

1.	angewandt	ThO <sub>2</sub> = 0,0976 g;	gefunden	ThO <sub>2</sub> = 0,0975 g cerfrei
	„	CeO <sub>2</sub> = 0,0969 g;	„	CeO <sub>2</sub> = 0,0974 g
2.	„	ThO <sub>2</sub> = 0,0976 g;	„	ThO <sub>2</sub> = 0,0976 g cerfrei
	„	CeO <sub>2</sub> = 0,0969 g;	„	CeO <sub>2</sub> = 0,0965 g
3.	„	ThO <sub>2</sub> = 0,0976 g;	„	ThO <sub>2</sub> = 0,0974 g cerfrei
	„	CeO <sub>2</sub> = 0,0484 g;	„	CeO <sub>2</sub> = 0,04775 g.

Bei Anwesenheit von größeren Mengen von Cer-, Lanthan- und Didymsalzen ist es allerdings nicht zu verhindern, daß Spuren derselben durch den Thorniederschlag mitgerissen werden; indessen kann die Quantität dieser Erden durch Zusatz von Essigsäure sehr verringert werden, wobei aber immerhin die Löslichkeit des Thorniederschlags in verdünnter Essigsäure zu beachten ist. Bei gewöhnlicher Temperatur macht sich jedoch der lösende Einfluß der Essigsäure weniger geltend wie in der Wärme.

Die Niederschläge der Thorerde aus Gemischen mit Cero- und Lanthanerde in Gegenwart von Essigsäure waren stets rein weiß, während aus Gemischen mit Didymsalzen das geglühte Thor-dioxyd meist rötlich aussah.

Mittels einer einmaligen Fällung durch m-Nitrobenzoesäure ist also selbst in Gegenwart von Essigsäure eine vollständige Trennung des Thors von den gleichzeitig anwesenden Oxyden des Cers, Lanthans und Didyms nicht zu erzielen, denn es wurden aus einer Mischung von:

0,1775 g CeO<sub>2</sub>; 0,1103 g La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0,1624 g Di<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;  
0,0720 g ThO<sub>2</sub>

in 500 ccm Wasser bei Gegenwart von 10 ccm 2-n. Essigsäure

gefunden 0,0731 g ThO<sub>2</sub> cerhaltig:

in Gegenwart von 15 ccm 2-n. Essigsäure

gefunden 0,0722 g ThO<sub>2</sub> cerhaltig.

Wie ersichtlich nehmen mit der Anreicherung der Essigsäure die mitgefüllten Oxyde ab. Den Zusatz der Essigsäure jedoch noch über das angegebene Maß zu erhöhen, ist nicht ratsam. Durch eine wiederholte Fällung wird die Thorerde aber völlig rein erhalten.

Mit gutem Erfolge konnte dieses Verfahren zur Bestimmung des ThO<sub>2</sub> im Monazit angewandt werden.

Zu dieser Mitteilung sind wir veranlaßt worden durch ein kürzlich in dem Repertorium Nr. 27, 322 der Chem.-Ztg. Nr. 89 1904) enthaltenen Referat<sup>2)</sup>, das über die gleiche Methode berichtet.

Wir geben in der vorliegenden Mitteilung nur einen Auszug über den auf die Verwendung von m-Nitrobenzoesäure bezüglichen Teil einer Untersuchung wieder, die bereits im Jahre 1903 abgeschlossen war und behufs Lösung einer Preisaufgabe am 27. Mai 1903 abgeliefert werden mußte. Die weitere Fortsetzung kann wegen anderweitiger Inanspruchnahme des Einen von uns (A) erst im nächsten Sommersemester erfolgen.

Zur Wahrung der Priorität mußten wir uns jedoch zu dem vorzeitigen Bericht entschließen.

<sup>2)</sup> A. C. Neish, Chem. News 1904, 90, 197, 201.

## Zur Bestimmung des Methylalkohols im Formaldehyd.

Von R. GNEHM und F. KAUFLEK.

(Eingeg. 7. 12. 1904.)

Anläßlich der Beschreibung seiner Methode zur Bestimmung des Methylalkohols im Formaldehyd<sup>1)</sup> (Kondensation des Formaldehyds mit Natriumbisulfid, Destillation des Methylalkohols und Ermittlung des spezifischen Gewichts) berichtet Herr H. Bamberger auch über eine Nachprüfung unserer Methode<sup>2)</sup> (Kondensation mit sulfanilsaurem Natrium usw.) und gelangt hierbei zu dem Resultate, daß diese infolge Zersetzung des Sulfanilsäure-Kondensationsproduktes bei der Destillation um 3—4% zu niedere Zahlen liefere, während nach unseren früheren Arbeiten Ergebnisse erzielt wurden, die bloß ca. 0,5—0,6% vom wirklichen Gehalte abwichen.

