als Pikrat ausgeschieden, gewaschen, in wenig Alkohol gelöst und dann mit Titanchlorür titriert. Verwendet man als Absorptionsflüssigkeit eine Pikrinsäurelösung von bekanntem Gehalt, so kann man auch das Filtrat samt den Waschwassern titrieren.

Zum Nachweis und zur Bestimmung von Äthyl- und Methylalkohol in Gemischen beider schlagen A. E. Leach und H. C. Lythgoe¹⁾ die Benutzung des Zeiss'schen Eintauchrefraktometers vor. Die grosse Differenz zwischen den Refraktionswerten beider Alkohole kommt hierbei sehr zu statten. Die eine der beigegebenen Tabellen zeigt an, welcher Gehalt (ausgedrückt in Gewichtsprozenten) an Methyl-, respektive Äthylalkohol bei 20° jedem Skalenteil des Refraktometers entspricht. Ein Gehalt von 1,34—43,93 % Methylalkohol entspricht den Skalenteilen 15 bis 39, bei höheren Konzentrationen sinkt dagegen die Brechungszahl, so dass einem Gehalt von 59,75—100 % die Skalenteile 38—2 entsprechen. Beim Äthylalkohol steigt der Prozentgehalt von 0,33—75 mit den Skalenteilen 15—101, dagegen zeigen die Skalenteile 91—100 gleichzeitig die Konzentrationen 100 bis abwärts 85,5 % an.

Aus einer zweiten Tabelle sind die Ablenkungen am Refraktometer abzulesen, die dem Gewichtsprozentgehalt an Methyl-, respektive Äthylalkohol bei 20° entsprechen. Man kann also aus dieser Tabelle sofort ersehen, ob eine vorliegende alkoholische Lösung, deren Prozentgehalt nach dem spezifischen Gewicht bestimmt ist, nur Methylalkohol oder nur Äthylalkohol oder ein Gemisch beider enthält. Ferner lässt sich auch mit Hilfe dieser Tabelle der Gehalt an beiden Alkoholen quantitativ feststellen. Dieses sei an einem Beispiel erläutert: Eine alkoholische Lösung, deren spezifisches Gewicht 0,9736 nach der Hefner'schen Tabelle einem Gesamt-Alkoholgehalt von 18,38 % entsprechen würde, zeigte einen Refraktationswert von 35,8. Nach Tabelle II entspricht einem Gehalt von 18,38 % eine Ablenkung von 47,2 Skalenteilen für Äthyl- und von 25,4 Skalenteilen für Methylalkohol. Die Differenz beider Werte ist 21,8. Der tatsächlich gefundene Refraktationswert war aber 35,8. Es gilt daher folgende Gleichung: $(47,2 - 35,8) : 21,8 = ? : 100$, das heisst in dem Gemisch beträgt der Gehalt an Methylalkohol 52,3 % der Gesamtalkohole.

Formaldehydbestimmung. Zur gasometrischen Bestimmung von Formaldehyd benutzten G. B. Frankforter und R. West²⁾ die

1) Journ. of the American chemical Society **27**, 964.

2) Journ. of the American chemical Society **27**, 714.

Tatsache, dass Formaldehyd mit Alkali bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd neben Kaliumformiat und Wasser reinen Wasserstoff liefert, nach der Gleichung:

Diese Umsetzung soll auch bei der von Blank und Finkenbeiner¹⁾ angegebenen Methode eintreten.

Das Volumen des entwickelten Wasserstoffs ist mithin ein Maß für die Menge des vorhandenen Formaldehyds. Gemessen wird der Wasserstoff am besten mit Hilfe des Apparates von Scheibler-Finkener, der ein graduiertes Messrohr von 300 *ccm* Fassungsvermögen besitzt. Das Entwicklungsgefäß ist so beschaffen, dass darin die zu untersuchende Formaldehydlösung zunächst von der Wasserstoffsuperoxyd- und Kalilösung getrennt bleibt. Man beschickt das Entwicklungsgefäß mit 0,5—1 *ccm* Formaldehydlösung, deren spezifisches Gewicht bekannt ist, und mit 10 *ccm* Wasserstoffsuperoxyd, sowie 20 *ccm* Normalkalilauge, verschliesst es und stellt das Wasser im Messrohr auf den Nullpunkt ein. Nachdem die Temperatur konstant geworden ist, lässt man das Gemisch von Peroxyd und Ätzkali nach und nach zu der Formaldehydlösung fließen. Es erfolgt eine lebhaft Wasserstoffentwicklung unter spontaner Erwärmung. Ist die Reaktion beendet und hat die Wasserstoffentwicklung aufgehört, so lässt man den Apparat stehen, bis er wieder Zimmertemperatur angenommen hat, und liest sodann das entwickelte Gasvolumen ab. Nach Korrektur für Temperatur und Barometerstand wird aus dem abgelesenen Volumen der vorhandene Formaldehyd berechnet.

Die Methode eignet sich besonders gut für die Bestimmung des Formaldehyds in Gegenwart von Ameisensäure.

Eine Studie über die Bestimmung des Formaldehyds veröffentlichten J. K. Haywood und B. H. Smith.²⁾ Sie haben die Ausführung der Wasserstoffsuperoxydmethode von Blank und Finkenbeiner³⁾ unter verschiedenen Bedingungen geprüft und gefunden, dass sie rasch zu genauen Resultaten führt, wenn man folgende Vorschrift einhält: Man bringt 50 *ccm* Normalnatronlauge in einen Erlenmeyerkolben von 500 *ccm* Inhalt und fügt 50 *ccm* reine, 3-prozentige Wasserstoffsuperoxydlösung hinzu. Sodann lässt man aus einer Pipette 3 *ccm* einer Formaldehydlösung zulaufen, deren spezifisches Gewicht vorher bestimmt

1) Vergl. diese Zeitschrift 39, 62 und 44, 16.

