

der zweiten Massregel Unfälle und Erkrankungen aus dieser Ursache so gut wie ganz ausgeschlossen sind. Übrigens sollte der „Gascontroleur“ so angebracht sein, dass auch ein Entweichen des Gases in den Boden (bei unterirdischen Leitungen) dadurch angezeigt wird.

Zweitens empfehlen wir unbedingt, allen Fabrikanten vorzuschreiben, die Verbrennungsvorrichtungen für jene Gase so einzurichten, dass die Verbrennungsproducte aus dem Lokale abgeführt werden, wobei dann auch das recht häufig durch Zufälle mitkommende unverbrannte Gas mit beseitigt werden wird. Wenn es sich um Beleuchtungsvorrichtungen oder andere Verwenduugen handelt, bei denen die Brenner sich über Kopfhöhe befinden, so wird vermutlich die schon aus allgemeinen hygienischen Rücksichten erforderliche Ventilation der Lokale für den genannten Zweck genügen, und wird es dann nur am Platze sein, diese Ventilation auch in Bezug auf die etwaige Anwesenheit von Kohlenoxyd zu controliren, z. B. mittels Palladiumpapieres. Wo aber die Brenner bei oder unter Kopfhöhe angebracht sind, da wird es nöthig sein, dieselben mit Trichtern, Hauben oder anderen Vorrichtungen zu versehen, durch welche die Verbrennungsproducte irgendwie aus dem Lokale heraus in's Freie geführt werden. Am sichersten wird das der Fall sein, wenn man diese Gase in einen Schornstein abführen kann, doch wird bei kleineren Mengen auch ein durch die oberste Fensterscheibe oder in gleicher Höhe damit geführtes Rohr genügen.

Drittens wäre es wünschenswerth, wenn auch nicht unbedingt nöthig und vielleicht auch zur Zeit noch nicht allgemein durchführbar, wenn man dem Wassergas und Halbwassergas auf künstlichem Wege einen penetranten Geruch ertheilen könnte, durch den ein Entweichen desselben sich von selbst verrathen würde. Für das eigentliche Wassergas sind in dieser Richtung von interessirter Seite schon sehr viele Versuche gemacht worden, und hat der erste Kenner dieser Industrie, Ingenieur Blass in Essen, dem unterzeichneten Prof. Lunge mitgetheilt, dass es nunmehr gelungen sei, das Wassergas mittels eines höchst einfachen Apparates schon am Erzeugungsorte mit einer minimalen, aber für das Geruchsorgan unbedingt hinreichenden Menge von Mercaptan dauernd zu imprägniren. Ob sich dies in der That auch auf die Länge so verhält, werden die bei Gebr. Sulzer im Gange befindlichen Versuche wohl schon jetzt entschieden haben. Für das Halbwassergas ist eine ähnliche Imprägnirung mit Geruchsstoffen

unseres Wissens bis jetzt noch nicht angewendet worden; wenn aber das Blass'sche Verfahren sich bewährt, so steht bei seiner Einfachheit und Billigkeit dessen Anwendung auch in diesem Falle sicher nichts entgegen. Eine etwaige Befürchtung der Erhöhung der Giftigkeit der Gase durch die Beimischung von Mercaptan ist ganz ausgeschlossen, da die Gewichtsmenge des letzteren so zu sagen unendlich klein, und durch chemische Reactionen gar nicht nachweisbar ist.

Auf den im Obigen mitgetheilten That-sachen, Versuchen und Gründen fussend, beehren wir uns mithin, dem hohen Department vorzuschlagen, folgende Bestimmungen für die dem Fabrikgesetz unterstellten Etablissemets zu erlassen.

1) Die Anbringung von „Gas-Controleuren“ oder ähnlichen Apparaten zur Controle des Entweichens von Gas aus undichten Stellen der Leitung oder offen gelassenen Hähnen wird allgemein verbindlich gemacht, wo Wassergas, Dowson-Gas oder ähnliche kohlenoxydreiche Gase in Leitungen verwendet werden. Die Controlapparate sind so anzubringen, dass sie schon Undichtheiten der Hauptleitung, namentlich auch deren unterirdischer Theile, anzeigen.

