einigen ccm konzentrierter Salzsäure so lange tüchtig geschüttelt, bis der Geruch nach Nitrobenzol verschwunden ist. Dann wird die vom überschüssigen Metall abgegossene, saure Flüssigkeit mit Kalilauge im Ueberschusse versetzt und das hiedurch frei gewordene Anilin mit wenig Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung trennt man in einem Scheidetrichter von der wässerigen Flüssigkeit und lässt sie in einem Schälchen freiwillig eindunsten; hierbei bleibt das aus dem Nitrobenzol entstandene Anilin in Form von farblosen oder rötlich oder bräunlich gefärbten Oeltröpfchen zurück. Diese löst man unter Umschütteln in Wasser auf und weist dann in dieser Lösung das Anilin mit Chlorkalklösung und mit Hilfe der Isonitrilprobe nach (vergl. Anilin).

Erklärung der Reaktion.

Nitrobenzol wird unter den angegebenen Bedingungen durch den naszierenden Wasserstoff zu Anilin reduziert (α), das sich als Base mit der überschüssigen Salzsäure zu salzsaurem Anilin (β) verbindet. Aus diesem macht die zugesetzte Kalilauge die Anilinbase wieder frei (γ):

$$\alpha)\quad C_6H_5 . \begin{matrix} N|O_2 \\ 2H|4H \end{matrix} = C_6H_5 . NH_2 + 2\,H_2O.$$

$$\beta)\quad C_6H_5NH_2 + HCl = C_6H_5 . NH_2 . HCl.\ ^{1)}$$

$$\gamma)\quad C_6H_5 . NH_2 \begin{matrix} H|Cl \\ (HO|K) \end{matrix} = C_6H_5 . NH_2 + H_2O + KCl.$$

Anilin. Giftwirkung. Anilin ist ein Gift von mässig starker Wirkung. Kleinere Hunde sterben nach Gaben von 1,5 bis 2 g Anilin, die im Laufe eines Tages gegeben werden. Für den Menschen ist die tödliche Dose noch nicht sicher festgestellt; 3 bis 4 g Anilin, auf einmal eingenommen, sollen schon sehr schwere Vergiftungserscheinungen hervorrufen. Die tödliche Dose liegt auf jeden Fall unter 25 g, denn an dieser Menge Anilin verstarb ein kräftiger Mann. — Auch durch Einatmen von Anilindämpfen können schwere, selbst tödliche Vergiftungen zustande kommen.

Anilin ist ein Blutgift, ein Methämoglobinbildner. Dass Oxyhämoglobin durch Anilin in Methämoglobin übergeführt wird, lässt sich im Reagenzglase ausführen, indem man Blut mit einer wässerigen Lösung von Anilin versetzt. Unter dem Einflusse des Anilins erleiden die roten Blutkörperchen eine Gestaltsveränderung und zerfallen zum Teil. Durch den Zerfall der roten Blutkörperchen tritt eine Verminderung des Gehalts des Blutes an disponiblem Sauerstoff ein, so dass dieser nur noch 5—10 Volumprozente beträgt, gegen 15—20 % unter normalen Verhältnissen. Bei, durch Anilin Vergifteten ist also die Zahl der roten Blutkörperchen stark vermindert, nicht aber die der weissen Blutzellen.

Nach Untersuchungen von R. v. Engelhardt soll Anilin im menschlichen

---

[1]) Wie das Ammoniak selbst verbinden sich auch die organischen Ammoniakbasen direkt mit Säure zu Salzen, indem der dreiwertige Stickstoff der freien Base in den Salzen fünfwertig wird:

$$C_6H_5-\overset{III}{N}\begin{matrix}\diagup H \\ \diagdown H\end{matrix} + HCl = C_6H_5-\overset{V}{N}\begin{matrix}\diagup H \\ \diagdown H \\ \diagdown H \\ \diagdown Cl\end{matrix}.$$

Anilin Salzsaures Anilin.

