

durch das hessische Ministerium ersucht, kriminalwissenschaftliche Lehrkurse in je drei Doppelvorträgen für Staatsanwälte, Richter und obere Verwaltungsbeamte, sowie später auch gesondert für Gendarmerie-, Polizei- und andere Unterbeamten abzuhalten. Ferner fanden Lehrkurse an den Hochschulen Gießen und Darmstadt statt und außerdem in Mainz. Der große Erfolg dieser Kurse veranlaßte das badische Ministerium, Popp mit einer gleichen Veranstaltung zu beauftragen, und es fanden Kurse für die badischen Beamten im Jahre 1910 jeweils in den größten Auditorien der Hochschulen zu Heidelberg, Karlsruhe und Freiburg statt. Auf Verlassung von Polizeidirektionen wurden solche Vortragskurse abgehalten, mehrmals am Polizeipräsidium Berlin, in Dresden und in Halle. Im Lauf der letzten 25 Jahre seiner gerichtlichen Praxis hat Popp die Überführungsstücke aus den praktisch instruktiven und wissenschaftlich interessanten Kriminalfällen gesammelt und in einem wesentlich nach naturwissenschaftlichen Gesichtspunkten zusammengestellten Kriminalmuseum in seinem Institut vereinigt und benutzt diese Sammlung seit langer Zeit als Lehrmaterial.

Um aber auch der heranwachsenden akademischen Jugend, soweit sie für die Strafrechtspflege später in Betracht kommen kann, die Kenntnis dieser neuen

Wissenschaft zu vermitteln und dieses für die Allgemeinheit so wichtig gewordene Gebiet zu fördern und zu vertiefen, hat Popp im Jahre 1919 bei der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Frankfurt einen Lehrauftrag auf gerichtliche Chemie und naturwissenschaftliche Kriminalistik übernommen. In Erfüllung desselben werden für Hörer aller Fakultäten Vorlesungen gehalten, in denen im einzelnen behandelt werden: Tatortkunde, Toxikologie, Metallnachweise, Daktyloskopie, Fußspuren, Haare, Faserstoffe, mineralogische und botanische Spuren, Instrumentenkunde, Waffen, Sprengstoffe, individuelle und Berufsgewohnheiten, wie Knotenbildungen. Die große Hörerschaft, vorwiegend aus der naturwissenschaftlichen und rechtswissenschaftlichen, aber auch aus der medizinischen und volkswirtschaftlichen Fakultät, folgt den Ausführungen des ersten akademischen Lehrers der jungen Disziplin mit sichtlichem Interesse.

Popp sieht sein Lebenswerk noch nicht zu dem von ihm selbst gesteckten Ziel gebracht und hofft, daß ihm noch so viele Jahre der Rüstigkeit bleiben, um seine durch die Unbill der Zeiten oft gehemmte Tätigkeit zu einem würdigen Abschluß zu bringen. Dazu sind die besten Aussichten vorhanden, und die Wünsche seiner Freunde und Kollegen zum 70. Geburtstag ihres verdienstvollen Führers treffen sich mit seinen eigenen. [A. 118.]

## Über gewerbliche Gifte.

Von Gewerbemedizinalrat Dr. HERMANN GERBIS, preuß. Landesgewerbeärzt, Berlin.

Vorgetragen in der Fachgruppe für gerichtliche, soziale und Lebensmittelchemie auf der Hauptversammlung des V. d. Ch. zu Wien am 28. Mai 1931.

(Eingeg. 15. Juni 1931.)

Der Umgang mit chemischen Körpern ist ein Umgang mit Gefahren und kann nur unbedenklich geschehen, wenn die Gefahren nach Art und Quelle bekannt sind, wenn die technischen Einrichtungen und deren Bedienung zur Beherrschung der Gefahren ausreichen. Das ist schon innerhalb der chemischen Industrie um so schwerer, je weniger einheitlich und gleichbleibend die Produktion in der gleichen Apparatur vor sich geht, immerhin kann man hier die Gefährdungen besser voraussehen, weil die Materialien bekannt sind. Man kann und muß innerhalb der chemischen Industrie die Arbeiter dazu erziehen, daß sie jedes Chemikale als Gift behandeln, die Unterweisung für die Apparatebedienung darf sich nicht darauf beschränken, dem Arbeiter zu sagen, wie es gemacht werden muß, sondern man hat ihm zu erklären, warum es nicht anders gemacht werden darf, denn der Arbeiter ahnt nicht die Gefahren der Fehlreaktionen, der Nebenreaktionen, der Verunreinigungen. Die Decknamen dürfen nicht harmlos klingen, damit es nicht wieder vorkommt, daß beispielsweise ein Arbeiter von dem „Salz“ etwas für den Hausgebrauch mitnimmt und seine Familie mit Natriumnitrit vergiftet. Schon die Bezeichnung N-Salz hätte solch ein Unglück verhütet.

Der Siegeszug der Chemie hat chemische Verfahren in fast allen Industriezweigen an Stelle mechanischer Bearbeitungen gesetzt, hat chemische Gefahren in weitestem Umfange ins Volk gebracht. Häufig fehlt, sobald das Chemikale den Herstellungsort verlassen hat, jede sachkundige Kontrolle der Weiterverwendung, fehlen im Zwischenhandel und bei den Verbrauchern alle Kenntnisse der Gefährdungsmöglichkeiten. Oft werden erst im Zwischenhandel von unkundiger Hand Mischungen und Streckungen ausgeführt, die in verhängnisvoller Weise die Giftigkeit steigern können. Das Streben nach Verbilligung der Erzeugnisse führt dazu, daß Abfall- und Nebenprodukte verwendbar gemacht, daß unan-

genehme Gerüche überdeckt werden; bekannte Stoffe werden parfümiert und unter Phantasienamen zu weit höheren Preisen verkauft, fast stets wird Gesundheitsschädlichkeit bestritten oder nur in verschleieter Form so weit zugegeben, daß man nötigenfalls auf die erfolgte „Warnung“ hinweisen kann, um sich nach eingetretenen Schädigungen den Rücken zu decken. Außerhalb der chemischen Industrie hütet sich der Unternehmer, Stoffe zu verwenden, die ihm als giftig bekannt sind, darum wird er von den Händlern gerne über die Eigenschaften der zu verkaufenden Substanzen getäuscht.

