch 3 gelb gefärbt, der vor der Glocke enthielt kein Pyridin, der hinter der Glocke wurde nicht darauf untersucht.

Verhalten des Rosenstocks. Bei Beendigung des Versuchs unbeschädigt.

19. September nachmittags. Mehrere Rosenblätter haben gebleichte Stellen.

23. September. Es sind Skureflecke vorhanden, daneben braune und schwarze Färbungen an älteren und jüngeren Blättern.

25. September. Blätter stark braun bis schwarz gefärbt. Mit roten Säureflecken an den Rändern.

Versuch 5. Folgende Versuchsanordnung:

1. Zwei Türme mit mit Kalilauge angefeuchteten Porzellanscherben.
2. Zwei Türme mit Kalkstücken.
3. Ein Glasrohr mit Watte.
4. Glocke mit Rosenstock.
5. Ein Glasrohr mit Watte.

Ausgeführt wurde der Versuch am 19. September von 11.26 bis 3 Uhr. Während dieses Zeitraumes sind 490 Liter durchsogen worden.

Verhalten der Absorptionsgefäße. In der Glocke waren gelbe, riechende und die Augen reizende Nebel vorhanden. Die Watte hinter der Glocke war geruchlos, die vor der Glocke roch.

Im ersten Kaliturm hatte sich Wasser angesammelt, auf den Kalkstücken ist von unten nach oben ein gelber Niederschlag aufgetreten.

Verhalten des Rosenstocks. Bei Beendigung des Versuchs keine Beschädigungen vorhanden.

23. September. Die jüngeren Blätter haben einen gelblichen Farbenton, sind etwas gebleicht. Die anderen Blätter haben ein bräunliches Aussehen, zum Teil sind ausgesprochene braune Flecke vorhanden.

25. September. Alle Blätter sind braun oder schwarz.

Versuch 5. Versuchsanordnung wie folgt:

1. Zwei Türme mit mit Kalilauge angefeuchteten Porzellanscherben.
2. Zwei Türme mit Kalkstücken.
3. Ein grosser und ein kleiner Trockenturm, die mit Schwefelsäure angefeuchtete Porzellan- und Glasscherben enthielten.
4. Glocke mit Rosenstock.
5. Rohr mit Watte.

Der Versuch wurde am 21. September von 12.40 bis 6.20 ausgeführt. Während dieses Zeitraumes passierten 520 Liter den Apparat.

Verhalten der Absorptionsmittel. Die Kalilauge aus den Türmen enthielt kein Pyridin; ebenso wenig war Pyridin in der Schwefelsäure nachweisbar. Bei der Verdünnung derselben durch Wasser trat der eigenartige Geruch nach Senföl oder Ähnlichem auf.

Verhalten des Rosenstocks. Bei Beendigung des Versuches keine Beschädigungen.

23. September morgens. Einzelne Säureflecke.

25. September. Die jüngeren Blätter stark fleckig; die Flecke braun, sogar schwarz.

Versuch 7. Versuchsanordnung wie bei Versuch 6, nur wurde vor den beiden Türmen mit Schwefelsäure noch eine Waschflasche mit Schwefelsäure eingeschaltet.

Der Versuch wurde am 24. September von 11.10 bis 4.03 ausgeführt. Während dieses Zeitraumes passierten 866 Liter Rauch den Apparat. In der Zeit von 12.20 bis 2 Uhr war das Zuleitungsrohr vom Trichter zum Apparat zerbrochen, das um 2 Uhr repariert wurde.

Verhalten der Absorptionsgefäße. Die Glocke war immer mit gelben Nebeln erfüllt, die gar nicht oder schwach rochen. Im Einleitungsrohr der Glocke hatte sich eine gelbe Masse abgeschieden.

Verhalten des Rosenstocks. Bei Beendigung des Versuches war keine Beschädigung sichtbar.

25. September. Noch keine Beschädigung sichtbar.

26. September. Starke Braunfärbung der Blätter. An einzelnen Blättern deutliche Schwarzfärbung.

29. September. Blätter stark braun und schwarz gefärbt.

1. Oktober. Das gleiche Verhalten.

5. Oktober. Das gleiche Verhalten.

Versuch 8. Versuchsanordnung wie bei 7. Die Porzellan- und Glasscherben waren in den Kali- und Schwefelsäuretürmen durch Stücke von Petrolkoks ersetzt.

