

4) *Versuche über die Ursache der Schädlichkeit des  
Kohlendunstes,*

vom

Prof. HÜNEFELD zu Greifswald.

Unter den Preisaufgaben der Societé Hollandaise des Sciences à Harlem, vom Jahre 1829, befindet sich auch eine Frage in Bezug auf die bekannten schädlichen Wirkungen des Kohlendunstes.

Als mir diese Aufgabe vorkam, arbeitete ich an einer polizeilichgerichtlichen Chemie, und so fühlte ich mich doppelt veranlasst, auf diesen Gegenstand, wenigstens versuchsweise, einzugehen. Das Toxicologische desselben als bekannt voraussetzend, sei davon nur Folgendes bemerkt: 1) der Kohlendunst wirkt auf verschiedene Individuen verschieden, namentlich ist er nervenschwachen, nicht recht respirationskräftigen Menschen besonders und schnell schädlich; 2) man kann sich etwas an den Kohlendunst gewöhnen; 3) er ist im kalten Zimmer weniger schädlich als im warmen; 4) unter den initiativen Symptomen, man vergl. u. A. Orfila's Toxicologie, sind als charakterische besonders hervorzuheben a) eine eigenthümliche schwere, den Kopf gleichsam feststellende Kopfaffectio, die besonders den oberen Theil der Stirn, die Gegend der Nath der Seitenbeine und den unteren Theil des Hinterhaupts einnimmt, b) eine auffallende Pressung gegen die Ohren hin, c) das Gefühl von Festgestelltwerden sämmtlicher Sinneswerkzeuge, besonders der Augen, deren Blick stier und wild wird, während das Bewusstsein noch ein Weilchen fast unberührt ist, d) mit a) b) c) fast gleichzeitige Neigung zum Erbrechen, jedoch kann dieses Symptom sehr zurücktreten, e) Spannung, Starrung der Kiefer, als wenn sie zusammengehalten würden; ein leichtes Gefühl von Zusammenschnürung im Pharynx und Larynx. Es scheinen mir die Symptome, ich habe sie sehr häufig an mir studirt, zunächst auf den Nervus vagus gerichtet zu sein, die Interception der Leitung desselben anzudeuten. Dem Kohlendunst am meisten ähnlich wirkt auf mich der Aufenthalt in einer terpenthinöhlhaltigen Atmosphäre.

Es ist bekannt, dass man früher die schädliche Ursache

des Kohlendunstes in dem kohlensauren-, Kohlenoxyd- und auch wohl Kohlenwasserstoffgase und in einer desoxygenirten atmosphärischen Luft gesucht hat; aber weder chemische noch toxicologische Gründe sprachen dafür: Man athme nur eine, das eine oder das andere Gas enthaltende, noch respirable atmosphärische Luft ein, und halte sich ebenso so lange in demselben Raum auf, in dem einige frische Kohlen im Anglühen sind, man wird einen auffallenden Unterschied bemerken! Der unverkennbar eigenthümliche, brenzlich-säuerliche Geruch des Kohlendunstes zeigt deutlich, das noch etwas Anderes darin enthalten sein müsse, als jene Gasarten. Berzelius sagt in seinem Lehrb. d. Chem. vom Kohlendunst: „dieser schädliche gasförmige Körper ist weder kohlensaures Gas, noch Kohlenoxydgas, sondern ein brenzlicher Stoff von eigenthümlicher Zusammensetzung.“

