Aethylmerkaptan, violettroth, durch Stehen, organische und anorganische Säuren verblassend. Beim abermaligen Alkalisiren tritt die Farbe wieder hervor.

Aethylsulfid, roth, im Uebrigen wie Aethylmerkaptan.

Aethylsulfocyanat, intensiv roth, im Uebrigen wie die beiden vorigen Körper.

Aethylsenföl und Sulfaldehyd lieferten keine Farbenreactionen.

Ueber Reactionen der Aldehyde und Ketone mit aromatischen Nitroverbindungen berichtet Béla von Bittó¹⁾ unter Bezugnahme auf die im vorigen Artikel besprochenen Reactionen mit Nitroprussidnatrium. Versuche mit anderen Cyanverbindungen, die sämmtlich negativ ausfielen, liessen es naheliegend erscheinen, dass hierbei die Nitrosogruppe es ist, welche die Reaction hervorruft. Diese Vermuthung veranlasste den Verfasser zu Versuchen mit Verbindungen, welche Stickstoffsauerstoffgruppen enthalten, und zwar zunächst mit aromatischen Nitroverbindungen.

Die Reactionen wurden in folgender Weise ausgeführt. Waren die zu prüfenden Aldehyde und Ketone flüssig, so wurden einige Krystalle der betreffenden Nitroverbindung darin gelöst; sonst wurde zur Lösung stets gereinigter absoluter Alkohol verwandt. Nach erfolgter Lösung wurden einige Tropfen einer Kalilauge vom specifischen Gewicht 1,14 hinzugefügt.

Mononitroverbindungen, wie Ortho-, Meta- und Para-Nitrobenzoesäure, Para-Nitrotoluol, Ortho-Nitrophenol und α -Nitronaphtalin geben mit Aldehyden und Ketonen keine Farbenreactionen.

Von den untersuchten Dinitroverbindungen gibt insbesondere Meta-Dinitrobenzol eine Reaction, die der Intensität nach der mit Nitroprussidnatrium am nächsten steht.

Zu bemerken ist, dass manche Nitroverbindungen schon für sich in alkoholischer Lösung mit Alkali Farbenreactionen geben, diese sind jedoch sehr schwach, so dass eine Verwechslung der Reaction mit Aldehyden und Ketonen nicht möglich ist.

Aus folgender Tabelle sind die Reactionen des Meta-Dinitrobenzols mit verschiedenen Aldehyden und Ketonen ersichtlich.

¹⁾ Annalen d. Chemie **269**, 377.

	Mit m-Dinitrobenzol und Alkali	Verhalten gegen organische Säuren und Meta- phosphorsäure
--	--------------------------------------	--

Aldehyde der Fettreihe.

Acetaldehyd, $\text{CH}_3\text{-CHO}$	violettroth	gelbroth
Propionaldehyd, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHO}$	bräunlichroth	gelblichroth
β -Chlorpropionaldehyd, $\text{CH}_2\text{Cl-CH}_2\text{-CHO}$	kirschroth	violettroth
Valeraldehyd, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_3\text{-CHO}$	"	gelblichroth
Acrolein, $\text{CH}_2=\text{CH-CHO}$	violettroth	"
Crotonaldehyd, $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CHO}$. . .	roth	} unverändert
Methyläthylacrolein, $\text{C}_2\text{H}_5\text{-CH=C(CH}_3\text{)-CHO}$	violettroth	
Tiglinaledehyd, $\text{CH}_3\text{-CH=C(CH}_3\text{)-CHO}$	"	
β -Sulfobutyraldehyd, ¹⁾ $\text{C}_4\text{H}_7\text{O-SO}_3\text{H}$. .	roth	
Sulfocapronaldehyd $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O-SO}_3\text{H}^2)$. .	violettroth	
$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2^3)$	kirschroth	} gelbroth
Aldehyd des Citronenöls, $(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3)^4)$.	braunroth	

Aromatische Aldehyde.

p-Cuminaldehyd, $\text{C}_8\text{H}_7\text{C}_6\text{H}_4\text{-CHO}$. . .	intensiv roth	wird farblos (gelber Stich)
Zimmtaldehyd, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=CH-CHO}$. .	bräunlichroth	"
Anisaldehyd, $\text{CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-CHO}$	kirschroth	"

Ketone der Fettreihe.

Aceton, $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$	intensiv violettroth	kirschroth
Chloraceton, $\text{CH}_2\text{Cl-CO-CH}_3$	kirschroth	wird farblos
Diäthylketon, $\text{C}_2\text{H}_5\text{-CO-C}_2\text{H}_5$	} violettroth	} kirschroth
Methylpropylketon, $\text{CH}_3\text{-CO-C}_3\text{H}_7$. . .		
Methylhexylketon, $\text{CH}_3\text{-CO-C}_6\text{H}_{13}$. . .		
Methylnonylketon (aus Rautenöl), $\text{CH}_3\text{CO-C}_9\text{H}_{19}$	kirschroth	rosa

Gemischte aromatische Ketone.

Acetophenon, $\text{CH}_3\text{-CO-C}_6\text{H}_5$	violettroth	kirschroth
Monobromacetophenon, $\text{CH}_2\text{Br-CO-C}_6\text{H}_5$	"	"
Benzylidenacetone, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=CH-CO-CH}_3$	kirschroth	gelbroth

1) Aus Crotonaldehyd und Schwefeldioxyd nach Zeisel und Alic.