Ein Schuhfabrikant hatte Gesundheitsschädigungen seiner Arbeiter zu verzeichnen, die mit einer Gummiklebstoffmasse beschäftigt waren, in deren Lösungsmittel sich 60% Schwefelkohlenstoff fanden; auf die Beanstandung hin erhielt er ein „garantiert unschädliches“ Gemisch mit noch über 30% Schwefelkohlenstoff. Nach einer schweren Betäubung mehrerer Arbeiter durch Tetrachlorkohlenstoff bestritt der Händler jegliche Schädlichkeit und brachte ein Attest bei, Tetrachlorkohlenstoff sei ungefährlich, er werde sogar in der Medizin innerlich verabfolgt. (Das hat man allerdings getan zur Vertriebung von Eingeweidewürmern, aber es sind nicht wenige Todesfälle dabei aufgetreten.) Eine Fabrik für Feuerlöscher hatte das Attest eines namhaften Gelehrten erhalten, Brommethyl sei weitgehend ungefährlich, obgleich wir es aus gewerbeärztlichen Erfahrungen als ein durchaus heimtückisches Nervengift kennen. Es ist heimtückisch zu nennen, weil die anfänglichen Erscheinungen nicht schlimm sind, es aber in der Fortentwicklung zu schweren Nervenentartungen und Gehirnstorungen führen kann.

Chemische Gefährdungen allenthalben! In jedem Haushalte kann aus Leuchtgas, aus unzweckmäßigen Feuerungs- und Heizungsanlagen, aus Explosionsmotoren, ja aus der Verwendung von Kochtöpfen, die im Verhältnisse zum Gasbrenner zu groß sind, Kohlenoxydvergiftung Opfer fordern. Die neuzeitlichen brisanten Sprengstoffe erzeugen im Bergbau viel mehr Kohlenoxyd als früher, können das Gift mit dem Wetterstrome fort-

führen lassen. Die chemischen Feuerlöschmittel können durch die Dämpfe von Tetrachlorkohlenstoff, Brommethyl u. a. m. gefährlich werden, es können sich Zersetzungprodukte bilden, die noch weit gefährlicher sind (Phosgen). Die Schädlingsbekämpfung verwendet Anilin, Schwefelkohlenstoff, Arsenverbindungen, gechlort Kohlenwasserstoffe, Fluoride, Thalliumpräparate, Cyanide und Blausäure. Gerade die Blausäure wird von Betten und Polstermöbeln, ebenso von Kleidern, außerordentlich festgehalten, so daß schon mehrfach Vergiftungen auftraten, weil durch die Körperwärme des Benutzers sich aus Kleidern oder Bettzeug tödliche Blausäuremengen freimachten. — Die Verwendung von Cyansalzen erheischt Vorsicht bei der Oberflächenhärtung in der Stahlbearbeitung nicht minder als in der Galvanotechnik. Anlaß zur Bleivergiftung ist ungemein häufig gegeben, bei bleihaltiger Glasur ist auch die Frittung keineswegs ein zuverlässiger Schutz. — Die Quecksilberverwendung ist durch die Elektrotechnik zweifellos viel umfangreicher geworden, aber auch die Verwendung von Amalgamen und von Quecksilbersalzen bringt Gefährdung, und es sei warnend auf ein neues Verfahren der Drucktechnik hingewiesen, das auf Amalgamierung beruht und bei dem ungeheure Mengen von Quecksilber verdunsten (Pantone- und Renk-Verfahren). — Durchaus in den Vordergrund getreten sind aber seit einem Jahrzehnt die Lösungsmittel, hauptsächlich jene für Farben, Lacke, für konservierende oder isolierende Anstriche, als Extraktionsmittel auch für Wiedergewinnungsarbeiten. Gründliche Verfahrensänderungen, aber auch neue Gefahren brachten die Vulkanisationsbeschleuniger der Gummiindustrie. Nur ein paar Hinweise will ich hier geben; jeder wird mühelos die Beispiele der chemischen Arbeitsvorgänge außerhalb der chemischen Industrie vervielfachen können.

\*

Über die Häufigkeit gewerblicher Vergiftungen besitzen wir keinerlei sichere Kenntnisse. Die Statistik der Unfallsvergiftungen, der anerkannten wie der nicht anerkannten, die Statistik der gewerblichen Berufskrankheiten ebenso ergeben zweifellos nur einen Bruchteil der tatsächlichen Vorkommnisse, denn für jede Statistik auf diesem Gebiete fehlt ungemein häufig die Hauptgrundlage, die ärztliche Diagnose. Die ärztliche Diagnose begegnet mannigfachen Schwierigkeiten, die kurz erwähnt werden müssen, um die Unsicherheit der Diagnostizierbarkeit darzulegen. Es sind Unkenntnis der schädigenden Substanz, mangelnde Erkennbarkeit der Krankheitszeichen, Verschiedenartigkeit der Erkrankungsformen. Soweit es sich nicht um ganz bekannte Gifte, um Blei, um Säuren, um Anilin usw. handelt, macht der Arbeiter keine oder irreführende Angaben, sei es, daß ihn ein fremder Geruch der Substanz ängstigt, sei es, daß er ein Interesse daran hat, Giftwirkungen zu behaupten. So wurde ein kohlensaurer Kalk, der in der Ammoniumsulfatherstellung entsteht, in einer anderen Verwendungsstätte als besonders gefährlich angesehen, weil ihm ein leichter Ammoniageruch anhaftet, oder es wurde bei unschuldigen Substanzen Arsengehalt behauptet. Weit häufiger aber weiß der Arbeiter gar nicht, daß er mit Giften hantiert, oder daß bei bestimmten Vorgängen schwere Gifte entstehen können. Ich erinnere hier an die Entwicklung von Arsenwasserstoff beim Reinigen von Schwefelsäurekesselwagen. Die im chemischen Betriebe intern gebrauchten Bezeichnungen der Arbeitsstoffe sagen über die chemische Natur ebensowenig aus wie die Phantasienamen der im Handel erscheinenden Chemikalien, besonders der Lösungsmittel. Der Fabrikant verweigert nicht selten die Angabe der Beschaffen-

heit oder weiß sie selbst nicht. Immerhin ist schon manches gewonnen, wenn der Arzt überhaupt die Vergiftungsmöglichkeit ins Auge faßt und nicht akute Gesundheitsstörungen einfach als „Grippe“ deutet, was besonders naheliegt, wenn Reizerscheinungen der oberen Luftwege vorhanden sind. Schon die Anilinvergiftung ist außerhalb der Gebiete mit chemischer Industrie den Ärzten oft unbekannt; ich hatte zufällig Gelegenheit, einem Kreise von etwa 60 Ärzten einige Anilinvergiftungen zu zeigen, deren Krankheitsbild allen unbekannt war.