Um den Kohlendunst zu fixiren, wählte ich zuerst folgendes Mittel: ich bohrte eine irdene Tubulatretorte zur Seite an, passte einen kleinen, kräftigen Blasebalg luftdicht in diese Seitenöffnung ein, nach dem die mit reinen frischen Kohlen bis  $\frac{3}{5}$  angefüllte Retorte unten bis zum Glühen gekommen war, und blies in Intervallen und langsam den Dunst der Kohlen zuerst in Wasser, von diesem in Weingeist, darauf in Ammoniakliquor und endlich in Salzsäure haltiges Wasser; die Flaschen waren auf die bekannte Weise beweglich zusammengestellt. An der Entweichung des so specifisch riechenden Kohlendunstes, so wie an der reichlichen von Kohlenoxydgas, zeigte sich deutlich, dass die Vorrichtung noch eine unvollkommene Verbrennung gestattete. Das letztere Gas verursacht zuweilen während des Blasens kleine Detonationen durch die Oxydation zu Kohlensäure. Aus der vierten Flasche trat noch ein Glasleitungsrohr hervor, aus welchem ein fast geruch- und wirkungsloser Dunst kam. Das Ergebniss nach einige Stunden fortgesetztem Blasen, unter Erneuerung der Kohlen, war, dass in den beiden letzten Flaschen nichts fixirt worden war, das Wasser nur einen schwach brenzlichen Geruch und Geschmack und eine geringe Opalescenz erhalten, dagegen der Weingeist Etwas aufgenommen hatte: Wasserzusatz machte seinen geringen brenzlichen Geruch und Geschmack sehr merklich, und trübte ihn weiss; Silbernitratzusatz färbte ihn nach

10 bis 12stündigem Stehen schwach hyacinth - amethystfarben.

Bei dem zweiten Versuch wurde nur Weingeist benutzt, da er sich zur Fixation ausreichend gezeigt hatte. Hier stellte sich deutlich heraus, dass der Kohlendunst am stärksten zu Anfange der Gluth sich bildet, noch entsteht, wenn noch Kohlenoxydgas sich bildet, und mit bläulicher Flamme hervordringt, und die Communication mit der atmosphärischen Luft nicht so viel beträgt, dass die schwache Rothglühhitze bis zur gelblichen Flamme des Kohlenoxydgases sich verstärkt. So wie die Kohlen anfangen, zusammenzusinken, sich mit Asche zu bedecken und abzurunden, hört die Entwicklung des Kohlendunstes auf, der Weingeist nimmt dann nichts mehr auf und man kann in der Nähe des Entwicklungsrohrs des Apparats die durchgeblasene Luft ohne Benommenwerden des Kopfes ertragen.

Der mit Kohlendunst möglichst beladene Weingeist von brenzlich rauchigem Geruch, den er besonders durch Wasserzusatz, welcher ihn opalescirte, gewann, wurde in einer pneumatischen Destillirgeräthschaft im Wasserbade destillirt: es zeigte sich keine Gasentbindung, gegen das Ende der Destillation wurde der Retorteninhalt trübe und weisslich gelb; es blieb zurück ein geringer Theil eines festen, bräunlichgelben, fast geruchlosen, geschmacklosen, zum Theil in Wasser, zum grösseren in Weingeist oder Terpenthinöl auflöslichen Körpers. Das Destillat roch noch brenzlich, besonders der zuletzt übergelassene mehr wässrige Antheil, ein wenig in das Säuerliche ziehend, und dieser wurde, mit einigen Tropfen Silbernitrat versetzt und dem Tageslicht exponirt, schwach röthlich, gab mit demselben und auch mit Bleiacetat weisslich gelbe Trübungen, und röthete schwach das Lackmuspapier. Unter dem Verdampfen geathmet, bewirkte das wässrige Destillat ein geringes Kopfweh, was sich durch Aufwiechen von Ammoniak augenblicklich verlor.

Die bisherigen Versuche hatten mich auf den Gedanken geleitet, dass der schädliche Stoff des Kohlendunstes nicht aus den Kohlen selbst, sondern aus einer in ihren Poren verdichteten und geschützten, pyrochemisch-organischen Substanz resultire. Wie stark die organische Substanz unzersetzt in den Poren der Kohle, bei unfreiem Feuer, zurückgehalten werde, hatte sich schon aus der Behandlung einer Partie zusammen-

gepressten und ausgetrockneten Kienrusses ergeben: dieser kann in einer rothglühenden Retorte mehrere Stunden erhitzt werden, ohne dass, falls er nicht naphthalinhaltig ist, mehr übergetrieben wird, als einige Tropfen der gewöhnlichen Brenzproducte, obwohl geistige Auflösungsmittel mit ihm sich stark färben; dagegen geht ein dicker Rauch von Brenzproducten hervor, wenn sie in der Art des obigen Versuchs mit den Kohlen gehandhabt wird.