Dieser Befund hat uns veranlaßt, nach der Ursache der Differenz zu suchen. Dabei hat sich folgendes herausgestellt.

Der für unsere Untersuchungen verwandte Formaldehyd war ein niedrigprozentiges Produkt (31%), der von Herrn H. Bamberger benutzte stellt Ware von höherem Gehalte dar<sup>3)</sup>.

Analysiert man den letzteren nach den von uns gemachten Angaben, so fallen die Resultate in der Tat (s. u. Kontrollanalysen) um 1,2—2% niedriger aus, als bei der Sulfitmethode. Differenzen von 3—4%, wie sie Herr Bamberger gefunden, konnten wir allerdings nicht konstatieren, was möglicherweise in kleineren Abweichungen bei der Ausführung (Temperatur und Dauer der Destillation) begründet sein mag.

Erhöht man die Sulfanilmenge von 90 g auf 110 g, so ergeben sich auch bei hochprozentigem Formaldehyd Zahlen, welche mit jenen nach der B'schen Methode erhaltenen innerhalb der von uns angegebenen Fehlergrenzen übereinstimmen.

### Beleganalysen.

1. Einfluß des Formaldehydgehalts auf die Dichte.

0,417% Formaldehyd (methylalkoholfrei) hat eine  $D_{15}^{15}$  von 1,00124. 0,1% Formaldehyd erhöht also die  $D_{15}^{15}$  um 0,00030.

Da 0,1% Methylalkohol die  $D_{15}^{15}$  um 0,00019 vermindert, und die Resultate wegen der Verdün-

<sup>1)</sup> Diese Z. 1904, 1246.

<sup>2)</sup> Diese Z. 1904, 673.

<sup>3)</sup> Für freundliche Überlassung einer Probe dieses Produktes sprechen wir den Herren Prof. Dr. Möhlau und Dr. H. Bamberger auch an dieser Stelle den besten Dank aus.

nung mit 2,5 multipliziert werden, ergibt sich, daß 0,1% Formaldehyd einen Fehler von 0,4% Methylalkohol verursacht.

2. Analyse eines Formaldehyds von Geigy.  
Gehalt an Formaldehyd 37,94%  $\text{CH}_3\text{OH}$ .

a) 20 ccm Formaldehyd mit 85 g sulf-		
anilsaurem Natrium $\text{D}_{15}^{15}$	0,993 74	8,55%
b) 20 ccm Formaldehyd mit 110 g sulf-		
anilsaurem Natrium $\text{D}_{15}^{15}$	0,993 35	9,1 %
c) Bisulfitmethode $\text{D}_{15}^{15}$	0,991 34	9,62%

Reduzierende Substanzen im Destillat (gerechnet als Formaldehyd)

a) 0,30    b) 0,12    c) 0,098

Fehler in % Methylalkohol

a) 1,2    b) 0,48    c) 0,32

3. Analyse eines Formaldehyds (vormals  
Merklin & Lösekann) 36,4%  $\text{CH}_3\text{OH}$ .

a) 20 ccm Formaldehyd 85 g sulfanil-		
saures Natrium $\text{D}_{15}^{15}$	0,991 75	11,95%
b) 20 ccm Formaldehyd 110 g sulfanil-		
saures Natrium $\text{D}_{15}^{15}$	0,990 64	13,08%
c) Bisulfitmethode	0,988 17	13,44%

Reduzierende Substanzen im Destillat (gerechnet als Formaldehyd)

a) 0,50    b) 0,14    c) 0,08

Fehler in % Methylalkohol

a) 1,98    b) 0,55    c) 0,26

Herr Bamberger nimmt im Destillat erhebliche Mengen von Formaldehyd an, die durch Spaltung des Kondensationsproduktes (aus sulfanilsaurem Natrium und Formaldehyd) hervorgerufen würden, und deren Auftreten die Fehlerquelle unserer Methode bildeten, während nach unseren Versuchen die reduzierenden Substanzen, welche ins Destillat übergehen, zum mindesten der Hauptsache nach anderer Art zu sein scheinen. Dafür spricht unter anderem auch folgendes.