Die Empfindlichkeit der einzelnen Menschen gegenüber Giften ist individuell verschieden, zeigt auch dispositionelle Verschiedenheiten. F. Curschmann beobachtete im Kriege an Frauen, die mit aromatischen Nitrokörpern arbeiteten, daß viele nur während der Menstruation mit Blausucht erkrankten, sonst nicht. So wird auch ein Rekonvaleszent, ein Blutarmer, ein Leber- oder Nierenkranker vielfach anders auf Gifte reagieren als ein vollkräftiger Mensch. Bekannt ist, daß chronischer oder akuter Alkoholmissbrauch die Empfindlichkeit sehr steigert nicht nur gegenüber den Nitro- und Amidoverbindungen der aromatischen Reihe („Alkohol ist der Todfeind des Anilinarbeiters“), sondern auch gegenüber anderen Blut- und Nervengiften. Interessant ist es, daß auch nachträglicher Alkoholgenuss die Giftwirkung auslösen kann; einige junge Leute, die gesund aus einer Dinitrobenzolzfabrik entlassen wurden, erkrankten einige Tage später nach einem alkoholischen Exzesse schwer an Dinitrobenzolvergiftung. An schwülen Tagen ist die Erkrankungsgefahr besonders hoch, und es gibt zweifellos noch viele Umstände, die plötzliche Erkrankungen erklären an Stellen, wo zuvor angeblich oder tatsächlich „noch nie etwas passiert“ war.

Weit schwieriger noch als akute Vergiftungen sind chronische Giftwirkungen zu erkennen, denn die Wirkungen sind meist ganz andere. So ist das Benzol in der akuten Vergiftung vorwiegend Narcotikum, in der chronischen Vergiftung ein ausgesprochenes Blutgift, das die Blutbildungsstätten angreift, aber daneben kann es zu Nervenentartungen führen. Die akute Quecksilbervergiftung macht schwere Darmerscheinungen und eine typische ernste Nierenentzündung, schwerste Entzündung der Mundschleimhaut; die chronische Quecksilbervergiftung macht derartige Erscheinungen um so weniger, je schleicher das Gift eindringt, denn bei ganz chronischer Vergiftung mit kleinsten Dosen treten fast nur Nervenerscheinungen auf; dabei kann es freilich zu einem körperlichen Verfall, zur Quecksilberkachexie, kommen. Bei der ganz chronischen Form der Bleivergiftung können Schrumpfnieren und Gehirnerkrankung auftreten, ohne daß Bleikoliken vorangegangen waren, auch eine Nervenlähmung kann sich überraschend zeigen.

Die chronischen Vergiftungen können unter dem Bilde ganz vulgärer Erkrankungen auftreten, zahlreiche Benzolvergiftungen sind als gewöhnliche Blutarmut aufgefaßt worden, bis Blutungen in Haut und Schleimhäute den unaufhaltsamen Verfall einleiteten. Die Reaktionsmöglichkeiten der Körperorgane sind beschränkt, eine erkrankte Leber kann durchaus die gleichen Erscheinungen machen, wenn sie durch gewerbliche Gifte geschädigt, wie eine Leber, die durch Stoffwechselgifte erkrankt ist. Das gleiche gilt von den Nieren und von den Nerven. Kopfschmerzen, allgemeine Mattigkeit, Nervenschmerzen, Körperschwäche sind so vieldeutige Symptome, daß nur eine genaue Krankheitsanalyse und Erkennung der Vergiftungsmöglichkeiten auf die richtige Spur führen. Ich erinnere daran, daß man in ärztlichen Kreisen den Mitteilungen von Stock über die Symptomatologie der ganz chronischen Quecksilbervergiftung zunächst mit äußerster

Skepsis begegnete, weil man die beschriebenen Erscheinungen für solche der gewöhnlichen Neurasthenie erklärte; ein Standpunkt, den ich besser verstehen würde, wenn die Neurasthenie ein ursächlich und symptomatisch einheitliches und geklärtes Krankheitsbild wäre. Gewiß muß gerade der bestellte ärztliche Gutachter Kritik üben, aber ich kann mich des Eindrückes nicht erwehren, daß vielfach die Skepsis zu weit geht. So kenne ich einen Fall, in welchem ein Gutachter die einheitlichen Erscheinungen der Vergiftung durch einen aromatischen Nitrokörper (Cyanose, Gelbsucht, dunklen Harn, Kopfweh, Anämie, Hinfälligkeit) nachträglich auf mehrere, zufällig zusammentreffende gewöhnliche Erkrankungen bezogen wissen wollte, die alle von den behandelnden Ärzten verkannt worden seien.

