1 g Vanillin löst sich in 10 cc gewöhnlicher Normal-Kalilauge, etwa vorhandenes Acetanilid bleibt ungelöst zurück; nur starkes Erwärmen bewirkt auch die Lösung des letzteren.

Als Reagens auf Vanillin empfiehlt Bonnema¹⁾ Oleum santali. Löst man wenig Vanillin in einigen Cubikcentimetern Eisessig mit 10 % Salzsäuregehalt und fügt 2 Tropfen Oleum santali hinzu, so tritt sofort eine intensiv kirschrothe Färbung auf, die beim Erhitzen dunkel blauviolett wird. In 24 Stunden geht diese Färbung in Grün über.

Ueber die Bestimmung des Formaldehyds hat Smith²⁾ Mittheilungen gemacht, in denen er die verschiedenen bisher gemachten Vorschläge auf Grund von Nachprüfungen kritisch bespricht. Ich benutze diese Gelegenheit um hier auch die praktisch erprobten Vorschriften mitzutheilen, welche in der industriellen Praxis thatsächlich angewendet werden. Dieselben sind der Redaction der Zeitschrift durch den »Verein für chemische Industrie in Mainz« freundlichst übermittelt worden.

Von Romijn³⁾ ist die Titration mit Jod empfohlen worden.

Der Verein für chemische Industrie empfiehlt für diese Methode folgende Arbeitsweise.

Durch Verdünnen mit Wasser stellt man sich eine circa 2 procentige Lösung von Formaldehyd dar.

In eine Stöpselflasche von etwa $\frac{1}{2}$ Liter Inhalt mit gut eingeschliffenem Glasstopfen bringt man 30 cc Normalnatronlauge und 5 cc der verdünnten Formaldehydlösung. Hierzu fügt man unter beständigem Umschütteln der Formaldehydlösung aus einer Bürette 40—70 cc einer $\frac{1}{5}$ Normal-Jodlösung, bis die Flüssigkeit lebhaft gelb erscheint. Man schliesst die Flasche, schüttelt noch circa eine Minute lang kräftig durch, säuert mit 40 cc Normalsäure an und titrirt nach einigem Stehen den Ueberschuss des Jods mit $\frac{1}{10}$ Normal-Thiosulfatlösung zurück, wobei man gegen Ende der Titration sich des Stärkekleisters bedient. 1 cc Normal-Jodlösung entspricht 0,015 g Formaldehyd, nach der Gleichung

1) Pharm. Weekblad 1897, No. 24; durch Pharm. Centralhalle [N. F.] **19**, 357.

2) American Journal of Pharm. 1898, S. 86; durch Pharm. Centralhalle [N. F.] **19**, 253.

3) Diese Zeitschrift **36**, 18.

Mit den angewandten Reagentien ist ein blinder Versuch auszuführen, und die etwa verbrauchte Jodmenge in Abzug zu bringen. Die Genauigkeit der angewandten Messgefäße ist bei der Bestimmung wegen der Anwendung der geringen Substanzmenge von grosser Bedeutung.

Für die bekannte Legler'sche Ammoniakmethode ¹⁾ empfiehlt Smith folgende Ausführung. In eine gut verschliessbare Stöpselflasche bringt man 2 g reines neutrales Ammoniumchlorid, löst dasselbe in 25 cc Wasser, fügt 2,5 g des zu untersuchenden Formaldehyds hinzu und lässt aus einer Bürette genau 25 cc Normallauge hinzufliessen. Man lässt die Flasche verschlossen circa $\frac{1}{2}$ Stunde lang stehen, fügt dann einen Tropfen Rosolsäurelösung hinzu und titrirt den Ueberschuss des Ammoniaks mit Normalsäure zurück. Auf diese Weise umgeht Smith die Darstellung und Titerstellung einer Normal-Ammoniaklösung.

Eine jetzt in der Technik vielfach angewendete Methode zur Bestimmung des Formaldehyds beruht auf der bekannten Umsetzung der Aldehyde mit Alkalilauge unter Bildung der entsprechenden Säure und des Alkohols von gleichem Kohlenstoffgehalt. Formaldehyd liefert hierbei Ameisensäure und Methylalkohol

Smith will gefunden haben, dass bei Anwesenheit von Methylalkohol und insbesondere von Aceton nach dieser Methode sehr unzuverlässige Resultate erhalten werden.

Für die Ausführung der Bestimmung gibt der Verein für chemische Industrie folgende Vorschrift.