Wenn man die in einem oben nicht ganz verschlossenen Schmelztiegel gut ausgeglüheten Kohlen zum Versuch nimmt, so erhält man keinen Kohlendunst, und die in der Art des folgenden Versuchs angestellte Behandlung gab auch ein negatives Resultat.

Es wurde eine Partie groben Pulvers von guten Meilerkohlen mit Wasser, verdünnter Schwefelsäure, Weingeist, verdünnter Kalilauge ein Mal kalt, ein andres Mal heiss extrahirt; nur im letzteren Falle nahmen die beiden letzteren etwas auf, und es war dennoch nöthig, heiss zu filtriren, um nicht wieder das Extrahirte in die Kohle zu verlieren. — Zuletzt wurde kalihaltiger Weingeist angewandt, und das Extrahirte, von gelblicher Farbe, destillirt, bis der, bei Wasserzusatz opalescirende Weingeist ganz herüber war. Der Rückstand wurde mit verdünnter Schwefelsäure im Wasserbade destillirt; das Destillat reagirte schwach sauer, hatte ganz merklich den brenzlich-säuerlichen Geruch der beginnenden, noch prasselnden Kohlengluth, erregte, erhitzt und verdampft in mehreren Individuen Kopfschmerz und Neigung zum Übelwerden, und gab mit Silbernitrat eine weisse Trübung, welche sich doch aber als eine von Chlorsilber herrührende, durch Spuren von Chlorkaliumgehalt der Kalilauge bedingte, erwies. Es wurde daher mit etwas Silbersulphat versetzt, filtrirt und abermals destillirt; sie trübte nun weder Silber – noch Quecksilberoxydsalz, reagirte aber dennoch schwach sauer. Da der wässrige kalische Auszug, auf die angeführte Weise behandelt, sich ebenso verhielt, so konnte die Säure nicht ein Resultat der Einwirkung des Alkalis auf den Alkohol sein; obschon die Extraction der Kohlen durch Spirituszusatz viel stärker geschieht. Der Rückstand von der Destillation mit Schwefelsäure wurde mit Kali gesättigt, verdampft, und in Weingeist und Terpenthinöl dige-

rirt; ersterer wurde nur schwach gelblich, letzteres färbte sich aber bräunlichgelb, und hinterliess beim Verdampfen einen bräunlichen, harzartigen Körper; dieser war bei der gewöhnlichen Temperatur weich, fast ganz geruchlos, leicht auflöslich in Weingeist, die Auflösung reagirte schwach sauer, und schmeckte bitterlich, leicht auflöslich in Aether, erhitzt etwas nach Terpentbin riechend, mit Flamme brennend; Wasser machte die geistige Auflösung milchigt. Die so wiederholentlich extrahirten Kohlen entwickelten entschieden weniger Kohlendunst, und würden wahrscheinlich gar keinen gegeben haben, wenn sich die Kohle hätte vollständig extrahiren lassen.

Der abgezogene Weingeist, s. oben, gab, mit etwas Silbernitrat versetzt und dem gewöhnlichen Tageslicht ausgesetzt, nach 8 bis 10 Stunden eine schmutzigothe Färbung, wie sie in derselben Zeit ein etwas fuselölhaltiger Weingeist gab.

Aus den bisherigen Versuchen hatte sich ergeben, dass das Schädliche des Kohlendunstes wahrscheinlich ein flüchtiges brenzlichsäuerliches Princip sei, und zwar einer von den pyrochemisch-organischen Stoffen, welche unter den gewöhnlichen Umständen des Verkohlungsprocesses in den Poren der Kohlen hartnäckig zurückgehalten werden. Für die acide Natur sprach schon die antidotische Wirkung des Ammoniaks, besonders aber deutet sie an der Versuch, dass Phosphorsäure sofort den Geruch des Kohlendunstes aus der mässig evaporirten kalisch-spirituösen Flüssigkeit entwickelte, und dieser wieder durch Alkali indifferencirt werden konnte. Hiermit hängt auch wohl zusammen, dass der Dunst von Torfkohlen, die mehr oder weniger Ammoniak entwickeln, weniger und auch anders schädlich wirkt als Kohlendunst.