Für die Krankenkassen hat der Arzt meist am ersten Tage eine Diagnose mitzuteilen, und zwar ist es eine Wortdiagnose. Diese Krankheitsbezeichnung, die oft dauernd in den Büchern bleibt, wird natürlich je nach dem gerade hervorstechenden Symptome oder nach den auffallendsten Klagen gewählt. Angenommen, daß in einer Fabrik für Arsenikalien mehrere Arbeiter an chronischer Arsenvergiftung erkanken und zu verschiedenen Ärzten gehen, dann kann es durchaus vorkommen, daß der eine Arzt die Durchfälle, der andere die Nervenentzündungen, der dritte die allgemeine Entkräftung und Blutarmut für das Wesentliche hält, daher einen Darmkatarrh oder eine Polyneuritis oder eine Anämie als Diagnose nimmt, während ein vierter sich vielleicht durch die Reizerscheinungen der oberen Luftwege und Augenbindehaut zur Diagnose Grippe verleiten läßt. Daß bei jedem Erkrankten auch die anderen Symptome vorhanden sind, geht aus der Diagnose nicht hervor, statistisch erscheinen dann die angenommenen Arsenvergiftungen in ganz verschiedenen Krankheitsgruppen, und auch der Betriebsleiter, der die Diagnosen erfährt, muß an eine zufällige Krankheitshäufung in der Belegschaft glauben und kann den Zusammenhang der Krankheiten mit dem Betriebe nicht erkennen, wenn er sich nicht des Rates eines besonders erfahrenen Arztes bedient. Leichter erkennbar werden die Zusammenhänge natürlich, wenn mehrere Kranke zum gleichen Arzte gehen, und wenn dieser nach der Beschäftigungsart forscht und den Verdacht der chronischen Vergiftung faßt. Gerade bei Vergiftungserkrankungen sind Chemiker und Arzt aufeinander angewiesen, wenn Übelstände aufgeklärt und behoben werden sollen. Darum sollten die Betriebschemiker Ärzte zu Rate ziehen. Die Fabrikärzte und die Landesgewerbeärzte sind amtlich zur Verschwiegenheit verpflichtet, können also unbedenklich über Betriebsvorgänge aufgeklärt werden.

Nicht selten sind es Verunreinigungen in den zur Verarbeitung kommenden Chemikalien, die die Quelle der Gifteinwirkungen darstellen. Wir wissen jetzt beispielsweise, daß die im Kriege auftretenden Leberentartungen beim Arbeiten mit Trinitrotoluol gar nicht auf dieses Produkt selbst zurückzuführen waren, sondern auf das Tetranitromethan. Technisch spielen solche Verunreinigungen gewöhnlich keine störende Rolle, aber toxikologisch können sie höchst bedenklich sein. Daher muß der Chemiker die toxikologische Betrachtung auch der vorhandenen Verunreinigungen sich zur strengen Pflicht machen, besonders für Stoffe, die an auswärtige Verbraucher gelangen und offen verwendet werden. — Vollständig gereinigtes Acetylen ist beispielsweise ein sehr gut verträgliches Narkoticum, aber durch Chlorierung von Acetylen in Gegenwart von Schwefel, Phosphor oder anderen können äußerst giftige Verbindungen entstehen. Solche Erkrankungen sah ich in zwei

Fällen beim Auswechseln einer auf Hypochlorit beruhenden Reinigungsmasse, die fehlerhafterweise zu stark erschöpft worden war; die beiden Leute erlitten eine unheilbare Lähmung der Empfindungsäste des sogenannten Trigeminusnerven: auf der Hornhaut bildeten sich Geschwüre, die Zähne fielen aus, die Kranken empfanden nicht mehr, wo sie den Bissen im Munde hatten, ob ihnen die Speise aus dem Munde fiel. Ganz gleiche Erkrankungen beschrieb P l e b n e r 1915 als Vergiftungen durch Trichloräthylen. Dem Trichloräthylen kommt diese grauenhafte Wirkung aber absolut nicht zu, sondern sie ist auf Verunreinigungen zurückzuführen, die damals bei der ersten größeren Herstellung noch auftraten.

Die Gefahren aus unreinen Produkten sind unübersehbar, speziell, wenn unreine Produkte, hauptsächlich Lösungsmittel, in den anderen Gewerben offen verarbeitet oder gar verspritzt werden. Die Ester, Aldehyde, Ketone usw. mit ihren oft starken physiologischen Wirkungen können als Verunreinigungen in Lösungsmitteln, in Essenzen schweren Schaden stifteten. In Mischungen von Aceton mit gechlorten Kohlenwasserstoffen können bei Lichteinwirkung Umlagerungen von Chlor statthaben, kann das hochgiftige Chloraceton entstehen. Ein für den menschlichen Körper ungiftiges Lösungsmittel kann es überhaupt nicht geben, denn jene physikalischen Eigenschaften, die die Lösungskraft bedingen, bedingen auch die Einwirkung auf die Zellen des Körpers, insbesondere jene des Nervensystems. Wir können daher nur relativ unschädliche Lösungsmittel und Mischungen solcher haben. Als „Solventnaphtha“, als „Carbolineum“ sind oft Mischungen im Gebrauche, deren Untersuchung geradezu undefinierbare Substanzen ergibt. Für alle Vergiftungen, die aus Verunreinigungen entstehen, ist nun dem Arzte die Diagnosenstellung fast unmöglich, denn er kennt die in Frage kommenden Stoffe nicht, kann auch bei dem steten Wechsel der Zusammensetzung recht verschiedenen Krankheitsbildern begegnen. So befinden wir uns unter der Wirkung zweier Gepflogenheiten: der Verwendung unreiner Materialien, der Verwendbarmachung von Abfallprodukten einerseits, der Geheimhaltung andererseits, tatsächlich in der sozial und rechtlich gleich unhaltbaren Lage, daß erst die Erkrankungen der betroffenen Menschen den Indikator für die Schädlichkeit der verwendeten Mischungen abgeben, ja, es müssen Reihenerkrankungen auftreten, bevor man den Verdacht der Giftwirkung hinreichend erhärten kann.

Die Diagnose wird in solchen Fällen noch dadurch erschwert, daß die Symptome bei den einzelnen Betroffenen weitgehend verschieden sein können, bedingt durch verschiedene Expositionzeit oder durch verschiedene körperliche Konstitution und Disposition. Einige Gifte scheinen auf die Hormone zu wirken, die Hormone sind aber nach Geschlechtern und nach Alter von verschiedener Bedeutung und Funktion. Nach der verschiedenen Konstitution können die gleichen Gifte bei verschiedenen Konstitutionstypen geradezu gegensätzliche Symptome hervorrufen.