In ein starkwandiges Glas mit engem Halse von etwa 250 cc Inhalt werden 50 cc Normal-Natronlauge gebracht und hierzu 5 g der zu untersuchenden Formaldehydlösung hinzugefügt. Man schliesst hierauf das Glas mit einem Gummistopfen, welcher mit Bindfaden noch fest überbunden wird. Alsdann setzt man das Glas in einen Wasserkasten, und zwar so, dass das ganze Gefäss bis zum Halse im Wasser steht, und erhitzt 7 Stunden lang bei einer Temperatur des Wassers von etwa 85—87° C. Man nimmt dann das Gefäss aus dem Wasserkasten heraus, lässt erkalten und titrirt mit Normalsäure, unter Zuhülfnahme von Phenolphthaleïn als Indicator, den Ueberschuss der Lauge zurück.

¹⁾ Vergl. diese Zeitschrift **23**, 80 und **31**, 348.

1 cc verbrauchter Normallauge entspricht also 0,06 g Formaldehyd. Es ist streng darauf zu achten, dass nur solche Analysen als richtig angesehen werden, bei welchen das Reaktionsgemisch farblos bleibt. Es empfiehlt sich daher, stets mehrere Analysen zu gleicher Zeit anzusetzen. Hat sich das Gemisch gelblich gefärbt, so sind Nebenreactionen eingetreten und man erhält zu niedrige Resultate¹⁾.

Blank und Finkenbeiner²⁾ führen die Bestimmung des Formaldehyds in der Weise aus, dass sie denselben mit Wasserstoff-superoxyd in alkalischer Lösung zu Ameisensäure oxydiren

3 g der Formaldehydlösung (von festem Formaldehyd 1 g) werden in 25 cc (bei stärkerer als 45 procentiger Lösung 30 cc) Doppelt-Natronlauge eingetragen. Man wendet einen hohen Erlenmeyer-Kolben an und lässt durch einen Trichter in circa 3 Minuten 50 cc der üblichen Wasserstoffsuperoxydlösung (circa 3 procentig) hinzufliessen. Nach einigen Minuten wird die unverbrauchte Natronlauge mit Doppelt-Normal-Säure zurücktitrirt. Als Indicator dient Lackmustinctur, welche frei von den rothvioletten Farbstoffen ist. Ist der Gehalt der Formaldehydlösung geringer als 30 ‰, so darf die Titration erst nach Verlauf von circa 10 Minuten ausgeführt werden. Jeder Cubikcentimeter der Doppeltnormallauge entspricht 0,06 g Formaldehyd³⁾.

Im Anschluss an die Bestimmung des Formaldehyds theile ich hier zwei uns vom Verein für chemische Industrie freundlichst übermittelte Analysenmethoden zur Bestimmung des Methylalkohols im Formaldehyd mit.

In ein gewogenes 100 cc Kölbchen werden 10 g Formaldehyd von höchstens 40 % Aldehydgehalt abgewogen und nach dem Auffüllen mit destillirtem Wasser zur Marke von dieser verdünnten Flüssigkeit 5 cc mit 100 cc einer Kaliumbichromatlösung, welche im Liter 29,52 g Kaliumbichromat und 32 g Schwefelsäure (concentrirt) enthält, im zugeschmolzenen Rohr 6 Stunden auf 140° erhitzt. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit

1) Bei der Berechnung der Analyse ist der etwa vorhandene Gehalt an freier Säure — durch directe Titration mit Normallauge nachweisbar — in Betracht zu ziehen. P. D.

2) Ber. der deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 1898, S. 2979.

3) Der etwaige Säuregehalt des Wasserstoffsuperoxyds, sowie des Formaldehyds muss bei der Berechnung in Betracht gezogen werden. P. D.

verdünnt man dieselbe auf 250 cc und titirt davon 25 cc unter Zusatz von Jodkalium und Salzsäure mit $\frac{1}{10}$ Normal-Thiosulfatlösung. Vor der Titration muss die Lösung mit Jodkalium und Salzsäure 5 Minuten lang geschüttelt werden.

