und Armstrong*) haben sich dieser Methode namentlich zur Bestimmung der Salpetersäure in natürlichen Gewässern bedient und sie verbessert. Neuerdings hat R. Warington**) diese Methode eingehend geprüft. Hinsichtlich der Einzelheiten verweise ich auf die Originalabhandlung und theile hier — die Ausführung der Methode, in der ihr von Frankland und Armstrong gegebenen Form bei den Lesern der Zeitschrift als bekannt voraussetzend — die Schlussfolgerungen mit, zu denen Warington durch seine Versuche geführt wurde:

1. Bei Abwesenheit organischer Substanzen und bei richtiger Ausführung ist die Methode sehr genau und besonders geeignet, ausserordentlich geringe Mengen von Nitraten und Nitriten zu bestimmen.

2. Die Methode liefert stets Resultate, welche um ein Geringes hinter dem wirklichen Gehalt zurückbleiben. Bei fehlerhafter Ausführung können die Resultate viel zu niedrig ausfallen.

3. Die Gegenwart von Chloriden, wenigstens in mässiger Menge, ist nicht nachtheilig.

4. Organische Substanzen haben, wenn sie im Vergleich zu den Nitraten nur in geringer Menge vorhanden sind, keinen oder nur einen geringen Einfluss auf das Resultat, grössere Mengen aber verursachen bedeutende Verluste, wie dies der Verfasser besonders hinsichtlich des Rohrzuckers festgestellt hat. Die Anwesenheit von Chloriden verringert den durch organische Substanzen verursachten Fehler ohne ihn übrigens völlig zu beseitigen.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

H. Fresenius.

1. Qualitative Ermittlung organischer Körper.

Eine neue Reaction auf Salicylsäure hat Schulz***) angegeben. Versetzt man eine wässrige Lösung von Salicylsäure oder besser von salicylsaurem Natron mit wenig Kupfervitriollösung, so entsteht eine smaragdgrüne Färbung der bis dahin farblosen Flüssigkeit. Die grüne Farbe

*, Vergl. diese Zeitschrift **8**, 496.

**) Journ. of the Chem. Soc. 1879, Juliheft. Vom Verfasser eingesandt.

***) Arch. Pharm. [3] **15**, 246; Chem. Centrbl. [3 F.] **10**, 694.

tritt beim Natronsalze noch wahrnehmbar auf, wenn dasselbe im Verhältnisse von 1:2000 in destillirtem Wasser gelöst ist. Zusatz von etwas Alkohol scheint das Entstehen der grünen Farbe zu beschleunigen. Zusatz einer stärkeren Säure, z. B. von Schwefelsäure oder Essigsäure, bringt — analog dem Verhalten bei der bekannten Salicylsäure-Eisenreaction — die grüne Farbe sofort zum Verschwinden und stellt den blauen Farbenton der Kupfervitriollösung wieder her. Ammoniak zerstört die grüne Farbe ebenfalls. Bemerkenswerth ist noch, dass Phenol, welches sich mit Kupfersulfat blau färbt, bei gleichzeitiger Anwesenheit von Salicylsäure eine ganz ähnliche grüne Färbung annimmt, wie Salicylsäure und Kupfersulfat allein. — Harn, der nach Einnehmen von etwa 0,5 g salicylsaurem Natron nach Ablauf von 3 Stunden entleert wurde, nahm auf Zusatz von wenig Kupfervitriollösung eine intensiv grüne Farbe an, die indess nach etwa $\frac{1}{2}$ stündigem Stehen schmutzig und trübe wurde.

Die Schulz'sche Reaction kann zur weiteren Bestätigung der Anwesenheit von Salicylsäure benutzt werden, falls dieselbe schon mit Eisenchlorid nachgewiesen wurde, sowie sie auch unter Umständen ein etwaiges Vorhandensein von Salicylsäure in Phenol anzuzeigen im Stande ist.

Ueberchlorsäure, ein neues Reagens auf Alkaloide. Die speciellen Reactionen der Alkaloide, welche auf Entstehung charakteristischer Farbenerscheinungen beruhen, leiden an dem Uebelstand, dass dieselben meist nur von kurzer Dauer sind, und dass das Untersuchungsmaterial so verändert wird, dass es für spätere Bestätigung untauglich wird. Es ist daher von Wichtigkeit, für diese Körperklasse Reactionen zu besitzen, die, was die Empfindlichkeit anbetrifft, nichts zu wünschen übrig lassen, andererseits aber ein bleibendes Object gewähren, welches wie z. B. bei der Arsenreaction als positives Beweismaterial dient. Gelegentlich der Untersuchung des Aspidospermins hat Georg Fraude*) eine Beobachtung gemacht, welche für einige Alkaloide diesen Bedingungen entspricht.

Kocht man minimale Mengen Aspidospermin kurze Zeit mit einigen Cubikcentimetern wässriger Ueberchlorsäure von 1,13—1,14 spec. Gew., wie sie überall im Handel zu beziehen ist, so bemerkt man, dass sich die Flüssigkeit intensiv roth färbt. Die Farbe erinnert

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **12**, 1558.