Innerhalb der chemischen Industrie sind die Betriebshandwerker beim Beschlüpfen der Kessel usw. und bei Beseitigung von Undichtigkeiten und anderen Störungen der Vergiftungsgefahr besonders ausgesetzt. Es ist oft unwirksam, die gebrauchten Gefäße auszuspülen oder auszudämpfen, Luft durchzublasen. Solange die Krusten und Ansätze nicht aufgerührt werden, kann die Luft im Kessel einwandfrei scheinen, sobald aber die Arbeit beginnt, werden die adsorbierten Gifte wieder frei. Wie stark die Adsorption an feinste Teilchen unter Umständen ist, ersah ich gelegentlich eines Prozesses gegen einen Jungen, der dem Meister aus Rache für eine

Züchtigung Anilinöl in den Kaffee geschüttet hatte, damit der Meister Durchfall bekommen solle. Der Meister starb nach zwei Schlucken des Getränktes, und es erhob sich die Frage, ob die aufgenommene Anilinmenge zum Tode führen könnte. Der Chemiker verneinte diese Frage, weil er dem Anilin nur die für Wasser geltende Lösbarkeit zuschrieb, meine Versuche zeigten aber, daß man im Kaffe 30 bis 50% Anilinöl unterbringen kann, ohne daß sich eine auffallende Sedimentierung zeigt. Ich habe daher angeregt, Kessel nicht mit Wasser, sondern mit einer Tonaufschwemmung auszuspülen, weil ich annehme, daß man die starke Adsorptionskraft ausnützen kann. Über Ergebnisse solcher Versuche sind mir allerdings bisher keine Mitteilungen gegeben worden. Für die Arbeiten der Betriebshandwerker, besonders für Arbeit im Innern von Gefäßen, ist daher sorgfältig auf Gasschutz zu achten, am wirksamsten ist gewöhnlich die dauernde Zufuhr von Frischluft in das Gefäß; sehr gut haben sich die Preßluftmasken bewährt, die nach Art der Filtermasken vor Mund und Nase getragen werden, bei denen Frischluft zuströmt und im Atmungsraume einen gewissen Überdruck schafft, der keine Außenluft eindringen läßt.

\*

Wenn uns die Gewerbehygiene in den letzten Jahrzehnten keine andere Erkenntnis gebracht hätte als jene, daß die weitaus meisten gewerblichen Gifte auf dem Wege der Atemluft andringen, dann wäre schon hiermit viel gewonnen; freilich ergibt sich hieraus die nicht leicht erfüllbare Aufgabe, die Atemluft des Arbeiters so rein zu halten, wie es irgend möglich ist. Die eingearmete Luft strömt durch die immer feiner verzweigten Luftröhrenästchen bis zu den Lungenbläschen, den Alveolen. Der Gasaustausch erfolgt durch die Wandung der Alveolen hindurch und ebenso durch die Wandung der feinsten Haargefäße, die alle Alveolen in dichtem Netz umspannen. Die Gesamtoberfläche der Alveolen hat man auf 90 bis 100 m<sup>2</sup> berechnet, es ist also eine gewaltige Fläche, die auch Gifte resorbieren kann. Freilich geht der Luftstrom nicht in einem Zuge von den Atmungsöffnungen zu den Alveolen, sondern wir haben drei Abschnitte zu unterscheiden, die eine verschiedene Konzentration der eingearmeten und der auszuatmenden Gase aufweisen: den Totraum von den äußeren Öffnungen bis zur Hauptgabelung der Luftröhre, die Gesamtheit der kleinsten Bronchien, und endlich die Alveolarluft selbst. Zwischen diesen drei Schichten erfolgt der Gasaustausch durch Diffusion, um so rascher, je angestrengter wir atmen, mithin auch wesentlich rascher bei Rettungsversuchen als in Körperruhe. Durch oberflächliche Atmung können wir uns eine gewisse Zeit lang gegen die Atmungsgifte schützen, wir tun es auch reflektorisch bei allen Atmungsgiften, die unsere Sinnesorgane reizen, uns warnen. Daß nicht alle Gifte unseren Sinnen als Feinde auffallen, ist aber gerade vom Kohlenoxyd allgemein bekannt; durch Parfümierung kann man unangenehme und warnende Gerüche überdecken, und man macht von dieser Möglichkeit leider den ausgedehntesten Gebrauch.

Vom eingearmeten Staube wird etwa die Hälfte in den oberen Luftwegen abgefangen, in die Alveolen selbst gelangen überhaupt nur Staubkörnchen der Größe zwischen 10 μ und 0,5 μ. Gerade hier ist aber eine Gefahr! Denn ein so feiner Staub bietet eine enorme Oberfläche, ist also restlos resorbierbar, fällt andererseits dem Auge weit weniger auf als grober Staub, ja wir haben Filtermasken, die nur den groben Staub zurückhalten, den gefährlichen Feinstaub aber nicht. Der luftkolloidale Rauch mit einer Korngröße von unter

0,5 μ ist noch besser resorbierbar, andererseits aber so schwefefähig, daß vermutlich nur die randständigen Teilchen haften bleiben, die in Strommitte befindlichen wieder ausgeatmet werden. Wäre das nicht so, dann wären die Bleilöter wohl überhaupt nicht gesund zu erhalten. Ferner ist beachtlich, daß auch von den Schleimhäuten der oberen Luftwege Staub resorbierbar wird, ebenso natürlich jene Dämpfe oder Gase, die sich im Schleim niederschlagen. Vieles, was im Schleim haften bleibt, wird mit dem Schleim und Speichel verschluckt und wirkt dann vom Magen-Darm-Kanal aus. Was von der Lunge resorbierbar wird, entgeht dem überaus wirk samen Giftfilter Leber.

Mit Rücksicht auf die Lungenresorption ist neben den chemischen Prozessen, die zur Staub- und Rauchentwicklung führen, allen jenen Vorgängen Beachtung zu schenken, bei denen durch Koch- oder Eindampfvorgänge, auch durch Elektrolyse, Dampf- oder Gasbläschen etwas von der gelösten Substanz in die Raumluft bringen. Hierbei finden sich an den Grenzflächen der Bläschen wesentlich höhere Konzentrationen als in der Lösung selbst. Diese Bläschen können aufsteigen und erst später niederfallen. So wurden in einer Fabrik bei Verarbeitung von Rückständen der Lithoponeherstellung durch entstehenden Arsenwasserstoff Leute vergiftet, die gar nicht an den Reaktionsgefäßen gearbeitet hatten, sondern etwas entfernt im gleichen Raum.