2) Es muss allgemein dafür gesorgt werden, dass die Verbrennungsproducte jener Gase, welche sehr leicht aus Zufall noch unverbranntes Kohlenoxyd enthalten können, sich der zum Athmen bestimmten Luft der Fabriklokale nicht beimengen können. In welcher Weise dies geschehen soll, ist nicht allgemein, sondern nur nach den speciellen Umständen jedes Einzelfalles zu bestimmen.

3) Es wird den Fabrikanten empfohlen, obige Gase durch Imprägnirung mit einem Riechstoffe weniger gefährlich zu machen. Von obligatorischer Einführung dieser Massregel wird zur Zeit noch abgesehen, bis längere Erfahrungen, namentlich von Seiten der Herren Gebrüder Sulzer vorliegen.“

2. Juni 1888.

### Bericht über die im Zürcher Hygiene-Institut ausgeführten Versuche über die toxische Wirkung des Wassergases und Halbwassergases.

Von  
**Prof. Dr. O. Wyss.**

„Die zu diesem Zwecke angewendete Methode bestand darin, dass für Versuche von kurzer Dauer, d. h. von höchstens  $1\frac{1}{2}$  Stunden, die Thiere in eine ihrer Grösse

entsprechende Glasglocke resp. ein sehr grosses cylindrisches Glasgefäß gebracht wurden, in welches sodann eine bestimmte abgemessene Menge des zu untersuchenden Gases so eingeleitet wurde, dass weder von letzterem noch von dem resultirenden Gemische ein Verlust, noch auch eine Druck erhöhung stattfinden konnte. Für kleinere Thiere (Frösche, Mäuse) diente eine Glasglocke von 8 l, für grössere (Meerschweinchen, Kaninchen, Katzen) ein Cylinder von 19 l Inhalt. — Für länger als 1½ Stunden dauernde Versuche wurden zwar dieselben Glasglocken verwendet, aber so, dass man durch den Glasbehälter ein vorher präparirtes Gemenge von Luft mit dem zu untersuchenden Gase in bestimmter procentischer Concentration in lebhaftem Strome durchströmen liess, um jede Störung durch sich anhäufende Kohlensäure von der Respiration des Thieres her zu umgehen.

War der Respirationsluft 1 Promille Halbwassergas (Dowsongas aus Bendlikon) zugesetzt, so boten die Thiere keine Vergiftungerscheinungen. War weniger als 1 Prom. Wassergas (von Gebr. Sulzer in Winterthur) zugesetzt, ebenso; bei 1 Prom. Wassergasgehalt aber trat bereits eine geringe Beschleunigung der Athmung und nach einigen Stunden Schläfrigkeit des Versuchstieres ein.

3 Prom. Halbwassergaszumischung zur Athmungs luft machte stärkere Beschleunigung der Athmung mit Herabsetzung der Reflexerregbarkeit. Im Blute lässt sich spectroskopisch Kohlenoxydähmoglobin nachweisen.

Derselbe Wassergasgehalt ruft bei Thieren Krämpfe, Theilnahmlosigkeit und Schlafsucht hervor. Auch hier ist der Nachweis von Kohlenoxydgas im Blute zu führen. Auch bei längerem Aufenthalt in dieser Atmosphäre mit 3 Prom. Wassergas gehen die Thiere nicht zu Grunde.

Bei 4 Prom. Gehalt an Dowsongas (Halbwassergas) starb uns nur ein geschwächtes Meerschweinchen nach 6½ stündigem Aufenthalt darin; kräftige Meerschweinchen aber sterben in Lust mit 5 Prom. Halbwassergehalt nach 2 bis 6 Stunden, bei 6 Prom. nach 4 bis 4½ Stunden, bei 8 Prom. nach 4 und in solcher mit 10 Prom. Gasgehalt nach 2 oder mehr Stunden. Mäuse sterben noch nicht bei 11 Prom. Gehalt, wohl aber nach 3¼ Stunden bei 25 Prom. Kaninchen sind resistenter als Meerschweinchen; sie sterben in einem Luft-Dowsongasmisch von 15 Prom. Gehalt nach 2 bis 4½ Stunden.