Die Versuche wurden unterbrochen, und erst nach einigen Jahren ging ich an die Fortsetzung. Für dieselbe wurde ein sogenannter Lohgrafen von Gusseisen benutzt, um eine grössere Masse Kohlen behandeln zu können, und dessen luftdicht verstrichener Deckel mit zwei Oeffnungen versehen, eine für den Blasebalg, die andere für den Austritt des Dunstes; dieser wurde in natronlaugehaltigen Weingeist eingetrieben. Nachdem diess mehrere Stunden geschehen war, wobei das Natron fast ganz zum Bicarbonat geworden, wurde die etwas rauchigt riechende, etwas gelbliche Flüssigkeit filtrirt, und abgebrochen

destillirt, wobei der Tubulus der Vorlage mit einer Gasentwickelungsröhre versehen war. Es entwickelte sich kein Gas, der übergehende Weingeist roch etwas rauchig-brenzlich, opalescirte ganz wenig, wenn er mit Wasser versetzt wurde, und entwickelte nun jenen Geruch stärker, welcher sehr leicht etwas Kopfschmerz verursachte.

Der Retortenrückstand wurde mit überschüssiger verdünnter Phosphorsäure versetzt, und im Wasserbade destillirt. Es entwickelte sich kein Gas; das Destillat roch brenzlichsäuerlich wie der Dunst erglimmender frischer Kohlen, reagirte schwach sauer, gab mit den bekannten Reagenzien keine Niederschläge und Veränderungen, war indifferencirbar durch Alkali, und bewirkte, eine Zeit lang berochen, alle Symptome eines sehr verdünnten Kohlendunstes, mitunter Neigung zum Uebelwerden.

Das verdünnte Destillat wurde abermals mit Natron gesättigt, darauf im Wasserbade getrocknet, mit feuchter Weinsteinsäure gemengt, und destillirt. Das Destillat war farblos, hatte den Geruch der erhitzten frischen Kohlen, schmeckte schwach-säuerlich, reagirte sauer auf Lackmus, gab mit Bleiacetat und Silbernitrat keinen Niederschlag, war ziemlich leicht flüchtig, und verursachte, beim Verdampfen gerochen, sehr bald eine eigenthümliche Spannung und Betäubung im Kopf. Was ich an mir constant erzeugen konnte, war Folgendes: nach einem 2 bis 3 Minuten langen Riechen entstand das Gefühl eines beginnenden leichten Schwindels, darauf ein Druck um die Stelle der grossen Fontanelle, der sich nach hinten und zur Seite verbreitete; fast gleichzeitig entstand Druck in der Stirn, Pressung gegen die Ohren, dann das Gefühl der Fixation der Augen, Druck gegen die inneren Augenwinkel, erschwerte Bewegung in den Schliessmuskeln der Augen, Starrheit und auch zum Theil Wildheit derselben, das Gefühl des Berauschtwerdens, und nicht selten auch Neigung zum Uebelwerden. Da es nothwendig war, die in Rede stehende Substanz toxikodynamisch weiter und zwar an andern Individuen zu prüfen, und sich bereits gefunden hatte, dass das Kohlendunstgift bereits in den Kohlen präexistirte, so wurden noch gegen 2 Pfunde groben reinen Kohlenpulvers mit Weingeist und Aetzkallilauge kochend extrahirt, das Extrahirte, von bräunlichgelber Farbe (mitunter erhält man wohl eine braune Tinctur) verdampft, und mit Weinsteinsäure und etwas Was-

ser destillirt. Das Destillat hatte diess Mal, und es rührte diess von der Concentration der giftigen Substanz her, ausser dem angegebenen Geruch den des Fettigen, verhielt sich sonst chemisch und dynamisch gleich dem obigen, nur dass die Intoxicationssymptome schneller und stärker waren, so dass die verschiedenen prüfenden (männlichen) Individuen constant jenen Symptomen unterlagen. Besonders wichtig ist die constante Erscheinung, dass dieses Kohlendunstgift nicht eigentlich wirklichen Kopfschmerz erzeugt; denn dieser würde die Gefährdeten erwecken vor der Lebensgefahr! Zur therapeutischen Behandlung der in Kohlendunst Asphyxirten würde die vorsichtige Mitanwendung des Ammoniaks gehören.