Beispiel: 25 cc der verdünnten Kaliumbichromatlösung verbrauchten 15,3 cc $\frac{1}{10}$ Normal-Thiosulfat, welche 0,0752 g Kaliumbichromat entsprechen. Demnach enthält die ganze Lösung (250 cc) 0,752 g Kaliumbichromat. Angewandt wurden 100 cc Kaliumbichromatlösung, welche 2,952 g Kaliumbichromat enthalten, also waren zur Oxydation von Formaldehyd, Ameisensäure und eventuell vorhandenem Methylalkohol 2,2 g Kaliumbichromat verbraucht. Eine Analyse des Aldehyds hätte 40,3 % Formaldehyd und 0,1 % Ameisensäure ergeben, so wären in 5 cc, entsprechend 0,5 g Formaldehydlösung, 0,2015 g Formaldehyd und 0,0005 g Ameisensäure vorhanden.

Die 0,2015 g Formaldehyd brauchen zur vollständigen Oxydation 1,32 g $K_2Cr_2O_7$

Die 0,0005 g Ameisensäure brauchen zur vollständigen Oxydation 0,001 g <

Summa . 1,321 g <

Demnach sind für Methylalkohol $2,2 - 1,321 = 0,879$ g Kaliumbichromat verbraucht, entsprechend $0,0953$ g Methylalkohol $= 19,06$ % nach der Formel:

Eine andere Methode, den Methylalkohol zu bestimmen, beruht auf der bekannten Gleichung

Man wiegt 100 g Formol in einen widerstandsfähigen, nicht zu kleinen Rundkolben, fügt 700 g Doppel-Normalnatronlauge zu, setzt auf den Kolben einen guten Rückflusskühler, der mit Wasser, und darüber einen zweiten Schlangenkühler, der mit Eis gekühlt wird, und erhitzt 2 Stunden zum Sieden. Wendet man nicht grosse und kalte Kühlgefässe an, so hat man leicht wesentliche Verluste und bekommt zu niedrige Werthe für den Methylalkohol. Nachdem der Apparat wieder erkaltet ist, entfernt man den Rückflusskühler, und destillirt bei guter Kühlung 300—400 cc ab. Im Destillat wird der Methylalkoholgehalt durch genaue Bestimmung des specifischen Gewichts ermittelt, und daraus der Methylalkoholgehalt des angewandten Formols berechnet. Da sich der

vorhandene Aldehyd nach obiger Gleichung spaltet, hat man im Destillat erstens den daraus entstandenen Methylalkohol, zweitens den von vornherein vorhandenen Methylalkohol. Aus dem bekannten Gehalt an Formaldehyd berechnet man ersteren, zieht ihn vom Gesamtmethylalkohol ab und hat als Differenz den im analysirten Formol anwesenden freien Methylalkohol. Das specifische Gewicht des Destillates muss sehr genau pyknometrisch bestimmt werden, die vierte Decimale muss noch genau sein und die Berechnung an der Hand einer genauen Tabelle geschehen.

Es ist räthlich, eine möglichst reine Lauge anzuwenden. Die Resultate sind meist erträglich richtig, leider aber nicht absolut sicher, weil die Umsetzung manchmal nicht nur nach obiger Gleichung verläuft, sondern aus dem Formol andere Körper, Zucker etc. gebildet werden, was dazu führt, dass man den Gehalt an freiem Methylalkohol zu niedrig findet, zum Beispiel statt 20 % nur 18 %. Grösser dürfte der Fehler nie werden.

Zum qualitativen Nachweis des Formaldehyds in der Milch ist die Anwendung des Phloroglucins empfohlen worden. Man löst 0,1 g Phloroglucin in 100 cc Wasser. 1—2 cc dieser Lösung nebst einigen Tropfen Kali- oder Natronlauge (nicht Pottasche oder Soda) fügt man zu 8—10 cc der zu prüfenden Milch. Bei Anwesenheit von Formaldehyd entsteht eine Rothfärbung. Nach Jorissen¹⁾ tritt diese noch deutlich auf bei einer Verdünnung von 1:20000.

A. Vanino²⁾ hat nun die bemerkenswerthe Thatsache constatirt, dass nur verdünnte Formaldehydlösungen mit Phloroglucin eine Reaction liefern.

10—30procentige Lösungen zeigen keine oder nur eine äusserst schwache Reaction. 3procentige Lösungen liefern eine himbeerrothe Färbung. Die stärkste Färbung tritt bei geringeren Concentrationen als 0,5 % auf. Bei 0,00004 % Formaldehyd ist die Färbung noch gerade sichtbar; verdünntere Lösungen lassen keine deutliche Reaction erkennen.

¹⁾ Journ. de Pharm. et de Chim. 1897, S. 167; durch Pharm. Centralhalle [N. F.] **20**, 101.

²⁾ Pharm. Centralhalle [N. F.] **20**, 101.