Organismus z. T. in Anilinschwarz oder in eine diesem ähnliche, wasserunlösliche Verbindung umgewandelt werden, welche in Form schwarzblauer Körnchen in jedem Blutstropfen und im Harn auf der Höhe der Anilinvergiftung nachgewiesen werden kann. — Die Entgiftung erfolgt in der Weise, dass das Anilin im Organismus erst zu *p*-Amidophenol, $HO . C_6H_4 . NH_2$ (1,4), oxydiert wird, das sich, wie alle Phenole, mit Schwefelsäure zu einer Aetherschwefelsäure, nämlich der *p*-Amidophenolschwefelsäure, $HO . SO_2 . O . C_6H_4 . NH_2$ (1,4) paart [1]), welche als Alkalisalz durch die Niere ausgeschieden wird und dann im Harn erscheint. Zum Teil wird das durch Oxydation des Anilins entstandene *p*-Amidophenol als gepaarte Glukuronsäure [2]) ausgeschieden. Auf der Bildung dieser gepaarten Säure beruht wohl das meist beobachtete Reduktionsvermögen des Anilinharns gegen Fehlingsche Lösung. — In schweren Fällen von Anilinvergiftung ist im Harn auch unverändertes Anilin aufgefunden worden. — Der Anilinharn ist meist stark dunkel gefärbt. Ausser den bereits angeführten Substanzen wurden im Harn bei Anilinvergiftung ein dunkler Farbstoff, ferner Hämoglobin, Methämoglobin und in reichlicherer Menge Urobilin nachgewiesen. (Vergl. R. Kobert, Intoxikationen.)

Nachweis des Anilins.

Als ziemlich schwache Base geht Anilin aus weinsaurer wässeriger Lösung mit den Wasserdämpfen zum Teil über, wenigstens in einer solchen Menge, dass es im Destillate mit Hilfe der untenstehenden Reaktionen nachgewiesen werden kann. Will man das Anilin aus irgend einem Untersuchungsmaterial zwecks einer quantitativen Bestimmung möglichst vollständig abdestillieren, so wird man das betreffende, mit Wasser angerührte Objekt mit Alkalilauge oder Natriumkarbonatlösung stark alkalisch machen und alsdann im Wasserdampfstrome destillieren. Da Anilin in etwa 30 Teilen Wasser von 15° löslich ist, können selbst erheblichere Mengen desselben im aufgesammelten Destillate gelöst bleiben. Nur wenn grössere Mengen Anilin vorhanden sind, kann es sich in der abdestillierten Flüssigkeit in Form von öligen Tröpfchen abscheiden. — Eine wässerige Anilinlösung, Anilinwasser, färbt Fichtenholz und Hollundermark intensiv gelb. Im Destillate wird Anilin durch die folgenden Reaktionen erkannt:

1. Chlorkalkprobe. Man versetzt das Destillat tropfenweise mit wässeriger Chlorkalk- oder Natriumhypochloritlösung; bei Vorhandensein von Anilin nimmt das Destillat eine violettblaue oder mehr purpurviolette Färbung an, die allmählich in ein schmutziges Rot übergeht. Fügt man jetzt wenig einer verdünnten, mit etwas Ammoniak versetzten wässerigen Phenollösung hinzu, so

---

[1]) Die Paarung erfolgt unter Abspaltung von Wasser:

$$H_2N . C_6H_4 . \boxed{OH + H} O . SO_2 . OH = H_2O + H_2N . C_6H_4 . O . SO_2 . OH.$$

[2]) Glukuronsäure, $C_6H_{10}O_7 = \begin{matrix} H \\ O \end{matrix}\!\!>\!C-(CH . OH)_4-C\!\!<\!\!\begin{matrix} O \\ OH \end{matrix}$, steht in naher Beziehung zur Glukose, bildet einen nicht krystallisierenden Syrup, der beim Kochen einer wässerigen Lösung zum Teil in sein schön krystallisierendes inneres Anhydrid, das Glukuron, $C_6H_8O_6$, übergeht.

färbt sich das Gemisch schön blau. Die blaue Farbe ist recht beständig. Empfindlichkeit: 1 : 66000 [1]).