Ich glaube das Gift des Kohlendunstes Kohlenbrandsäure nennen zu dürfen, denn die in Rede stehende Flüssigkeit, viel flüchtiger als Essigsäure, hatte alle Charaktere einer flüchtigen azotlosen Säure; sie war nicht Essigsäure, nicht Ameisensäure, nicht Blausäure, obschon sie die erste zu kleinen Theilen zu enthalten schien. Ihre chemischen Kriterien noch weiter zu constatiren, muss ich einer späteren Musezeit überlassen; vergleiche das Obige.

Nach Franz Döbereiner enthält die käufliche Knochenkohle, ausser Stickstoffkohle und basisch-phosphorsaurem Kalk, etwas Chlornatrium, pyrophosphorsaures und kohlen-saures Natron und Schwefelcalcium, aber keine Cyanverbindung. Ich habe nicht versucht, ob Thierkohlen Kohlendunst geben können, und ich zweifle daran, auch würde die Ammoniakbildung der Schädlichkeit schon begegnen. Der Dunst der Thier- und Torfkohlen, wenn der Ofen zu frühe geschlossen wird, scheint den Träger seiner Schädlichkeit zunächst oder allein in den ammoniakalischen und empyreumatischen Theilen zu haben, wesswegen er auch mehr den Process des Athmens ergreift, den der Dunst von Holzkohlen zuerst nicht berührt. — Im Uebrigen muss wohl beachtet werden, dass nicht jeder Ofendunst Kohlendunst ist.

Eine Untersuchung der Meilerkohlen auf organischen Gehalt scheint noch nicht angestellt worden zu sein.

Was ich darüber hierher Gehöriges finde, ist in Leop. Gmelin's Chemie II. p. 1187 enthalten; es heisst daselbst in einer Anm.: „Folgende Gründe machen es wahrscheinlich, dass die durch gelindes Glühen organischer Verbindungen erhaltene Kohle

noch als eine organische Verbindung zu betrachten ist: 1) Die Pflanzenkohle enthält noch Wasser- und Sauerstoff, sofern sie beim Weissglühen Kohlenoxydgas und Wasserstoffgas entwickelt u. s. w.; die Thierkohle enthält ausserdem noch Stickstoff; die Kohle ist also noch eine bald ternäre, bald quaternäre Verbindung, so lange nicht bewiesen wird, dass sich der Sauer-, Wasser- und Stickstoff in andern, binären Verbindungen in der Kohle befinden. 2) Die Kohle liefert mit Salpetersäure den künstlichen Gerbstoff, der zwar nicht sowohl mit dem eigentlichen Gerbstoff, als vielleicht mit andern Substanzen, die sich bei Einwirkung der Salpetersäure auf ausgemachte organische Verbindungen erzeugen, Analogie hat. Während sich gemeiner Kienruss sehr leicht in erhitzter Salpetersäure zu dieser Substanz auflöst, so thut es weissgeglühter nur theilweise und schwierig, und die durch Zersetzung des kohlen-sauren Natrons mittelst Phosphors erhaltene unorganische Kohle lieferte mir zwar mit Salpetersäure etwas braune Flüssigkeit, die jedoch den Leim nicht füllte. — Freilich bleibt es nirgends schwieriger als bei der Kohle, die Grenze zwischen organisch und unorganisch genau zu bestimmen.“ Ich glaube durch die vorstehenden Untersuchungen zugleich dargelegt zu haben, dass die gewöhnlichen Kohlen (und ich habe sehr verschiedene, und durchaus von unverkohlten Stellen freie, geprüft) noch organische Theile enthalten, und zwar finden sich darunter Harz und eine Brenzsäure, von denen die Rede gewesen ist. Obschon ich noch späterhin mehrere Richtungen des Gegenstandes verfolgen und bekannt machen werde, so glaubte ich doch denselben, nachdem ich ihm eine geraume Zeit gewidmet habe, hier schon schliessen zu können.

---

*5) Zur Chemie des diabetischen Harns und Harns überhaupt, über die Scheidung des Harnstoffs vom Zucker, so wie über die qualitative und quantitative Bestimmung des letztern, und seine Umbildung in Ameisensäure,*

vom

Prof. HÜNEFELD zu Greifswald.

In den letzten zehn Jahren sind hier und in der Umgegend wohl 7 — 8 Diabetes-mellitus-Patienten zur klinischen