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.

Nachweis des Schwefelkohlenstoffs.

Bei der Destillation geht Schwefelkohlenstoff mit den Dämpfen des Wassers verhältnismässig langsam über. Bei fraktionierter Destillation kann man daher auch die zweite und selbst die dritte Fraktion für den Nachweis von etwa vorhandenem Schwefelkohlenstoff verwenden. Löst man beispielsweise 2 Tröpfchen Schwefelkohlenstoff in 100 ccm Wasser auf und destilliert 40 ccm davon ab, so kann man auch noch in den weiteren 10 ccm Destillat deutlich Schwefelkohlenstoff nachweisen. Geringere Mengen derselben bleiben in dem wässerigen Destillat gelöst. Eine derartige wässerige Lösung riecht nicht stark nach Schwefelkohlenstoff. In dem Destillate erkennt man den Schwefelkohlenstoff durch die folgenden Reaktionen:

1. Versetzt man eine Schwefelkohlenstoff enthaltende Flüssigkeit mit einigen Tropfen Bleiacetatlösung, so entsteht weder ein Niederschlag, noch macht sich eine Färbung bemerkbar (Unterschied von Schwefelwasserstoff); fügt man aber Kalilauge im Ueberschusse hinzu und erhitzt zum Sieden, so wird schwarzes Bleisulfid gefällt. Sehr empfindliche Probe.

2. Rhodanreaktion. Kocht man eine wässerige Schwefelkohlenstofflösung einige Minuten mit starkem Ammoniak und Alkohol, so entsteht neben Schwefelammonium Rhodanammonium, $NCSNH_4$. Dampft man die entstandene Lösung auf dem Wasserbade auf etwa 1 ccm ein und säuert mit verdünnter Salzsäure an, so färbt sie sich mit einem Tropfen Eisenchloridlösung rot. — Durch diese Probe lassen sich noch Spuren von Schwefelkohlenstoff, z. B. 0,05 g in 1 ccm Wasser, sicher nachweisen.

Erklärung der Reaktion.

$$\alpha.\quad NH_3 + \begin{matrix}(CS & |S)\\ (NH & |H_2)\end{matrix} + 2NH_3 = C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagdown N\\ S-NH_4\end{matrix} + (NH_4)_2S.$$

$$\beta.\quad 3\begin{matrix}CNS & |NH_4\\ Fe & |Cl_3\end{matrix} = (CNS)_3Fe + 3(NH_4)Cl.$$

3. Xanthogenreaktion. Man schüttelt einige ccm des fraglichen Destillats mit dem dreifachen Volumen einer gesättigten Lösung von Aetzkali in absolutem Alkohol einige Minuten gut durch, säuert dann mit Essigsäure schwach an und fügt 1 bis 2 Tropfen Kupfersulfatlösung hinzu; bei Anwesenheit von Schwefelkohlenstoff im Destillate entsteht zunächst ein braunschwarzer Niederschlag, der sich alsbald in gelbe Flocken von xanthogensaurem Kupferoxydul, $CS(SCu)(OC_2H_5)$, umwandelt. Oder man versetzt nach Vitali das alkalische Reaktionsprodukt mit wenig festem Ammoniummolybdat und säuert mit verdünnter Schwefelsäure an, wobei dann eine auftretende Rotfärbung Schwefelkohlenstoff anzeigt.

Erklärung der Reaktion.

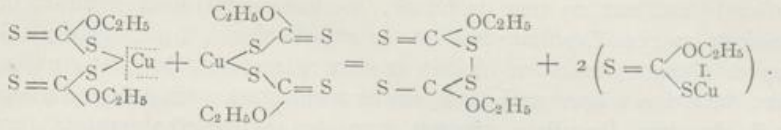
Schwefelkohlenstoff wird durch alkoholisches Kali, das wie Kaliumalkoholat C_2H_5-OK wirkt, in xanthogensaures Kalium übergeführt:

$$S = C = S + \begin{matrix} K \\ OC_2H_5 \end{matrix} = \left(S = C \begin{matrix} SK \\ OC_2H_5. \end{matrix}\right)$$

