derselben Weise, nur dass hier der Formaldehyd überschüssig genommen wird. Der Verfasser wählte folgende Bedingungen: 25 cc, etwa 0,5 g KClO_3 enthaltend, versetzt man mit 5 cc Formaldehydlösung (circa 35 procentig) 50 cc $\frac{1}{10}$ Normal-Silberlösung und einigen Cubikcentimetern Salpetersäure. Das Fläschchen wird mit Pergamentpapier überbunden und etwa $\frac{1}{2}$ Stunde lang im lauwarmen Wasserbade erwärmt. Die Gegenwart des Formaldehyds übt bei der darauf folgenden Titration des überschüssigen Silbers mit $\frac{1}{10}$ Normal-Rhodanammoniumlösung keinen Einfluss aus. 1 cc verbrauchter $\frac{1}{10}$ Normal-Silberlösung entspricht 0,01225 g KClO_3 . Auch hier kann selbstverständlich die Bestimmung gewichtsanalytisch ausgeführt werden. Ein etwaiger Gehalt des chlorsauren Kalis an Chlorkalium kann direct mit Silberlösung bestimmt und muss bei der Berechnung in Betracht gezogen werden.

Gegen Bromate verhält sich Formaldehyd in salpetersaurer Lösung bei Anwesenheit von Silbernitrat in gleicher Weise wie gegen Chlorate. Die Umsetzung ist nur eine langsamere. Erst nach 2—2 $\frac{1}{2}$ stündigem Erwärmen im Wasserbade unter häufigem Umschütteln ist die Reaction vollständig.

Jodate werden durch Formaldehyd in salpetersaurer Lösung nicht verändert. Die Ueberchlorsäure wird durch Formaldehyd unter den obigen Verhältnissen nur in sehr geringer Menge zu Salzsäure reducirt. Die Ueberjodsäure wird zu Jodsäure reducirt. Fügt man zu einer Lösung von Ueberjodsäure Silberlösung, so wird der braune Niederschlag von Silberperjodat bei Zusatz von Formaldehyd und Salpetersäure bald in weisses Silberjodat verwandelt.

Die Bestimmung der Rhodanwasserstoffsäure lässt sich bekanntlich durch Fälln mit Kupferlösungen bei Gegenwart von schwefliger Säure bewirken. J. Gondoin¹⁾ empfiehlt die Innehaltung folgender Verhältnisse. Die zu untersuchende Flüssigkeit muss vollständig klar und sauer sein. Freie Salpetersäure darf dieselbe nicht enthalten. Am besten macht man die Lösung erst mit Natron- oder Kalilauge alkalisch und säuert dann mit einer Lösung von schwefliger Säure (specifisches Gewicht 1,005 = 2% SO_2) an. Man fügt das gleiche Volumen an schwefliger Säure hinzu und fällt mit 10procentiger Kupfersulfatlösung. Es fällt sofort ein weisser Niederschlag und die überstehende Flüssig-

¹⁾ Journ. de Pharm. et de Chim. [5 Sér.] **30**, 481; durch Chemiker-Zeitung **19**, R. 4.

keit ist grün gefärbt. Man erwärmt auf etwa 80° , wobei die Flüssigkeit wieder blau wird. Behält sie jedoch die grüne Farbe, so fügt man noch schweflige Säure hinzu und erhitzt zum Kochen. Die schweflige Säure muss stets in genügendem Ueberschuss vorhanden bleiben. Der Niederschlag, welcher vollständig weiss sein muss, wird abfiltrirt. Man wäscht bis zum Verschwinden der sauren Reaction aus und trocknet das Rhodankupfer bei 100° C.¹⁾

Die Methode zur quantitativen Bestimmung des Glykocolls durch Ueberführung in Hippursäure von Charles S. Fischer hat Max Gonnermann²⁾ einer Nachprüfung unterzogen. Fischer zersetzt 50 g Gelatine durch Salzsäure, digerirt alsdann unter Zusatz von Bleioxyd bis zum Auftreten der alkalischen Reaction und fällt das Filtrat durch Einleiten von Schwefelwasserstoff. Die vom Schwefelblei abfiltrirte auf 50 cc eingedampfte Lösung wird in der 7fachen Menge 30 procentiger Natronlauge gelöst und allmählich mit Benzoylchlorid versetzt. Durch Zusatz von starker Salzsäure werden Hippursäure und Benzoësäure freigemacht und mittelst Essigäthers ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Essigäthers wird der Rückstand in Chloroform gelöst. Aus der Lösung scheidet sich nach 24 stündigem Stehen die Hippursäure aus, welche nach dem Trocknen zur Wägung gebracht wird. Gonnermann wendet statt der Salzsäure Schwefelsäure an; den Essigätherrückstand nimmt er anstatt mit reinem Chloroform mit einem Gemenge von 100 cc Chloroform und 5 cc Benzol auf. Die abgeschiedene Hippursäure wäscht der Verfasser mit Chloroform aus, bis das Filtrat nach dem Verdunsten keinen Rückstand mehr zeigt. Gonnermann erzielt auf diese Weise höhere Ausbeuten an Hippursäure wie Fischer. Er glaubt die zu niedrigen Resultate dieses Autors darauf zurückführen zu sollen, dass durch die Einwirkung der Salzsäure auf das käufliche Bleioxyd Chlor entsteht, welches auf das Glykocoll einwirkt und die Verluste herbeiführt.

Für die quantitative Bestimmung des Phenols hat L. Zimmermann³⁾ die Chandelon'sche Methode⁴⁾ modificirt. Die wässrige Lösung der Carbonsäure wird so lange zu einer Lösung von unterbromig-

1) Durch Glühen mit Schwefel im Wasserstoffstrome lässt es sich leicht in Kupfersulfür umwandeln. P. D.

2) Chemiker-Zeitung 19, R. 26.

3) Journ. de Pharm. [5] 29, 105; durch Journ. of the chem. Soc. 46, II, 259.

4) Diese Zeitschrift 22, 273.