Erheblich kleinere Mengen Wassergas genügen, um den Tod bei Thieren herbeizuführen. Meerschweinchen sterben in einer Atmosphäre, die 10 Prom. Wassergas enthält, nach einer Stunde und 30 Minuten; bei 20 Prom. Gehalt nach 1 Stunde. Einzelne Kaninchen schon bei 6 Prom. nach einer Stunde 15 Min., andere bei 10 Prom.; bei 14 bis 15 Prom. nach ungefähr 3 Stunden, bei 20 Prom. nach 1 Stunde 50 Minuten; bei 30 Prom. schon nach 40 Minuten. Mäuse sterben bei 6 Prom. Gehalt nach 3½ Stunden, bei 10 Prom. nach 4 Stunden. Katzen erliegen gleichfalls schon bei 6 Prom. Ge-

halt an Wassergas nach 1 Stunde 45 Min. bis 2 Stunden und bei 10 Prom. schon nach 41 Minuten. Frösche können in reinem Wassergas 24 Stunden und länger aushalten.

Es haben demnach diese Versuche ergeben, dass das Wassergas erheblich giftiger ist als das Halbwassergas; dass aber auch letzterem eine sehr hohe Giftigkeit zukommt und dass also

Wassergas der Athmungsluft in einer Menge von

1 Promille zugemischt krankmachend wirkt,  
10 Promille zugemischt tödtlich wirkt (für Katzen schon bei 6 Prom.);

Halbwassergas dagegen wirkt bei

3 Promille giftig, krankmachend,  
15 Promille regelmässig tödtlich.

Die in Rede stehenden Vergiftungen sind von folgenden Erscheinungen an den Thieren begleitet:

Die Thiere sind erst aufgeregt, ihre Athmung ist beschleunigt; sie lassen das sonst zu keiner Zeit verschmähte Lieblingsfutter liegen, fressen nicht mehr. Man bemerkt an der Schnauze, den Pfoten, sowie an den Ohrmuscheln bei den Kaninchen stärkere Füllung der sämächtlichen Gefässe, auch der feinen. Doch vermisst man die cyanotische Färbung der venösen Stauung; es ist die Rosafärbung, die hellrothe Farbe auffallend. Der Gang wird unsicher, schwankend, taumelnd; auch in der Ruhe schwankt das Thier, als ob es Schwindel hätte. Dann tritt zuerst an den hintern Extremitäten Muskelparalyse auf: die Beine werden nachgeschleppt; später breitet sich die Lähmung über den ganzen Körper aus. Sodann bildet sich eine allgemeine Apathie und Unempfindlichkeit aus, so dass äussere Reize, die auf die Haut und dgl. einwirken, reactionslos abprallen. Dieser comatöse Zustand entwickelt sich zuweilen langsam, allmählich; zuweilen tritt er aber auch plötzlich ein, zuweilen nach einem Anfall allgemeiner Convulsionen. In diesem „Stadium der Paralyse“ ist die vorher beschleunigte Athmung langsam geworden, oft sehr verlangsamt, 9 bis 10 R. in der Minute; die Bewegungen des Zwerchfells sind bei dieser Athmung krampfhaft verlängert. Die lange erhalten bleibenden Hornhautreflexe verschwinden endlich auch noch und bald tritt nun entweder unter Convulsionen, oder mit lautem terminalen Schrei oder ohne all das der Tod ein. Thiere, welche noch Cornealreflexe zeigen, in frische reine Luft gebracht und eventuell mit künstlicher Respiration behandelt, konnten regelmässig am Leben erhalten werden; während solche, bei denen Cornealreflex verschwunden war, nicht mehr zu retten waren. Manche Thiere bekamen in der letzten Zeit der Vergiftung Exophthalmus; man beobachtete ophthalmoscopisch im Augenhintergrund Ischaemie der Netzhaut. Im Urin wurde neben Eiweiss regelmässig Zucker gefunden.