2) Monatsh. f. Chemie 1888, S. 658.

3) Ein Condensationsproduct des Acetaldehyds; die bezüglichlichen von Bittó mit Zeisel ausgeführten Untersuchungen werden demnächst veröffentlicht.

4) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 16, 2010.

	Mit m-Dinitrobenzol und Alkali	Verhalten gegen organische Säuren und Meta- phosphorsäure
--	--------------------------------------	--

Ketonsäuren.

Brenztraubensäure, $\text{CH}_3\text{-CO-COOH}$. .	kirschroth	} wird abgeschwächt unverändert violettroth, dann Abschwächung.
Acetessigsäure, $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-COOH}$. .	"	
Lävilinsäure, $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$.	violettroth	
Benzoylessigsäure, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-CH}_2\text{-COOH}$	bräunlichroth	

Die Reactionen geben nicht:

a) zur Fettreihe gehörige Aldehyde:	b) aromatische Aldehyde:
Formaldehyd,	Benzaldehyd,
Chloral,	o-Oxybenzaldehyd,
Butylchloral,	Vanillin,
Glyoxal;	p-Homosalicylaldehyd;
	c) aromatische Ketone:
	Benzophenon,
	Naphtylphenylketon,
	Benzil.

Von Trinitroverbindungen gab Trinitroxylol schon für sich mit Alkali eine grüne Farbe und war deshalb zur Ausführung von Farbenreactionen ungeeignet.

Trinitroresorcin gab keine Reaction.

Pikrinsäure gibt für sich selbst gelöst mit Alkali strohgelbe Färbungen, hingegen verursacht die Gegenwart der Aldehyde und Ketone eine orangegelbe Färbung. Diese wird durch Zusatz von Säuren noch intensiver und ist noch bei geringen Mengen der Aldehyde und Ketone eine derart intensive, dass eine Verwechslung nicht leicht möglich ist.

Es geben demnach gewisse Nitroverbindungen mit Aldehyden und Ketonen Farbenreactionen. Diese sind den Reactionen mit Nitroprussidnatrium nur bei Meta-Dinitrobenzol und Pikrinsäure einigermaassen ähnlich. Aus den Versuchen liesse sich als Regel folgern: Die Aldehyde und Ketone der Fettreihe, sofern sie nicht eine substituirte $\text{CH}_n\text{—CHO-}$ oder $\text{CH}_n\text{—CO-}$ Gruppe enthalten, ferner die sogenannten gemischten Ketone, die aromatischen Aldehyde, welche auch noch ein zur Fettreihe gehöriges Radical enthalten, geben mit Meta-Dinitrobenzol oder Pikrinsäure unter Zusatz von Alkali charakteristische Färbungen.

Kreatinin gibt mit den Nitroverbindungen mit Ausnahme der Pikrinsäure keine Reaction. Letztere liefert in alkoholischer Lösung eine orangegelbe Färbung, welche beim Zusatz von organischen Säuren verschwindet, während Mineralsäuren keine Aenderungen hervorbringen.

Dieses Verhalten des Kreatinins gegen andere aromatische Nitroverbindungen gestattet den Nachweis von geringen Mengen des Acetons im Harn bei Gegenwart von Kreatinin, wenn man zur Farbenerzeugung das Meta-Dinitrobenzol benutzt.

Das Indol gibt mit keiner der erwähnten Nitroverbindungen eine Reaction, eben so wenig charakteristisch sind die Reactionen von Nitroproducten mit schwefelhaltigen Verbindungen.

Im Anschluss hieran bemerkt der Verfasser noch, dass Schwefelwasserstoff und Schwefelalkalien mit Meta-Dinitrobenzol bei Gegenwart von viel Alkali eine ziegelrothe Färbung geben, welche jedoch beim Stehen schmutzig braun wird.

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a. Elementaranalyse.

Ueber die Anwendung der calorimetrischen Bombe macht Berthelot¹⁾ neuere Mittheilungen, in denen er namentlich die zur Erzielung vollständiger Verbrennung nothwendigen Bedingungen genau präcisirt.

Bei nichtflüchtigen Verbindungen, festen und flüssigen Körpern, ist es nothwendig, die Sauerstoffmenge so zu bemessen, dass dieselbe einen bedeutenden Ueberschuss gegenüber der zur Verbrennung eben ausreichenden Quantität darstellt. Weil nämlich die Verbrennung in diesem Falle nur an einer Stelle stattfindet, könnte bei localem Mangel an Sauerstoff durch das Auftreten der bei der Verbrennung frei werdenden indifferenten Gase die Verbrennung verlangsamt und theilweise verhindert werden.

Ein genügender Sauerstoffüberschuss ist sicher dann vorhanden, wenn man die Menge dieses Gases so bemisst, dass das nach der Verbrennung resultirende Gas noch 60 Volumprocente Sauerstoff enthält.

Bis zu einem gewissen Grade entgegengesetzt liegen die Verhältnisse bei der Verbrennung von Gasen. In diesem Falle tritt vor der

¹⁾ Comptes rendus **115**, 201.