Der Versuch wurde ausgeführt am 26. September von 1.05 bis 4.35. Während dieses Zeitraumes haben 464 Liter den Apparat passiert.

Verhalten der Absorptionsgefässe. Der erste Kaliturm hatte eine dunkel-orange Färbung angenommen, der zweite zeigte keine Reaktion. Die Kalilauge aus dem ersten Turm enthielt etwas Ammoniak, aus dem zweiten keins. Der Kalk, mit Kalilauge gekocht, gab in NESSLERs Reagenz eine stark gelbe Färbung. Die hinter der Glocke befindliche Watte wurde gleichfalls auf Ammoniak untersucht. In NESSLERs Reagenz gab es eine starke gelbe Färbung.

Verhalten des Rosenstocks. Bei Beendigung des Versuchs keine Beschädigung.

28. September. Starke Beschädigung.

1. Oktober. Starke Schwärzung der Blätter.

5. Oktober. Starke Schwarzfärbung der alten Blätter. Die ganz jungen Blätter sind zusammengerollt, gebräunt und vertrocknet.

Versuch 9. Versuchsanordnung wie folgt:

1. Gefäss, durch Eis gekühlt.

2. Fünf Waschflaschen mit Schwefelsäure.

3. Zwei Türme, gefüllt mit Kali getränkten Porzellan- und Glasscherben.

4. Zwei Türme mit Kalkstücken.

5. Zwei Waschflaschen mit Kalilauge.

6. Eine Waschflasche mit Silbernitrat.

7. Glocke mit Rosenstock.

Der Versuch wurde am 6. Oktober von 10.53 bis 4.07 ausgeführt. 523 Liter passierten während dieses Zeitraumes den Apparat. - Die Temperatur des aus dem Trichter austretenden Rauches betrug 65° C.

Verhalten der Absorptionsgefässe. Bei Beendigung des Versuches war die Glocke mit geruchlosen gelben Nebeln erfüllt.

Im gekühlten Gefäss hatten sich Naphthalin und 35 ccm Wasser niedergeschlagen. Es enthielt reichlich Ammoniak und gab einen starken Niederschlag in NESSLERs Reagenz. - Der Inhalt aller Flaschen mit Schwefelsäure war schwarz gefärbt. In der ersten Flasche liess sich Ammoniak mit NESSLERs Reagenz nachweisen. Es gab einen braunen Niederschlag. Dasselbe Resultat gab die 5. Flasche mit Schwefelsäure. Die anderen Flaschen wurden nicht untersucht. - Auf den Porzellan- und Glasscherben der Kalitürme waren keine gelbgefärbten Abscheidungen vorhanden. Die Kalilauge aus dem ersten Turm ward mit NESSLERs Reagenz auf Ammoniak untersucht. Seine Anwesenheit gab sich durch die gelbe Färbung zu erkennen. Die Kalkstücke der Kalktürme ohne gelb gefärbte Abscheidungen.

Die erste Waschflasche mit Kalilauge wurde auf Schwefelwasserstoff und auf Ammoniak geprüft. Es liess sich kein Schwefelwasserstoff und Ammoniak höchstens in Spuren nachweisen.

In der verdunkelt gehaltenen Lösung von salpetersaurem Silber trat während des Versuches keine weisse Trübung auf. Bei Beendigung des Versuches fand sich an der Wand des Gefässes ein gelbbrauner Niederschlag, der von teerigen Produkten herrührte. Die klare Flüssigkeit enthielt Ammoniak. Es trat eine deutliche Gelbfärbung in NESSLERs Reagenz auf.

Verhalten des Rosenstocks, Bei Beendigung des Versuchs war keine Beschädigung vorhanden.

7. Oktober. Keine Beschädigung ausser Säureflecken.

8. und 9. Oktober. Ebenso.

10. Oktober morgens. Keine Veränderung.

Einige Tage später sind doch noch bräunliche und schwärzliche Flecke aufgetreten.

Versuch 10. Ebenso ausgeführt wie Versuch 9, nur war hinter der Glocke noch ein Rohr mit Watte eingeschaltet.

Der Versuch wurde am 7. Oktober von 12.12 bis 5.30 ausgeführt. Während dieses Zeitraumes passierten 506 Liter den Apparat.

Verhalten der Absorptionsgefässe. In der gekühlten Flasche hatten sich 32 ccm Wasser niedergeschlagen.

