

dingungen ein blinder Versuch ausgeführt. Dieser dient gleichzeitig auch als Stellung der Normal-Ammoniaklösung. Nach dem Erkalten wird mit Schwefelsäure und Methylorange als Indikator titriert, bis eben Farbumschlag eintritt. Das bei der Reaktion entstehende Hexamethylen-tetramin ist nach Lösekann¹⁾ gegenüber Methylorange einbasisch; 1 cc Normal-Ammoniak entspricht 0,0601 g Formaldehyd, und die Differenz zwischen den verbrauchten Kubikzentimetern Ammoniak des blinden Versuchs und der Bestimmung entspricht dem in der angewandten Substanz enthaltenen Formaldehyd.

Die Methode gibt leicht zu niedrige Resultate; führt man in ein und derselben Probe mehrere Bestimmungen aus, so sind von den erhaltenen Werten die höheren als die richtigen anzunehmen.

Die titrimetrische Bestimmung des Formaldehyds und der Ameisensäure mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung haben Hermann Grassmann und Arthur Aufrecht²⁾ studiert. Es handelt sich hierbei hauptsächlich um die Bestimmung der Formiate, da die freie Säure sich bequem mit starken Basen unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator titrieren lässt. Die von Lieben³⁾ angegebene Methode, welche auf der Oxydation der Ameisensäure mit alkalischer Permanganatlösung beruht, liefert zwar bei einiger Übung befriedigende Resultate, doch ist der Endpunkt der Titration wegen des ausfallenden Mangansuperoxyds nur schwer zu erkennen.

Nach Vanino und Seitter⁴⁾ wird Formaldehyd in saurer Lösung in der Kälte glatt zu Kohlensäure oxydiert; doch erhält man, wie eine Nachprüfung ergab, nur dann richtige Werte, wenn man das Kaliumpermanganat nicht 10 Minuten, sondern mindestens eine Stunde lang wirken lässt.

Die Oxydation der Ameisensäure selbst verläuft in der Kälte sehr langsam, sogar in stark schwefelsaurer Lösung scheidet sich stets Mangansuperoxyd ab. In einer verschlossenen Flasche mischt man die Lösung der Ameisensäure mit überschüssiger $\frac{1}{10}$ -Normal-Kaliumpermanganatlösung, fügt Schwefelsäure hinzu und lässt im Dunkeln stehen. Nach einiger Zeit spült man in einen Kolben und titriert bei

1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **22**, 1565; diese Zeitschr. **31**, 348.

2) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **39**, 2455.

3) Monatsh. f. Chemie **14**, 746; diese Zeitschrift **33**, 471.

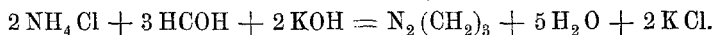
4) Diese Zeitschr. **40**, 587.

40° mit eingestellter Oxalsäurelösung bis zum Verschwinden der Rotfärbung und des ausgeschiedenen Superoxyds und hierauf mit Kaliumpermanganat bis zur schwachen Rotfärbung.

Wie die angestellten Versuche ergaben, braucht die Reaktion bis zum vollständigen Verlauf 6 Stunden. Bei längerem Stehen tritt in der stark schwefelsauren Lösung eine Selbstzersetzung des Kaliumpermanganats ein, und es werden leicht zu hohe Resultate erhalten. Es empfiehlt sich deshalb, auch für die Bestimmung der Ameisensäure eine Schwefelsäure zu verwenden, welche auf 1 Teil Schwefelsäure mindestens 5 Teile Wasser enthält.

Erwärmt man die Lösungen in Druckflaschen im siedenden Wasserbad, so ist die Oxydation der Ameisensäure schon etwa nach 4 Stunden beendet; doch erhält man auch hierbei um ungefähr 1 % zu hohe Werte, da die Zersetzung des Permanganats durch die Schwefelsäure bei höherer Temperatur in kürzerer Zeit eintritt.

Zur Wertbestimmung des Formaldehyds des Handels empfiehlt C. E. Male¹⁾ zwei Methoden. Die eine, von Romijn²⁾ vorgeschlagene, wird folgendermaßen ausgeführt: Man mischt 10 cc einer Lösung von 2 g Handels-Formaldehyd in 500 g Wasser mit 25 cc $\frac{1}{10}$ -Normal-Jodlösung, setzt Natronlauge hinzu bis zum Klarwerden der Mischung und fügt nach 10 Minuten Salzsäure im Überschuss zu, wodurch das nicht verbrauchte Jod in Freiheit gesetzt wird. Dieses titriert man mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Thiosulfatlösung zurück. 1 cc $\frac{1}{10}$ -Normal-Jodlösung entspricht 0,0015 g Formaldehyd. — Die zweite Methode ist die von H. Schiff³⁾, bei welcher der Formaldehyd mit Chlorammonium unter Bildung von Hexamethylentetramin umgesetzt wird. Zu diesem Zwecke löst man 10 cc Formaldehyd in Wasser, neutralisiert mit Normal-Natronlauge und verdünnt auf 100 cc. Von dieser Lösung gibt man 20 cc nebst 25 cc Normal-Natronlauge in einen Kolben von 200 cc Inhalt, in welchen man vorher 2 g in 20 cc Wasser gelöstes Chlorammonium gegeben hat. Nun lässt man den Kolben eine Stunde lang stehen und titriert sodann das überschüssige Alkali mit Normal-Schwefelsäure zurück. 1 cc verbrauchter Normal-Natronlauge entspricht 0,045 g Formaldehyd. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:



¹⁾ Pharmaceutical Journal [4] 20, 844; durch Chem. Zentralblatt 76, II, 273.

²⁾ Diese Zeitschr. 39, 60.

³⁾ Vergl. diese Zeitschrift 39, 61.