Staub, Dämpfe und Gase setzen sich auch in den Kleidern fest und können, wenn es sich um fett- und lipoidlösliche Gifte handelt, durch die gesunde Haut resorbierbar werden. Daß die Amido- und Nitroverbindungen der aromatischen Reihe, auch feste Körper, durch die Haut in lebensgefährlicher Menge aufgenommen werden können, hat K. B. Lehmann schon vor mehr als 20 Jahren bewiesen, zahlreiche Fabrikerfahrungen haben es bestätigt, ja wir kennen Vergiftungen durch Tragen frisch gefärbter Schuhe, die durch ein in Anilin gelöstes Nigrosin gefärbt waren, Vergiftungen von Säuglingen in einem Heim, dessen Windeln einen Eigentumsstempel mit in Nitrobenzol gelöster Farbe erhalten hatten.

Wir können unter den gewerblichen Giften im großen und ganzen die Ätzgifte und Lungengifte, die Blut- und Zellgifte und die Nervengifte unterscheiden. Natürlich gibt es fast nie reine Gruppen mit nur der einen oder nur der anderen Wirkung. Von den Ätzgiften, die, wie Chlor und Salzsäure, sofort stark reizen und örtliche Ätzungen erzeugen, sind jene zu unterscheiden, deren primäre Reizwirkung gering ist, die aber später zum Lungenödem führen. Bei Salzsäureätzungen der Luftröhre sah ich mehrfach sich die ganze Bronchialschleimhaut in großen Fetzen ablösen; bei Überlebenden bilden sich Narben und oft Verengerungen der Luftröhrenäste, auch sekundäre Lungeninfektionen. Als Ursacher des Lungenödems sind neben nitrosen Gasen die Säurechloride besonders zu fürchten, Phosgen, Oxalylchlorid, Benzoylchlorid, Sulfurylchlorid u. a. m. Hier erfolgt nach mehrstündigem symptomenfreien Zwischenraum eine so starke Erweiterung der die Alveolen umspannenden Haargefäße, daß zunächst Blutwasser, dann auch Blutkörperchen in die Lungenbläschen sich ergießen. Plötzlich beginnende Atemnot mit wässrigem Auswurf leitet das Krankheitsbild ein, der Auswurf wird rötlich und zuletzt pflaumenbrühfarben, die Atemnot steigert sich enorm, der Kranke stirbt in vielen Fällen durch Erstickung, weil sich alle Lungenbläschen mit der Blutflüssigkeit anfüllen. „Ertrinken auf dem Trockenen“ nennen es die Amerikaner. Diese zum Lungenödem führenden Gifte sind um so gefährlicher,

als sie im Anfang der Einwirkung nur geringe Reizerscheinungen hervorrufen, die in gar keinem Verhältnis zur späteren Erkrankung stehen, die mithin nicht warnen. Der Betriebschemiker muß solche Gifte kennen, muß auf das Auftreten solcher Vergiftungen gefaßt, zu ihrer Abwehr gerüstet sein.

Von den Blutgiften lösen nur wenige, darunter besonders der Arsenwasserstoff, das Stroma der roten Blutkörperchen auf. Es kommt zum Zerfall vieler Blutzellen, hiermit zum Mangel an atmendem Blute, zur Ausscheidung von Blutfarbstoff durch den Harn, zu schwerem körperlichem Verfall, oft zum Tode binnen weniger Tage oder sogar Stunden. Andere Blutgifte stören den Mechanismus der inneren Atmung, ohne Blutkörperchen zum Zerfall zu bringen. Hier ist das Kohlenoxyd mit seiner 200- bis 300fach höheren Affinität zum Bluteisen gegenüber dem Sauerstoff zu nennen, das eben den Zutritt des Sauerstoffs zu den Erythrocyten versperrt, lokale Geweberstickung gerade in dem sauerstoffbedürftigsten Gewebe des Zentralnervensystems herbeiführen kann. Blausäure lähmt die Oxydationsfermente. Der Schwefelwasserstoff hat nach Rodenacker die gleiche Wirkung, indem er das Eisen in ein inaktives Schwefeleisen umwandelt. Rodenacker hat demgemäß kolloidales Eisen therapeutisch versucht und im Tierexperiment hiermit Erfolge gehabt. Bei zahlreichen Giften liegt die Störung des inneren Atemchemismus in der Methämoglobinbildung mit ihrer festen Bindung des Sauerstoffs an das Hämoglobin. Sowohl Nitrobenzol als auch Anilin gehören hierher, obwohl beide sich im Reagenzglas nicht als Methämoglobinbildner erweisen. Man hat darum nach einem Körper gesucht, der sowohl aus Anilin durch Oxydation als auch aus Nitrobenzol durch Reduktion entstehen kann und Methämoglobinbildner ist. Lipschitz einerseits, Heubner und Meyer andererseits haben einen solchen im  $\beta$ -Phenylhydroxylamin gefunden. Die Vorgänge sind an die atmende Zelle gebunden, daher soll sich die besondere Empfindlichkeit jugendlicher, blutärmer und geschwächter Personen aus deren gesteigertem Sauerstoffbedürfnis erklären. Vielleicht beruht die besondere Schädlichkeit des Alkohols bei diesen Giften auch darauf, daß er die Oxydationsvorgänge stark anfacht.

Im Gegensatz zu den Amidoverbindungen rufen die Nitroverbindungen der aromatischen Reihe gerade in schwacher Konzentration Hämolyse hervor, hemmen sie in starker Konzentration. Wir finden daher bei der gewerblichen Nitrokörperverbindung neben der durch Methämoglobinbildung bedingten Cyanose eine mehr oder minder ausgeprägte Gelbsucht infolge Untergangs roter Blutkörperchen, Überschwemmung der Leber mit den Abbaustoffen. Normalerweise werden in der Leber die roten Blutkörperchen erschöpfter Vitalität zerstört; abnorme Zerstörung äußert sich mithin auch in der Leberfunktion.