2) Journ. of the American chemical Society 27, 1183.

3) Vergl. diese Zeitschrift 39, 62 und 44, 16.

ist. Die Spitze der Pipette muss dabei fast die Oberfläche der Flüssigkeit berühren. Der Kolben wird nun mit einem Trichter bedeckt und 5 Minuten lang auf ein Dampfbad gestellt, während welcher Zeit man ab und zu umschüttelt. Hierauf spült man den Trichter ab, kühlt auf Zimmertemperatur und titriert den Überschuss an Natronlauge mit Normalsäure zurück, unter Verwendung von Lackmus als Indikator. Aus dem Verbrauch an Normalnatronlauge und dem spezifischen Gewicht der Formaldehydlösung wird sodann das Gewicht des vorhandenen Formaldehydes berechnet.

Für die Bestimmung von Formaldehyd neben Ameisensäuren Salzen haben Auerbach und Plüddemann¹⁾ ein Verfahren angegeben, zu dem sie im Verlauf einer eingehenden Untersuchung »über den Verlust an Formaldehyd bei der Desinfektion mit Autan«²⁾ gelangt sind. Dasselbe beruht auf der Oxydation des Formaldehyds zu Formiat und der nachherigen Bestimmung der Ameisensäure nach dem von den Verfassern angegebenen, titrimetrischen Verfahren mit Quecksilberchlorid und Jodkalium³⁾.

Zur Oxydation des Formaldehyds lässt sich die von Fresenius und Grünhut⁴⁾ studierte Wasserstoffsuperoxydmethode verwenden, welche jedoch für die Bestimmung der sehr verdünnten Lösungen entsprechend abgeändert wurde.

Nachdem die zu untersuchende Lösung unter Verwendung von Phenolphthaleinlösung genau neutralisiert ist, bewirkt man bei gewöhnlicher Temperatur durch 1 1/2 stündige Einwirkung von 3-prozentiger Hydroperoxydlösung bei Gegenwart von etwas 1/2- oder 1/10-Normalalkalilauge die Oxydation des Formaldehyds zu Formiat. Durch Rücktitration des nicht zum Binden von Ameisensäure verbrauchten Alkalis durch 1/10-Normalsäure lässt sich die Formaldehydmenge berechnen. Hierbei ist auch die Azidität des Hydroperoxyds zu berücksichtigen.

Nach beendeter Titration wird durch frisch gefälltes Quecksilbersuperoxyd nach Zusatz von 1 ccm 1/2-Normallauge der Überschuss an Wasserstoffsuperoxyd zerstört:

1) Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte **30**, 205; nach eingesandtem Separatabdruck.

2) Ebenda **30**, 195.

3) Siehe nachstehendes Referat.

4) Diese Zeitschrift **44**, 16.

Man filtriert nach viertelstündigem Stehen vom ausgeschiedenen Quecksilber und Quecksilberoxyd ab, wäscht gut aus und konzentriert, wenn nötig, durch Eindampfen auf dem Wasserbade auf das für die Ameisensäurebestimmung erforderliche Volumen.

Hat man auf diese Weise die Gesamtameisensäure ermittelt, so ergibt sich durch Subtraktion der dem Formaldehyd äquivalenten Ameisensäuremenge die ursprünglich vorhandene Ameisensäure.

Eine maßanalytische Bestimmung der Ameisensäure und ihrer Salze haben Friedrich Auerbach und Werner Plüddemann¹⁾ ausgearbeitet, und zwar gingen sie von folgenden Betrachtungen aus:

Bei der Titration von Quecksilberchlorid mit Kaliumjodid beginnt die Ausscheidung von Quecksilberjodid schon eher, als die zur Doppelsalzbildung erforderliche Menge von Quecksilberchloridlösung hinzugefügt ist. Geht man stets von derselben Menge Kaliumjodid aus, so ist die Abweichung von den stöchiometrischen Verhältnissen nur von dem Endvolumen der Lösung abhängig. Es kann daher empirisch eine Korrektionstabelle aufgestellt werden, welche die genaue Bestimmung von Quecksilberchlorid mittels Kaliumjodids erlaubt.

Theoretische Überlegungen und Rechnungen auf Grund der Annahme eines teilweisen Zerfalls von Kaliumquecksilberjodid führten zur Aufstellung einer Gleichung, welche die empirisch gefundenen Korrekturen mit befriedigender Annäherung bestätigt.

Die Reduktion von Quecksilberchlorid durch ameisen-saure Salze verläuft quantitativ in schwach essigsaurer Lösung, bei Gegenwart reichlicher Mengen von Natriumazetat, unter zweistündigem Erhitzen im siedenden Wasserbade.

Auf diesen Grundlagen konnte die Ameisensäurebestimmungsmethode von Partes und Ruyssen²⁾ zu einem genauen und bequemen Verfahren ausgearbeitet werden. Die Ausführung gestaltet sich, wie folgt:

Nachdem die zu untersuchende Lösung, falls sie sauer oder alkalisch reagiert, neutralisiert und erforderlichenfalls auf ein kleines Volumen eingedampft ist, bringt man sie unter Zusatz von mindestens 3 g Natriumazetat in ein langhalsiges 100 ccm-Kölbchen. Man fügt eine genau abgemessene Menge Quecksilberchloridlösung hinzu, und zwar so viel, als dem vermutlichen Ameisensäuregehalt, zuzüglich 20 bis

¹⁾ Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte 30, 178; nach eingesandtem Separatabdruck.

²⁾ Diese Zeitschrift 16, 250.