Dieses gibt mit Cuprisalzen zunächst eine schwarzbraune Fällung von xanthogensaurem Kupferoxyd:

$$2\left(S = C \begin{matrix} OC_2H_5 \\ SK \end{matrix}\right) + CuSO_4 = \left(S = C \begin{matrix} OC_2H_5 \\ S- \end{matrix}\right)_2 \overset{II}{Cu} + K_2SO_4,$$

das dann in xanthogensaures Kupferoxydul und Aethylxanthangendisulfid zerfällt:



Xanthogensaures Kupferoxyd — Aethylxanthogendisulfid — Xanthogensaures Kupferoxydul

Quantitative Bestimmung des Schwefelkohlenstoffdampfes in der Luft.

Durch Einatmen von schwefelkohlenstoffhaltiger Luft sind wiederholt chronische Vergiftungen zustande gekommen, und zwar wurden bisher meist Arbeiter in Kautschukfabriken davon betroffen. Man hat daher von verschiedenen Seiten die Grenze zu ermitteln versucht, bei welcher der Gehalt der Luft an Schwefelkohlenstoff noch nicht schädigend auf die Gesundheit von Personen wirkt. Ein Gehalt von 0,5 bis 0,8 mg Schwefelkohlenstoff im Liter der eingeatmeten Luft bleibt ohne schädliche Folgen, ein solcher von 1,3 mg im Liter bereitet nach mehreren Stunden leichte Beschwerden. Bei 3,4 mg CS_2 im Liter stellen sich die Beschwerden nach etwa $^1/_2$ Stunde und bei 6 mg schon nach 20 Minuten ein; 10 mg im Liter machen bereits Lähmungserscheinungen und mehrtägige Nachwirkungen. Nach den Ergebnissen der verschiedenen Untersuchungen muss man die gerade noch schädliche Grenze für Personen, die sich oft wochenlang in einer Schwefelkohlenstoff enthaltenden Atmosphäre aufhalten müssen, auf unter 3 mg Schwefelkohlenstoff im Liter Luft ansetzen. Auf jeden Fall darf in Fabrikräumen, in welchen mit Schwefelkohlenstoff gearbeitet wird, dieser Höchstgehalt von 3 mg CS_2 im Liter Luft unter keinen Umständen überschritten werden. In Gummifabriken soll in der Tat die Luft manchmal 2,5—3 mg CS_2, im Liter enthalten. Da durch den Versuch festgestellt werden konnte, dass von dem eingeatmeten Gift 93—96 % unverändert mit der Exspirationsluft wieder entweichen, so berechnet sich eine ausserordentlich kleine Menge Schwefelkohlenstoff als Ursache der Vergiftungserscheinungen.

Ausführung der Bestimmung.

Die quantitative Bestimmung des Schwefelkohlenstoffdampfes in der Luft wird in der Weise ausgeführt, dass man 10 bis 20 Liter der die Dämpfe enthaltenden Luft durch gesättigte alkoholische Kalilauge, die sich in einer Péligotschen Kugelröhre befindet, hindurchführt, wodurch der vorhandene Schwefelkohlenstoff quantitativ als xanthogensaures Kalium (s. oben) gebunden wird. — Nach beendigtem Durchleiten der Luft verdünnt man den Inhalt der Péligotschen Röhre mit 96 %igem Alkohol auf ein bestimmtes Volumen, etwa auf 50 ccm, misst eine aliquote Menge hiervon ab, fügt Wasser hinzu, säuert mit Essigsäure schwach an, entfernt den Säureüberschuss mit Natriumbikarbonat und lässt, nach Zusatz von empfindlicher Stärkelösung, aus einer Bürette $^1/_{10}$ *n*-Jodlösung bis zur bleibenden Blaufärbung zufliessen.