Die pathologisch-anatomischen Veränderungen, welche man an den verstorbenen Thieren constatirte, waren folgende:

Das Blut war hellroth, auch in den Venen und im rechten Herzen; es zeigte bei der Untersuchung vor dem Spectralapparatus das Verhalten des Kohlenoxydplutes. Die Muskulatur gleichfalls hellroth von Farbe. Die Blutgefässe der Peripherie incl. der grossen Unterleibsorgane (Leber, Nieren etc.) formlich mit hellrothem Blut injicirt und dilatirt. In Pleura und Pericard Ecchymosen.

Bei Fröschen, welche in reinem Wassergas 12—24 Stunden erhalten werden konnten, wurde das Blut zu den verschiedenen Zeiten der Intoxicationsdauer einer regelmässigen mikroskopischen Untersuchung nach einer complicirten Färbemethode nach Herrn Professor Gaule unterworfen. Es ergab sich hiebei, dass:

1. während normaler Weise beim Frosch das Verhältniss der weissen zu den rothen Blutkörperchen ist = wie 1:50, so ist das Verhältniss bei Fröschen in reinem Wassergas

nach 1 Stunde	= 1:28
nach 2—7 Stunden	= 1:18,5
nach 8—13 Stunden	= 1:16
nach 18 Stunden	= 1:11.

2. Die normalen Kernfiguren oder Kernfasern der Kerne der rothen Blutkörperchen werden wesentlich verändert, plump, in Körner oder Klümpchen zerfallend, färben sich zum Theil nicht mehr wie bei normalem Blute.

3. Die eosinophile Beschaffenheit der peripheren Partien, zum Theil des ganzen Inhaltes eines Theils der rothen Blutkörperchen geht nach 18 bis 24 stündigem Aufenthalt im Wassergas verloren.

4. Kleinere und grössere Partien von rothen Blutkörperchen schnüren und lösen sich ab.

5. Es werden zahlreiche Übergangsformen von weissen zu rothen Blutkörperchen beobachtet.

**Wesen der Wassergasvergiftung.**  
Die angeführten Vergiftungerscheinungen, die pathologisch-anatomischen Befunde, der auch bei schwacher Intoxication gelingende Nachweis von Kohlenoxyd im Blute, der aber auch in den tödtlich verlaufenden Fällen ausnahmslos gelang, sowie der Umstand, dass bei nicht tödtlich vergifteten Thieren, die aber Kohlenoxydgas im Blute nachweisbar gehabt, dieses Kohlenoxydgas mit der Reconvalescenz der Thiere wiederum verschwand, sind genügende Beweise, dass sowohl das Halbwassergas als auch das Wassergas seine ganze Giftigkeit der reichlichen Anwesenheit von Kohlenoxydgas verdankt.

Von anderen möglicherweise schädlichen Gasen sind in dem Halbwassergas noch enthalten:

1) Schwefelwasserstoff.  $H_2S$  war in der ersten von uns zur Untersuchung verwendeten Portion Dowsongas aus Bendlikon in weniger als 1 Prom. vorhanden; in der zweiten war er chemisch nicht, wohl aber durch den Geruch nachweisbar. Beide Gas-

proben erwiesen sich von ganz gleicher Giftigkeit und gleicher Wirkungsweise. In den Luft-Dowsongasgemischen, die bei unseren Versuchen sich als tödtlich giftig erwiesen, und die z. B. 20 Promille Dowson-gas enthielten (15 Promille wirken schon sicher giftig), war noch nicht einmal 0,02 Promille  $H_2S$ -Gehalt vorhanden. Diese Menge ist zwar durch den Geruch wahrnehmbar, aber nach Biefel und Polek für den thierischen Organismus unschädlich. Somit können wir dem  $H_2S$  keine Rolle bei der Wirkung des Dowson- oder des Wassergases auf den thierischen Organismus zuschreiben.

