

hinzugefügt. Bezüglich der Ausführung der Bestimmung selbst verweisen wir auf das Original und bemerken noch, dass die Methode auch auf Oxime anwendbar ist.

Der Prozentgehalt an Hydroxylgruppen berechnet sich nach der Formel:

$$\frac{C \cdot 17,008 \cdot 100}{30,04 \cdot P} = 56,6178 \frac{C}{P},$$

wobei 17,008 = OH, 30,04 das Molekulargewicht des Äthans, C die gefundene Äthanmenge und P das Gewicht der angewandten Substanz bedeutet. Die Zahl der im Molekül vorhandenen Hydroxylgruppen ergibt sich aus der Formel:

$$\frac{C \cdot D}{P \cdot 30,04},$$

worin D das Molekulargewicht der angewandten Substanz ausdrückt.

Enthält die Substanz andere Gruppen als OH, zum Beispiel NH, NH₂, SH, oder auch Kristallwasser, so bedient man sich zur Berechnung des aktiven Wasserstoffs der Formel:

$$\frac{C \cdot 1,008 \cdot 100}{30,04 \cdot P} = 3,3555 \frac{C}{P}.$$

Über die quantitative Bestimmung von Diazoalkylen veröffentlichten E. K. Marshall jun. und S. F. Acree¹⁾ folgende Arbeit.

Das v. Pechmann'sche Verfahren²⁾, die Titration der ätherischen Diazomethanolösung mit Jodlösung, gibt in der Regel um 15—40 % zu niedrige Werte.

Genauere Resultate erhält man nach der von den Verfassern ausgearbeiteten Methode, welche eben so einfach ist wie die Titration mit Jod. Hierbei lässt man die zu untersuchende Diazolösung auf einen Überschuss einer ätherischen Säurelösung von bekanntem Gehalt einwirken. Als besonders geeignet hierzu erwies sich die p-Nitrobenzoesäure. Es entsteht hierbei der beständige, feste Methylester. Nach beendeter Umsetzung wird mit warmem Wasser verdünnt, und der Überschuss an unverbrauchter Säure mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Barytwasser zurückgemessen, wobei Phenolphthalein als Indikator dient.

Man kann jedoch auch den Ester als solchen zur Wägung bringen. Zur Trennung desselben von der unveränderten Säure verdampft man den als Lösungsmittel verwendeten Äther und bringt den verbleibenden

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **43**, 2323.

²⁾ Ebenda **27**, 1888.

Rückstand mit Hilfe von Chloroform und Wasser in einen Schütteltrichter.

Man setzt so viel verdünnte Natriumbikarbonatlösung hinzu, bis die Flüssigkeit alkalisch reagiert, und schüttelt viermal mit Chloroform aus. Letzteres verdunstet man unterhalb seines Siedepunktes in einer gewogenen Schale und wägt nach dem Trocknen den zurückbleibenden Ester.

Die erhaltenen Resultate sind auf 2—3% genau, was mit Rücksicht auf die grosse Zersetzlichkeit der Diazoalkyle als sehr befriedigend bezeichnet werden muss.

Analytische Methoden zur Bestimmung von Formaldehyd gibt J. E. Orloff¹⁾ an. Die jodometrische Methode beruht darauf, dass aus einer alkalischen Lösung von Kaliumquecksilberjodid eine dem vorhandenen Formaldehyd entsprechende Menge Quecksilber ausgeschieden und dieses jodometrisch gemessen wird. Zu diesem Zweck sammelt man das ausgeschiedene Quecksilber auf einem Asbestfilter, bringt es samt dem Filter in ein Becherglas und übergiesst es mit 10 *ccm* Natronlauge. Dann gibt man überschüssige $\frac{n}{10}$ -Jodlösung hinzu, säuert mit Essigsäure an und titriert mit $\frac{n}{10}$ -Thiosulfatlösung das überschüssige Jod zurück. 1 *ccm* $\frac{n}{10}$ -Jodlösung entspricht 0,01 g Quecksilber oder 0,0015 g Formaldehyd. Bei Gegenwart von Azeton ist diese Methode nicht zu verwenden. — Die gasvolumetrische Methode ist eine Differenzmethode, welche sich darauf gründet, dass in einer alkalischen Kaliumquecksilberjodidlösung bei Gegenwart von Formaldehyd und Hydrazinsulfat zunächst die Reduktion des Quecksilberjodids zu Quecksilber, wie oben angegeben, erfolgt, und erst, nachdem der Formaldehyd vollständig verbraucht ist, die Zersetzung des Quecksilberjodids durch das Hydrazin eintritt nach der Gleichung: $2 \text{HgJ}_2 + \text{N}_2\text{H}_4 + 4 \text{NaOH} = 2 \text{Hg} + \text{N}_2 + 4 \text{NaJ} + 4 \text{H}_2\text{O}$ ²⁾. Zur Ausführung gibt man in das Reaktionsrohr des Azotometers 10 *ccm* Kaliumquecksilberjodidlösung, 10 *ccm* Kalilauge und 0,5 g pulverisiertes Hydrazinsulfat, das sich in einem Kautschukhütchen oder Gläschen befindet. Man verbindet das Reaktionsrohr mit der Gasbürette, stellt das Wasserniveau auf 0 ein, entleert durch Schütteln das Hydrazinsulfat in die alkalische Quecksilberlösung und

¹⁾ Formaldehyd. Der bisherige Stand der wissenschaftlichen Erkenntnis und technischen Verwendung. 1909. S. 266; durch Zeitschrift f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genussmittel **21**, 710.

²⁾ Vergl. hierzu Rimini und Jona, diese Zeitschrift **52**, 238 (1913).