Das Jod führt das xanthogensaure Kalium nach der folgenden Gleichung (I) im wesentlichen in Aethylxanthogendisulfid über:

$$\text{I.}\quad J_2 + \begin{matrix} K\,S-CS-OC_2H_5 \\ K\,S-CS-OC_2H_5 \end{matrix} = 2KJ + \begin{matrix} S-CS-OC_2H_5 \\ | \\ S-CS-OC_2H_5 \end{matrix}.$$

Nach E. Rupp und L. Krauss[1]) wirkt Jod auf xanthogensaures Kalium auch im Sinne der folgenden Gleichung (II) ein:

$$\text{II.}\quad 2CS\begin{matrix} OC_2H_5 \\ SK \end{matrix} + H_2O + J_2 = CS\begin{matrix} SK \\ KS \end{matrix} + 2C_2H_5OH + 2HJ + S.$$

Wie aus den beiden Gleichungen I und II ersichtlich ist, beanspruchen die beiden Reaktionen die gleiche Menge Jod, nämlich auf 2 Mol. Xanthogenat je 2 Atome Jod. Das Jodbindungsvermögen wird also durch diesen Doppelprozess in keiner Weise beeinflusst, so dass er sich zur quantitativen Ermittelung von Xanthogenaten verwerten lässt.

Nach den aufgestellten Gleichungen entsprechen 1000 ccm $^1/_{10}$ *n*-Jodlösung, welche $^1/_{10}$ Grammatom Jod gelöst enthalten, $^1/_{10}$ CS_2 g = 7,6 g CS_2.

Schicksal des Alkohols im menschlichen Organismus.

Aethyl-alkohol.

Der Alkohol, C_2H_5OH, wird von den verschiedensten Applikationsstellen aus sehr rasch aufgenommen, besonders leicht vom nüchternen Magen. Von hier aus wird er reichlich resorbiert, während eine Resorption von nicht flüchtigen, wässerigen Flüssigkeiten vom Magen aus sonst so gut wie nicht erfolgt. Der resorbierte Alkohol gelangt ins Blut und verteilt sich an alle Organe (vergl. Chloralhydrat). Nach Versuchen an Hunden, Füllen und erwachsenen Pferden (vergl. Kobert, Intoxikationen) beträgt der Gehalt des Blutes an Alkohol bei tiefster Narkose 0,72 %; aber schon bei 0,12 % ist Benommenheit vorhanden. Die Ansicht der Toxikologen geht auseinander in der Frage, ob bei einer akuten Alkoholvergiftung die Verteilung des Alkohols im Körper eine gleichmässige sei, oder ob der Alkoholgehalt des Gehirns grösser sei als der anderer Organe. Die letztere Annahme findet durch die chemische Analyse der Organe eines an akuter Alkoholvergiftung gestorbenen Mannes eine Stütze. Die Leber dieses Mannes enthielt 0,21 %, das Gehirn 0,47 % und das Blut 0,33 % Alkohol. Diese Zahlen werden nur verständlich, wenn man annimmt, dass das Gehirn den Alkohol bindet. Aber auch die roten Blutkörperchen binden den Alkohol gerade so wie andere Narkotika.

Die Unsicherheit, die früher über das weitere Schicksal des Alkohols im Organismus bestanden hat, ist jetzt durch eine Reihe eingehender Untersuchungen endgültig geklärt. Diese Untersuchungen haben ergeben, dass durch die Haut gar nichts, durch die Niere höchstens 1—1,5 % und durch die Lunge 1,6—2 % des aufgenommenen Alkohols unverändert weggehen. Strassmann fand die Ausscheidung durch die Lunge etwas höher, zu 5—6 %, die durch die Niere zu 1,0—2,5 %. — Die ganze übrige Alkoholmenge wird im menschlichen Organismus verbrannt, also zu Kohlensäure und Wasser oxydiert.

B. Fischer fand in den Leichenteilen eines Mannes, der höchst wahrscheinlich infolge Genusses allzugrosser Mengen Branntwein gestorben war, die folgenden Mengen Alkohol:

In 2720 g Magen und Darminhalt	30,6 g	Alkohol
« 2070 g Herz, Lunge, Blut	10,9 g	«
« 1820 g Leber, Niere	7,8 g	«
« 1365 g Gehirn	4,8 g	«

[1]) Berichte d. Deutsch. chem. Ges. 35, 4157 (1902).