2. Isonitrilprobe. Beim Erhitzen des Destillats mit einigen Tröpfchen Chloroform und Kalilauge tritt der widerliche Geruch des Phenylisonitrils auf, falls das Destillat Anilin enthält.

3. Bromwasser fällt einen fleischfarbenen Niederschlag aus, wenn das Destillat anilinhaltig ist. Empfindlichkeit: 1 : 66000.

4. Chromsäureprobe [2]). Verreibt man in einem Porzellanschälchen eine Spur reines, absolutes Anilin mit 4 bis 5 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure und fügt ein Tröpfchen einer wässerigen Kaliumdichromatlösung hinzu, so nimmt das Gemisch nach einigen Minuten vom Rande her eine rein blaue Farbe an. Versetzt man das Gemisch mit 1 bis 2 Tropfen Wasser, so färbt es sich sofort tief blau. — Will man mit Hilfe dieser Reaktion das Destillat auf einen Anilingehalt untersuchen, so schüttele man es mit Aether aus, verdunste die Aetherlösung und prüfe einen zurückbleibenden öligen Rückstand in der angegebenen Weise.

Schwefelkohlenstoff, CS_2, bildet eine farblose, stark lichtbrechende, charakteristisch riechende Flüssigkeit, die in Wasser nur wenig löslich ist; über die Löslichkeit des Schwefelkohlenstoffs in Wasser weichen die Angaben in der Literatur sehr von einander ab. 1 Liter Wasser löst bei 13—14° 2,03 g (Page), bei 15—16° 1,81 g (Chancel, Parmentier), 2—3 g (Ckindi), 3,5—4,52 g (Peligot) Schwefelkohlenstoff. — Mit absolutem Alkohol, mit Aether, ätherischen und fetten Oelen lässt sich Schwefelkohlenstoff in jedem Verhältnisse mischen.

Giftwirkung. Bei innerlicher Darreichung ist Schwefelkohlenstoff ein stark wirkendes Gift, und zwar ein Blutgift, indem es insbesondere den Zerfall der roten Blutkörperchen bewirkt. Auch beim Einatmen von Schwefelkohlenstoffdämpfen können schwere Vergiftungserscheinungen auftreten. — Nachdem man früher angenommen hatte, dass Schwefelkohlenstoff ein typischer Methämoglobinbildner wäre, haben Untersuchungen aus den letzten Jahren ergeben, dass diese Annahme nicht richtig war. Schwefelkohlenstoff ruft schwere Schädigungen der roten Blutkörperchen mit auftretender Hämolyse hervor; nach R. Kobert (Intoxikationen) wirkt es infolge seiner Lipoidlöslichkeit auf das Blut und das Zentralnervensystem schädigend ein. In einem ähnlichen Sinne hat sich vor kurzem E. Harmsen [3]) geäussert: Schwefelkohlenstoff ist ein starkes Blutgift, das eine Abnahme der Zahl der roten Blutkörperchen und des Hämoglobingehaltes derselben nebst Leukozytose [4]) bewirkt.

---

[1]) Man stelle den Versuch mit sehr wenig Anilin an; man löse z. B. ein Tröpfchen Anilin in 30 ccm Wasser und nehme für den Versuch nur 2 oder 3 ccm dieser stark verdünnten, wässerigen Anilinlösung.

[2]) Reaktion von F. Beissenhirtz, Ann. d. Chem. und Pharm. **87**, 376 (1853).

[3]) Vierteljahrsschrift f. gerichtliche Medizin etc. **30**, 422 (1905).

[4]) Leukozytose nennt man eine vorübergehende Vermehrung der weissen Blutkörperchen (Leukozyten) in ihrem Verhältnis zur Anzahl der roten Blutkörperchen. Gegenüber dem normalen Verhältnis von ca. 350 roten zu 1 farblosen Blutkörperchen steigt dasselbe bei der Leukozytose bis 20 : 1 zugunsten der weissen Blutkörperchen.