2) Kohlensäure. Sie findet sich im Wassergas blos zu 0,5 Proc. vor; im Halbwassergas zu 5,4 bis 6,1 Proc., und käme also bei letzterem in Betracht. In der erwähnten 2 proc. Dowsongas-Luftmischung könnte aber höchstens ein Gehalt von 1,22 Prom. Kohlensäuregas vorhanden sein, eine Menge, die, selbst ums Mehrfache gesteigert, keine acuten Vergiftungerscheinungen zu machen im Stande ist. Somit muss auch die Kohlensäure als an den Vergiftungerscheinungen der in Frage stehenden Gase nicht participirend bezeichnet werden.

3) Methan. Dieser Körper macht nach Lüssem bei 50 Proc. schwache narkotische Wirkung. Er ist aber zu höchstens 0,32 Prom. in dem Experimentir-Gasmische, von dem eben die Rede war, vorhanden (im Dowsongas fand Herr Professor Lunge 0,8 bis 1,6) und kann somit von einer Wirkung dieses Körpers nicht die Rede sein.

Diese Schlüsse bestätigen vollauf die oben ausgesprochene, ja auch von vorne herein sehr wahrscheinliche Ansicht, dass das Halbwassergas sowie das Wassergas ihre Giftigkeit der Anwesenheit des Kohlenoxyds verdanken, das beim ersten in einer Menge von 22,6 bis 23,5 Proc., im letzten dagegen in einer Quantität von 39 bis 42 Proc. enthalten ist.

Dieser Reichthum des Wassergases an Kohlenoxyd neben keinen Substanzen von ähnlicher Giftigkeit gestattet zu berechnen, in welcher Minimaldosis das Kohlenoxydgas, der Luft beigemischt, noch giftig wirkt.

Tödtlich ist für Warmblüter eine Luft, die 10 Prom. Wassergas enthält. Somit ist eine Luft mit 4 Prom. Kohlenoxydgehalt tödtlich wirkend. Und wenn eine Luft mit 15 Prom. Dowsongasgehalt ebenso wirkt, so ist in dieser der Gehalt an Kohlenoxyd = 3,45 Prom. Diese Zahl stimmt mit der oben erhaltenen 4 genügend genau überein.

Berücksichtigen wir die giftige d. h. blos krankmachende, aber nicht tödtliche Menge Gas

(Wassergas 1 Prom., Dowsongas 3 Prom.), so berechnet sich die krankmachende aber nicht tödtlich wirkende Kohlenoxydgas haltige Luft auf einen Gehalt an Kohlenoxyd von 0,4 resp. 0,69, Ziffern, die mit Angaben Max Gruber's insofern übereinstimmen, als dieser eine mehrstündige Einwirkung von einer Luft mit 0,2 Proc. Kohlenoxydgasgehalt ohne Einwirkung auf den Menschen fand. Weniger als 0,4 Prom. Kohlenoxydgasgehalt (= 1 Prom. Wassergasgehalt) haben wir bei unseren Versuchen als unschädlich gefunden für Thiere, bei denen natürlich alle subjectiven Symptome fehlen.

Aus diesen Versuchen geht jedenfalls die grosse Giftigkeit sowohl des Dowson- oder Halbwassergases als namentlich des Wassergases hervor. Um ein gewöhnliches Zinnummern von beiläufig 43 cbm Inhalt zu vergiften, genügen ebenso viele Liter Wassergas; und um die Luft eines solchen Zimmers so zu vergiften, dass der Insasse desselben nach kurzer Zeit comatos wird, genügen 130 l; dafür, dass er an der Vergiftung zu Grunde geht, wohl etwa 430 l, möglicherweise aber auch viel weniger, z. B. schon die Hälfte. Eine solche Menge kann aus einem offenen Gashahn ausströmen in 60 Minuten.

Die Giftigkeit nicht blos ist es, was das Wassergas so gefährlich macht, sondern ganz besonders seine Geruchlosigkeit. Das hinsichtlich seiner Giftigkeit nicht mit dem Wassergas vergleichbare Steinkohlenleuchtgas (6 Proc. Kohlenoxydgehalt) riecht so intensiv, dass es von Jedermann in grosser Verdünnung diagnostiziert wird, und wegen dieses intensiven Gasgeruches ist daher auch das aus Holz dargestellte Leuchtgas trotz seines Kohlenoxydgasreichtums (bis 60 Proc. CO) weit weniger gefährlich als das geruchlose Wassergas.