Die Schwefelsäureflaschen waren viel weniger dunkel geworden als im Versuch 9. Dort war die fünfte Flasche etwa so dunkel gefärbt wie in diesem Versuch die erste Flasche.

Gelbe Abscheidungen waren in den Türmen nicht aufgetreten.

In der Flasche mit der Silberlösung hatte sich wieder der gelbbraune Anflug abgeschieden. Es liess sich mit NESSLERs Reagenz etwas Ammoniak nachweisen. Die Watte hinter der Glocke sah gelbbraun aus; sie enthielt, wie eine entsprechende Prüfung mit NESSLERs Reagenz zeigte, etwas Ammoniak.

Verhalten des Rosenstocks. Bei Beendigung des Versuches waren keine Beschädigungen aufgetreten.

7., 8., 9. Oktober. Keine Beschädigungen vorhanden.

10. Oktober morgens. Keine Beschädigungen. Dahingegen sind doch noch nach einigen Tagen wieder braune und schwarze Flocke aufgetreten.

Beiträge zur vergleichenden Anatomie südamerikanischer Lycopodium-Arten und deren Stellung im System Von OSKAR ENGLERT (München)

EINLEITUNG.

Lange Zeit war die Kenntnis der anatomischen Verhältnisse innerhalb der Gattung *Lycopodium* auf europäische Arten beschränkt. (Die ersten Mitteilungen über den inneren Bau dieser Pflanzengattung verdanken wir vor allem den Arbeiten von CRAMER, SACHS, HEGELMAIER, NAEGELI, RUSSOW und STRASBURGER. Spätere Veröffentlichungen über Lycopodiaceen von DE BARY, BECK, LUERSSSEN, TREUB, FANKHAUSER, GOEBEL, BRUCHMANN, HOLLOWAY, ELGERLEY beziehen sich meist auf die Sporenkeime bzw. auf die Gestaltungsverhältnisse der Prothallien und auf die Embryoentwicklung.) An Berichten über tropische Lycopodiaceen waren bis zu Beginn unseres Jahrhunderts, wenn man von einer Mitteilung BOODLEES aus dem Jahre 1900, welcher 2 tropische Arten (*L. volubile* und *L. salakense*) anatomisch untersuchte, absieht, nur die Arbeit von ERIKSON über die Blattanatomie und eine Arbeit von LINSBAUER vorhanden. In letzterer werden eine grössere Anzahl tropischer *Lycopodium*-Arten (*L. Phlegmaria*, *L. filiforme*, *L. nummularifolium*, *L. serratum*, *L. clavatum* var. *divaricatum*, *L. volubile*, *L. complanatum* var. *pithyoides*) vergleichend anatomisch behandelt; von einer Zusammenfassung einzelner zu grösseren Gruppen ist aber abgesehen. ERIKSON gibt zwar eine Klassifikation der Blätter auf Grund des anatomischen Baues, doch lassen sich die dort aufgestellten Typen für eine natürliche Systematik nicht verwenden. Im Jahre 1905 erschien eine Arbeit von JONES, in welcher ausser den bereits bekannten europäischen und 2 von LINSBAUER schon 1898 beschriebenen Formen noch *L. obscurum*, *L. salakense*, *L. squarrosum*, *L. Dalhousianum* und *L. dichotomum* auf ihren anatomischen Bau untersucht wurden. 2 Jahre später berichteten WIGGLESWORTH und STOKY über die Anatomie von *L. complanatum*, *L. clavatum*, *L. pithyoides*. HERTER weist 1908 erstmals darauf hin, dass im Verzweigungsmodus ein für die Systematik brauchbares Merkmal gegeben ist. Unsere Kenntnisse über den Leitbündelbau wurden durch SINNOT, welcher ausser einer Reihe bereits bekannter Typen auch *L. lucidulum*, *L. tristachyum*, *L. Biglovii* und *L. flabelliforme* untersuchte, weiterhin vermehrt. 1909 beschrieb HOLLOWAY sechs Arten aus der Gattung *Lycopodium*, ausser bereits

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Botanisches Archiv. Zeitschrift für die gesamte Botanik](#)

Jahr/Year: 1925

Band/Volume: [11](#)

Autor(en)/Author(s): Wieler Arwed

Artikel/Article: [Ueber die Ursache der bei Teerschäden an den Blättern auftretenden Verfärbungen 272-314](#)