geht beim Erhitzen in Grün über. — Nach Le Nobel kann beim Anstellen der Legalschen Probe statt der Kalilauge auch Ammoniak oder Ammoniumkarbonat genommen werden. Wenn unter diesen Bedingungen die Rotfärbung auch nur sehr langsam eintritt, so ist durch die Le Nobelsche Modifikation der Legalschen Probe eine Verwechslung des Acetons mit Acetaldehyd ausgeschlossen.

3. Die Penzoldtsche Probe. Man versetzt die auf Aceton zu prüfende Flüssigkeit mit einer heiss gesättigten und wieder erkalteten, wässerigen Lösung von o-Nitrobenzaldehyd, $C_6H_4(NO_2)CHO(1,2)$ und mit wenig Natronlauge; bei Vorhandensein von Aceton färbt sich die Mischung erst gelb, dann grün, und nach etwa 10 bis 15 Minuten scheidet sich ein blauer Niederschlag von Indigo ab. — Um die Reaktion empfindlicher zu machen, schüttelt man den gebildeten Indigo mit Chloroform aus, das sich schön blau färbt.

4. Die Reynoldsche Probe beruht auf der Eigenschaft des Acetons, frisch gefälltes Quecksilberoxyd aufzulösen. Man versetzt das fragliche Destillat mit wenig Quecksilberchlorid und überschüssiger alkoholischer Kalilauge, schüttelt gut um, filtriert ab und überschichtet das klare Filtrat mit verdünntem Schwefelammonium: An der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeitsschichten entsteht eine schwarze Zone (HgS), falls Aceton zugegen ist.

### Nachweis des Acetons im Harn.

Man unterwirft 200 bis 500 ccm Harn, nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure, der Destillation und sammelt 20 bis 30 ccm Destillat auf. Das letztere enthält dann fast das ganze Aceton des Harns, das freilich auch aus ursprünglich im Harn vorhanden gewesener Acetessigsäure herrühren kann, da diese Säure leicht in Aceton und Kohlendioxyd zerfällt:

$$CH_3 . CO . CH_2 . COOH = CH_3 . CO . CH_3 + CO_2.$$

Acetessigsäure findet sich manchmal im Harn des Menschen vor, besonders bei schweren Fällen von Diabetes mellitus.

### Aethylalkohol und Aceton neben einander.

Aethylalkohol erkennt man neben Aceton mit Hilfe der Berthelotschen Benzoylchloridreaktion und Aceton neben Aethylalkohol mit der Legalschen Probe oder der Indigoreaktion, indem man das fragliche Destillat mit O-Nitrobenzaldehyd und Natronlauge zusammenbringt.

**Bittermandelwasser und Benzaldehyd.**

Die Blausäure ist im Bittermandelwasser, in der Aqua Amygdalarum amararum der Apotheke, nur zum kleineren Teile im freien, durch Silbernitrat fällbaren Zustande vorhanden, der grössere Teil der Blausäure ist darin als Benzaldehydcyanhydrin, $C_6H_5 . CH(OH)CN$, enthalten, das sich mit Silbernitrat nicht umsetzt, das aber durch Kalilauge nach der folgenden Gleichung zerlegt wird:

$$C_6H_5 . C\begin{cases} H \\ O\,H \\ CN \end{cases} + \begin{matrix} OH \\ K \end{matrix} = C_6H_5 . C\begin{cases} H \\ O \end{cases} + H_2O + CNK.$$

Der reine Benzaldehyd, auch blausäurefreies Bittermandelöl genannt, ist nicht giftig; er wird im menschlichen Organismus zu Benzoësäure oxydiert, die zum Teil als solche, zum Teil nach voraus-

gegangener Paarung mit Glykokoll, als Hippursäure mit dem Harn ausgeschieden wird:

α. $C_6H_5 . C\begin{cases} O \\ H \end{cases} + O = C_6H_5 . C\begin{cases} O \\ OH. \end{cases}$

β. $C_6H_5 . CO\boxed{OH + H}NH . CH_2 . COOH = C_6H_5 . CO . NH . CH_2 . COOH.$

Benzoësäure — Glykokoll, vom Organismus geliefert — Hippursäure

Das käufliche Bittermandelöl des Handels ist meist blausäurehaltig und wirkt nach seinem Blausäuregehalte mehr oder weniger stark giftig.

Zum Nachweis der Blausäure im käuflichen Bittermandelöl schüttelt man etwa 2 ccm des betreffenden Oels mit 20 ccm Kalilauge tüchtig durch, und führt dann die Berlinerblaureaktion aus. — Um den Nachweis von blausäurehaltigem Bittermandelöl in einem beliebigen Untersuchungsobjekt zu führen, destilliert man dasselbe aus wein- oder schwefelsaurer Lösung mit Wasserdämpfen, wobei dann die Blausäure in den ersten Anteilen des Destillats nachgewiesen werden kann. Bei gleichzeitigem Vorhandensein von Benzaldehyd ist das Destillat milchig trübe und riecht stark nach Bittermandelöl; man destilliert dann so lange, bis die übergehenden Tropfen nicht mehr getrübt sind. Zum sicheren Nachweis des Benzaldehyds, und besonders zur Unterscheidung desselben von dem ähnlich riechenden, giftigen Nitrobenzol, versetzt man das milchige Destillat mit einigen Tropfen Kalilauge, um noch vorhandene Blausäure zu binden, und schüttelt mit Aether aus. Dieser hinterlässt beim Eindunsten in Form öliger Tropfen den Benzaldehyd, der durch Ueberführen in Benzoësäure näher charakterisiert werden kann. Man erhitzt die erhaltenen Oeltröpfchen in einem mit Rückflussrohr versehenen Kölbchen mit etwa 10 ccm Kaliumbichromatlösung und etwas verdünnter Schwefelsäure einige Minuten lang, lässt erkalten, schüttelt mit Aether aus und lässt diesen auf einer Uhrschale freiwillig eindunsten. Bei Vorhandensein von Benzaldehyd im Untersuchungsobjekte bleibt hierbei Benzoësäure zurück, die an ihrem Schmelzpunkt (120—21 °), durch die Sublimierbarkeit und, nach vorausgegangener Neutralisation mit Natriumkarbonatlösung, durch die Probe mit Eisenchlorid als solche erkannt wird.

---

## Uebersicht der Gruppe I.

Vor der Destillation führe man die Scherersche Vorprobe auf Phosphor aus.

Destillation des zerkleinerten Untersuchungsobjektes, nach dem Anrühren desselben mit Wasser zu einem dünnen Brei und Ansäuern mit Weinsäure. Ist die Vorprobe auf Phosphor positiv ausgefallen, so destilliert man im Mitscherlichschen Apparate, sonst in der üblichen Weise mit schief gestelltem Liebigschem Kühler. Das Destillat wird zweckmässig in zwei oder drei Fraktionen aufgesammelt; die zuerst auf-