Blutgifte, die auf das Knochenmark als Bildungsstätte der roten Blutkörperchen einwirken, können Reizung in verschiedenen Stufen hervorrufen. In der geringsten Reizstufe ist lediglich die normale Neubildung etwas gesteigert (so finden wir wohl bei geringer stetiger Aufnahme von CO oder HCN vermehrte Blutzellen, vermehrten Blutfarbstoffgehalt), in der zweiten Stufe wird Erregung mit überstürzter Neubildung und Produktion unreifer Formen gesehen, in der dritten Stufe läßt die Regenerationskraft nach, in der vierten erlischt sie für vorübergehend oder dauernd. Die im strömenden Blute auftretenden Blutzellen geben diagnostische Anhaltspunkte, oft freilich nur bei laufender Beobachtung.

Das Benzol ist ein Beispiel für ein Blutgift mit ausgesprochener Wirkung auf die Bildungsstätten der weißen Blutkörperchen, vorwiegend in der chronischen Einwirkung. Die Verarmung an weißen Zellen gibt der auftretenden Blutarmut etwas durchaus Charakteristisches, das man freilich nur bei mikroskopischer Untersuchung und Zellzählung findet. Wirkung auf die Capillaren führt zu Blutungen in Haut und Schleimhäute. Unter skorbutartigen Krankheitserscheinungen kann Kräfteverfall bis zum Tode führen; leider hilft manchmal die Entfernung des Gefährdeten aus der schädigenden Atmosphäre nicht mehr, um das Leiden aufzuhalten. Die Benzolschädigungen sind so sicher und so vielfach beobachtet worden, daß man es nur verurteilen kann, wenn Dipl.-Ing. Lion das Benzol als praktisch wenig bedenklich hinstellt mit der Begründung, daß in den Benzolgewinnungsanstalten keine Benzolvergiftungen auftreten. Das ist erstens bestimmt nicht wahr, zweitens ist es ganz etwas anderes, wenn eine Fabrik das Benzol in geschlossener Apparatur herstellt und möglichst geschlossen abfüllt, als wenn in anderen Fabriken Benzol offen im Arbeitsraum verdunstet. Der Umgang mit Benzol als Lösungsmittel erheischt durchaus Vorsicht. Ebenso fordert die Verwendung von Benzol oder Homologen des Benzols im Rotationstiefdruck eine sehr gute Absaugung; wo diese nicht einwandfrei arbeitet, sind Klagen über Gesundheitsstörungen häufig, werden charakteristische Veränderungen gefunden. Das gleiche gilt von der Verarbeitung toluolhaltiger Spritzlacke, beispielweise in der Automobilindustrie. — Benzin ist weniger bedenklich.

Bei den Nervengiften haben wir zwischen den chemisch wenig aktiven, rein narkotisch wirkenden Stoffen und zwischen jenen, die im Körper verändert werden, einen starken Unterschied zu machen. Reine Narkotica können quantitativ und unverändert wieder ausgeschieden werden, haben daher nur eine völlig reversible Narkose zur Folge. Ganz anders zu bewerten sind Narkotica, die im Körper zu giftigen Verbindungen umgesetzt werden oder die die Zellen unmittelbar und irreversibel schädigen. Die Narkose ist teils als chemischer, teils als physikalischer Vorgang aufgefaßt worden. Die Herabsetzung der Oxydation in den Zellen ist Folge, nicht Wesen der Narkose. Meyer und Overton erblicken das Wesen der Narkose in einer Zustandsänderung der Lipide im Sinne der Verflüssigung und wiesen nach, daß die narkotische Wirkung um so größer ist, je größer die Öllöslichkeit, je geringer dabei die Wasserlöslichkeit ist. Moore und Raaf nahmen eine Störung der Zellfunktion an infolge Bildung unbeständiger Verbindungen zwischen Narkoticum und Zelleiweiß. Zangger (Zürich) deutet in einer neuesten Veröffentlichung<sup>1)</sup> die Narkose als vorwiegend physikalischen Vorgang. Die Lipoidlöslichkeit weist dem Narkoticum nur den Weg zu den Nervenzellen, die narkotische Wirkung beruht auf Erniedrigung der Dielektrizitätskonstante an den Grenzflächen der Zellen, mit der Folge, daß das Potentialgefälle proportional vermindert, hierdurch die Reaktionsgeschwindigkeit in den Zellen herabgesetzt wird. Während die Narkotica eine niedrige DK von 1,8 bis 10 aufweisen, besitzen die biologisch wichtigen Substrate eine hohe DK von 85 und mehr. Zangger studierte diese Vorgänge an dem Dichloräthylen in seiner Cis- und Transmodifikation, die sich fast nur durch die DK (9,3 bzw. 2,3) unterscheiden; die Transmodifikation hat eine wesentlich stärkere nar-

<sup>1)</sup> Archiv f. Gewerbepathologie und Gewerbehygiene, 2. Bd., 1. Heft, 1931. Verlag J. Springer.

ketische Wirkung. Ganz im Gegensatz zum Cis- und Trans-Dichloräthylen mit ihren reversiblen Narkosen hat das vergleichsweise studierte Äthylenoxyd durchaus gefährliche Wirkungen, weil es zu hochgiftigen Verbindungen umgewandelt wird. Die mit Äthylenoxyd narkotisierten Versuchstiere starben ausnahmslos an den Folgen. Z a n g g e r wendet sich daher, wie es auch S c h w a r z und D e c k e r t (Hamburg) und F l u r y (Würzburg) taten, energisch gegen die Empfehlung von R u s s<sup>2)</sup>, das Äthylenoxyd in Mischung mit Kohlendioxyd zur Schädlingsbekämpfung zu verwenden, da es in den anzuwendenden Konzentrationen harmlos sei und „höchstens Cyanose“ hervorrufe.