Eine weitere grosse Gefahr der Kohlenoxydgasvergiftung bez. der Wassergasvergiftung beruht darauf, dass dieses Gas sehr frühzeitig das Bewusstsein stört, späterhin aufhebt; dass es, wie unsere Versuche bestätigen, die Reflexe, jene natürlichen Reactionsmittel gegen gewisse Schädlichkeiten vernichtet, also den Menschen zuerst seiner natürlichen Hilfsmittel beraubt zur Wahrnehmung und Abwehr äusserer Gefahren und dann erst seine sichere verderbliche Wirkung entfaltet.

Die Gefährlichkeit des Kohlendunstes ist allbekannt; er besteht zu 4,7 bis 11,11 Proc. aus Kohlenoxydgas; daneben aus der bekanntlich allerdings auch, aber weniger intensiv, giftigen Kohlensäure. Unzweifelhaft müssen Gase, die nicht blos die doppelte, sondern sogar die vierfache Menge Kohlen-

oxyds desselben enthalten, als äusserst gesundheitsgefährlich bezeichnet werden, und wenn sie geruchlos, somit durch unsere Sinne nicht wahrnehmbar sind, und so insidiös wirken, wie oben geschildert wurde, so darf wohl der Vorschlag von Seiten des Hygienikers dahin gehen: Dass überall da, wo Wassergas oder Halbwassergas zu technischer Verwendung kommt, insbesondere in geschlossenen Räumen, alle Vorsichtsmaßregeln getroffen werden, dass nicht blos die Verbrennungsproducte dieses Gases, sondern namentlich auch etwa nicht verbrennendes Wassergas sorgfältig abgeleitet, und Ausströmen solchen Gases in die Respirationsluft, sowie namentlich auch in den Boden (bei unterirdischen Leitungen) verhindert werde.“

### Neue Farbstoffe.

[Fortsetzung von S. 436.]

**Azofarbstoffe aus Dinitrobenzil.** Nach A. F. Poirrier und D. A. Rosenstiehl in Paris (D.R.P. No. 44269) wird die Darstellung von Dinitrobenzil (Ber. deutsch. G. 1872 S. 1100) vereinfacht, indem man Benzoin direct nach denselben Angaben nitriert, insofern alsdann die Oxydation und die Nitrirung gleichzeitig vor sich gehen.

5 k Dinitrobenzil werden mit 50 l Wasser und 23 k Natronlauge von 36° B. gemischt, alsdann wird das Gemisch zum Kochen erhitzt und langsam und in kleinen Posten 10 k Zinkstaub eingeführt, worauf die Flüssigkeit sich vollständig entfärbt. Hierauf giesst man dieselbe in 65 k Salzsäure von 20° B. und lässt 20 bis 30 Minuten lang kochen. Sodann neutralisiert man das Ganze mit 22,6 k kohlensaurem Natron und filtrirt. Der Niederschlag von Zinkcarbonat wird mehrere Male mit kochendem Wasser ausgewaschen. Die Flüssigkeiten werden zusammengegossen und können, nachdem sie concentrirt sind, zur Darstellung des Polyazobenzils dienen.

Um diesen darzustellen, nimmt man von der Lösung des Reductionsproductes eine Menge, welche 12,1 k der Amidoverbindung entspricht. Man setzt derselben 22 k Salzsäure von 20° B. hinzu, kühl mit Eis ab und lässt 26 k einer Lösung von salpetriger-saurem Natron (33 proc.) hineinfliessen; man röhrt dann während einiger Augenblicke um und lässt 2 bis 3 Stunden reagieren.

Zur Darstellung der Farbstoffe mit  $\alpha$ -Naphtol- $\alpha$ -monosulfosäure wird die das Polyazoderivat enthaltende Flüssigkeit mit