Setzt man nach dem Abdestillieren des Methylalkohols zum Kolbenrückstand wieder Wasser und destilliert neuerdings, so zeigen sich in der übergehenden Flüssigkeit zwar reduzierende Substanzen, die aber nach dem spezifischen Gewicht nicht Formaldehyd sein können. Setzt man die Destillation unter Erneuerung des verdampften Wassers fort, so gelangt man schließlich zu einem Punkt, wo die Menge der reduzierenden Substanz auf ca. den achten Teil des ursprünglichen Wertes sinkt, wie nachstehende Ergebnisse zeigen.

20 ccm Formaldehyd wurden mit 110 g sulfanilsaurem Natrium kondensiert, 40 ccm abdestilliert, 50 ccm destilliertes Wasser hinzugefügt, 50 ccm abdestilliert.

10 ccm des Destillates verbrauchten 6,18 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung; würde dies nur von einem Gehalte an Formaldehyd herrühren, so würde die Lösung 0,093% enthalten und demgemäß eine Dichte von 1,00028 haben. Gefundene Dichte 1,00006.

Bei weiterem Zusatz von Wasser und Destillation wurde ein Destillat erhalten, welches die gleichen Zahlen ergab: nunmehr wurden 100 ccm Wasser hinzugefügt, abdestilliert, von den bei den darauffolgenden Destillationen erhaltenen Flüssig-

keiten verbrauchten je 10 ccm nur mehr 0,68 bis 0,8 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung, so daß nur Spuren reduzierender Substanzen darin vorhanden waren.

Diese Tatsache läßt sich nicht ohne weiteres mit der Annahme einer Spaltung, die doch wohl — solange noch Kondensationsprodukt vorhanden — ihren Fortgang nehmen sollte, in Einklang bringen.

Wahrscheinlicher scheint uns, daß diese Erscheinung in der Anwesenheit schwerer flüchtiger Bestandteile von eigentümlichem Geruch begründet ist.

Daß im technischen Formaldehyd auch noch andere Substanzen als  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  und  $\text{HCOOH}$  vorkommen, ergibt sich auch aus der Betrachtung der Zahlen, die nach der Methode von Stritar<sup>4)</sup> — Bindung des Formaldehyds an Ammoniak, Destillation und Überführung des Methylalkohols in Jodmethyl, resp. AgJ — erhalten wurden.

Formaldehyd (von Geigy).

0,25 ccm gaben 0,2060 g AgJ = 11,25%  $\text{CH}_3\text{OH}$ .

Formaldehyd (von Merklin & Lösekann).

0,25 ccm gaben 0,2580 g AgJ = 14,07%  $\text{CH}_3\text{OH}$ .

Somit im ersten Falle um 1,6%, im zweiten um 0,6% mehr als nach der Bamberger'schen Methode. (Vielleicht von geringen Mengen an Methyläther herrührend?)

Zusammenfassung der Resultate.

1. Die Sulfanilsäuremethode gibt brauchbare Resultate, falls man bei hochprozentigen Formaldehydsorten anstatt 90 g 110 g sulfanilsaures Natrium in 40 ccm Wasser gelöst anwendet.

2. Der käufliche Formaldehyd enthält ungesättigte Verbindungen unbekannter Natur, deren Anwesenheit eine ganz genaue Übereinstimmung der nach verschiedenen Untersuchungsmethoden erhaltenen Resultate nicht erwarten läßt. Es scheint, daß bei der Bisulfitmethode ein größerer Teil dieser Verbindungen ebenfalls kondensiert wird, woraus sich die höheren Werte dieser Methode erklären.

3. Obgleich keineswegs entschieden ist, welche der vorgeschlagenen Methoden die genauesten Werte gibt, halten wir dafür, daß die Bamberger'sche Bisulfitmethode ihrer Billigkeit und bequemen Ausführbarkeit wegen den Vorzug verdient.

Zürich, Dezember 1904.

Technisch-chemisches Laboratorium des Eidgen. Polytechnikums.

## Über den Einfluß der Luftfeuchtigkeit auf die Sauerstoffabsorption der Öle. III<sup>1)</sup>.

VON DR. WALTER LIPPERT.

(Eingeg. d. 29. 11. 1904.)

Bei den bisherigen Versuchen wurden nur die Firnisse, d. h. Öle mit ihren Sauerstoffüberträgern beobachtet. Es blieb demnach die Frage offen, wie sich die Öle allein ohne Hilfe eines Sauerstoffüberträgers den Einflüssen der Luft-

<sup>4)</sup> Z. f. analyt. Chem. 1894, 43, 401.

<sup>1)</sup> Diese Z. 1900, 133 und 1903, 365.