Die langdauernde Einwirkung sogar der rein narkotischen Gifte hat möglicherweise auch bleibende Schädigungen zur Folge. Von den Kohlenwasserstoffen sind jene der aliphatischen Reihe weit harmloser als die aromatischen, dagegen können die Halogenderivate der aliphatischen Kohlenwasserstoffe die schwersten organischen Veränderungen an Nerven und inneren Organen hervorrufen, hat doch auch das Chloroform gelegentlich schon nach einmaliger Narkose zur Leberentartung geführt. Trichloräthylen hat nach jahrelanger Einwirkung zur Sehnervenentartung geführt, Tetrachloräthan ist ein exquisites Lebergift, das sich schon im Krieg beim Aviatollack als solches erwies, dessen Gefahren man aber anscheinend vergaß, denn es taucht jetzt immer wieder in Lacken auf, führt immer wieder Todesfälle herbei. Brommethyl ist ein heimtückisches Nervengift und darf in Handfeuerlöschern nur verwendet werden, wenn tatsächlich beginnende Brände hiermit sofort gelöscht werden können und ausgiebige Raumlüftung sich unmittelbar anschließt. Chlormethyl erzeugt langdauernde Schlafzustände, Sehstörungen, Nervenlähmungen, hat auch Todesfälle verschuldet; seine Verwendung in Kältemaschinen bringt bei der Montage und bei Unwägigkeiten ernste Gefahr.

Ein vor kurzem erschienenes Buch „Schädliche Gase“ von F l u r y und Z e r n i c k (Verlag J. Springer, 1931) gibt dem Chemiker die Möglichkeit, sich über die toxischen Eigenschaften der Chemikalien nach dem heutigen Erfahrungsstande zu unterrichten. Es behandelt nicht nur die Gase, sondern auch Nebel, Dämpfe und resorptiv giftige Staubarten. Die Chemiker haben durch das Vordringen chemischer Stoffe in alle Industriezweige und

<sup>2)</sup> Ind. Engin. Chem. 22, 328.

alle Haushaltungen eine gewaltige Verantwortung über der Allgemeinheit auf sich geladen. Sie lassen sich dieser Verantwortung aufs ernsteste bewußt sein, müssen bedenken, daß die hergestellten Stoffe nach dem Verkauf keiner sachkundigen Verwendungskontrolle mehr unterliegen, daß die Gefahren der Verunreinigungen und der unzweckmäßigen Mischungen unübersehbar groß und vielgestaltig sind.

Der Chemiker muß auch in den anderen Industrie- und Gewerbezweigen als Berater bei allen chemischen Vorgängen, als Warner und Lehrer seine Tätigkeit finden. Große Werke oder eine Mehrzahl kleinerer Betriebe müssen einen Chemiker als Fachberater anstellen. Wie der Verein deutscher Elektrotechniker in mühsamer Arbeit die Wege zur Verhütung der Gefahren des elektrischen Stromes gezeigt hat, so wird auch der Verein deutscher Chemiker sich ein Verdienst erwerben, wenn er Wege zur Verhütung der chemischen Gefahren bahnt. Die Berufsgenossenschaften sollen ihm hierbei Helfer sein, sind sie doch infolge Ausdehnung der Unfallversicherung auf Berufskrankheit auch materiell an der Krankheitsverhütung interessiert.

Der vielfach und auch (1926) von mir geforderte Signierungzwang für chemische Präparate und Mischungen genügt nicht mehr, denn die Angabe der Hauptbestandteile sagt nichts über etwaige Verunreinigungen, schützt nicht vor unzweckmäßiger Verwendung. Die Chemiker selbst müssen die Abwehrmaßnahmen finden, wenn nicht der Staat als der berufene Hüter der Volksgesundheit gezwungen werden soll, dem freien Verkehr mit Chemikalien wirksame Fesseln aufzuerlegen. Die Gefahren sind groß, die Abhilfe darf nicht mehr auf sich warten lassen. Besonders müssen alle Unglücksfälle und Erkrankungen durch Chemikalien im Zusammenwirken zwischen Chemiker und Arzt tunlichst aufgeklärt und durch kurze Veröffentlichungen weitesten Chemikerkreisen bekanntgegeben werden. Vorbeugend müssen die Chemiker ihre Produkte vor dem Verkauf auf die Möglichkeiten einer Gesundheitsgefährdung prüfen; schon heute haben führende Firmen ein toxikologisches Laboratorium, das die zu vertreibenden Mittel eingehend prüft.

Der heutige Zustand kann und darf nicht bestehen bleiben, daß nämlich Gefahrenquellen in die Allgemeinheit vordringen, von deren Vorhandensein man erst Kenntnis erhält, wenn eine Anzahl Menschen ihnen zum Opfer gefallen sind.

[A. 98.]

## Neuere Tintenuntersuchungen.

Von Dr. O. MEZGER, Dr. H. RALL und Dr. W. HEESS<sup>1)</sup>,

Chemisches Untersuchungsamt der Stadt Stuttgart.

Vorgetragen in der Fachgruppe für gerichtliche, soziale und Lebensmittelchemie auf der Hauptversammlung des V. d. Ch. zu Wien am 29. Mai 1931.

(Eingeg. 4. Juli 1931.)

Die chemische Prüfung von Schriftzügen erfolgte bisher fast ausschließlich in der Weise, daß die verschiedenen Reagenzien mit einer Glascapillare oder einer Glasfeder auf die Schriftzüge aufgetragen wurden. Es war aber bis jetzt noch nicht möglich, zur Unterscheidung der Tinten so wichtige und regelmäßige Tintenbestandteile, wie Chloride und Sulfate, in den

<sup>1)</sup> Die Arbeit wurde unter Verwendung von Geldmitteln, die mir in freundlicher Weise von der Vereinigung der Freunde der Technischen Hochschule Stuttgart zur Verfügung gestellt wurden, von Dr. Rall, unter Mitwirkung von Dr. Heeß und mir ausgeführt. Der genannten Vereinigung danke ich auch an dieser Stelle für die zur Verfügung gestellten Geldmittel.

Mezger.

Schriftzügen selbst nachzuweisen. Lediglich für Bleistifte (die von den Zuschlägen zum Graphit zuweilen Chloride enthalten) hat Mitchell in seinem Buch „Documents and their scientific examination“<sup>2)</sup> ein Verfahren beschrieben. Er trägt einen Tropfen verdünnte Salpetersäure auf die Schrift auf und fügt dazu einen Tropfen Silbernitratlösung. Natürlich werden so die an sich schon sehr geringen Substanzmengen der Schrift weiter verdünnt, und gleichzeitig lösen sich auch die Chloride des Papiers, und zwar nicht nur aus den direkt mit dem Schriftzug bedeckten, sondern auch aus den benachbarten unbeschriebenen Stellen des Papiers.

<sup>2)</sup> London 1922, bei Griffin & Co.