

Durch Zusatz von starker Mineralsäure, z. B. Salzsäure, tritt der Farbumschlag, und zwar zuerst von Rot in Grün, dann in Blau ein. Verdünnt man die so erhaltene Lösung mit Wasser, so kehrt die ursprüngliche rote Farbe wieder. Auch hier also wie bei der bereits beschriebenen Sulfonsäure von Fluorocyclen hat man es mit der Beeinträchtigung, bzw. mit dem Hervortreten der Dissoziationserscheinungen zu tun.

0.1224, 0.1027 g Sbst. (bei 150° getr.): 0.1007, 0.0842 g BaSO₄. — 0.1700, 0.1284 g Sbst.: 0.0570, 0.0426 g AgBr.

C₄₈H₁₆Br₂(SO₃H)₄(OH)₂. Ber. S 11.55, Br 14.40. Gef. S 11.30, 11.26, Br 14.27, 14.12.

Das Bariumsalz, erhalten durch Neutralisieren des Sulfurierungsgemisches mit Bariumcarbonat, stellt ein mikrokrystallinisches, grünlich schwarzes Pulver dar. Es löst sich schwer in heißem Wasser. Die Lösungen sind dichroitisch: im durchgehenden Lichte röt, im auffallenden blau.

0.1431, 0.1984 g Sbst. (bei 150° getr.): 0.0486, 0.0676 g BaSO₄. — 0.1750, 0.1518 g Sbst.: 0.1156, 0.1006 g BaSO₄ (nach Carius).

C₄₈H₁₆Br₂(OH)₂(SO₃)₄Ba₂. Ber. Ba 19.89, S 9.29. Gef. Ba 19.98, 20.05, S 9.07, 9.10.

Beide hier zuletzt beschriebenen Sulfonsäuren zeichnen sich durch einige Affinität gegen tierische Fasern in Gegenwart einer Säure aus. Sie färben z. B. Wolle in saurem Bade mit brauner bzw. braunroter Farbe.

Krakau, II. Chem. Institut der Universität, im Januar 1925.

142. E. Schulek: Über die Bestimmung des Formaldehyds.

[Aus d. I. Chem. Institut d. Königl. Ungar. Pázmány-Péter-Universität zu Budapest.]
(Eingegangen am 11. November 1924.)

Zur Bestimmung des Formaldehyds sind zwei Verfahren von G. Romijn¹⁾ in Vorschlag gebracht worden. Das jodometrische Verfahren ist allgemein verbreitet, in manchen Fällen aber (z. B. in Gegenwart von Aceton, Äthylalkohol usw.) ist es nicht anwendbar. Das Romijnsche argentometrische Verfahren beruht auf der Tatsache, daß das Kaliumcyanid in alkalischer Lösung leicht mit dem Formaldehyd reagiert. Die in bekanntem Überschuße verwendete Kaliumcyanid-Lösung kann zurückgemessen werden. Bei dieser Kaliumcyanid-Formaldehyd-Reaktion entsteht nach Romijns Angaben höchstwahrscheinlich die Kaliumverbindung des Glykolsäurenitrils, die aber bei den angegebenen Verhältnissen das Silbernitrat leicht reduziert. Der Überschuß an Kaliumcyanid kann also nur auf die Weise bestimmt werden, das Reaktions-Gemisch, mit Salpetersäure stark angesäuert, mit bekannter Menge 0.1-n-Silbernitrat-Lösung versetzt wird, worauf der Silbernitrat-Überschuß nach Volhard gemessen wird. Das Verfahren ist zwar umständlich, doch liefert es auch in Gegenwart von Acetaldehyd, Aceton, Benzaldehyd brauchbare Ergebnisse.

L. Kohn²⁾ beschäftigte sich auch mit der oben erwähnten Reaktion, konnte aber die Bildung der Kalium-Verbindung des Glykolsäurenitrils nicht feststellen. Diese Verbindung soll nach ihm nur ein Zwischenprodukt sein, welches in Ammoniak und glykolsaures Kalium zerfällt; das Ammoniak reagiert wiederum weiter mit dem Formaldehyd. Eigene Versuche zeigten, daß bei der Verwendung verdünnter Lösungen, worin das Kaliumcyanid im Überschuße vorhanden war, die Romijnsche Verbindung entsteht, die nur langsam hydrolysiert.

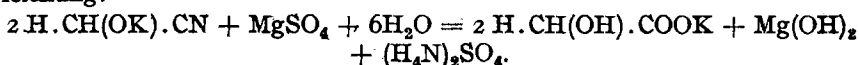
¹⁾ Fr. 36, 18 [1897].

²⁾ M. 20, 903 [1899].

Im Folgenden werden zwei Verfahren angegeben, mittels deren die Bestimmung des Formaldehyds auf dem Grunde der Romijnschen Reaktion leicht ausführbar ist.

I. Argentometrische Formaldehyd-Bestimmung.

Wie Versuche zeigten, kann die Hydrolyse der Kalium-Verbindung des Glykolsäurenitrils durch Zugabe von Magnesiumsulfat beschleunigt werden. Gießt man in eine viel Magnesiumsulfat enthaltende 0.1-n-Kaliumcyanid-Lösung eine verd. Formaldehyd-Lösung so, daß das Kaliumcyanid im Überschusse bleibt, so entsteht bald ein aus Magnesiumhydroxyd bestehender, flockiger Niederschlag. Die Reaktion verläuft wahrscheinlich nach der Gleichung:



Löst man nun den entstandenen Niederschlag mittels Ammoniumchlorids auf, so kann der Überschuß an Kaliumcyanid nach dem Verfahren von Drehschmidt-Denigès mit Silbernitrat-Lösung bestimmt werden. Versuche zeigten nämlich, daß die Reduktion des Silbernitrates durch das glykolsaure Kalium bei den gegebenen Verhältnissen nur langsam stattfindet.

Auf Grund dieser Erfahrungen gestaltet sich die argentometrische Bestimmung des Formaldehyds wie folgt: In einem Titrier-Kolben von 150 ccm Inhalt gibt man 50 ccm 0.1-n. Kaliumcyanid-Lösung (6.512 g KCN in 1000 ccm) und etwa 5 ccm 30-proz. Magnesiumsulfat-Lösung. Nun läßt man 5–10 ccm der zu bestimmenden Formaldehyd-Lösung, welche zweckmäßig 0.01–0.05 g Formaldehyd-Gas enthält, unter ständigem Umrühren zufließen. Nach 1–2 Min. wird der flockige Niederschlag mittels etwa 1 g reinsten Ammoniumchlorids aufgelöst, ein Körnchen Kaliumjodid und 2–3 Tropfen (nicht mehr!) 10-proz. Ammoniak-Flüssigkeit der Lösung zugegeben. Der Überschuß an Kaliumcyanid wird nun mit 0.05-n-Silbernitrat-Lösung rasch titriert, bis eine nicht verschwindende, 1–2 Min. bestehende starke Trübung entstanden ist. (1 ccm 0.1-n-Kaliumcyanid-Lösung = 0.003002 g Formaldehyd.)

Angewandte Formaldehyd- Lösung	Verbraucht wurden		Gefunden		Gefunden % Formaldehyd (jodometrisch nach Romijn)	
	0.05-n. AgNO ₃	0.1-n. KCN	% Formaldehyd einzeln	im Mittel		
g	35.69	14.31	21.48			
	35.67	14.33	21.51			
	0.2	35.70	14.30	21.46	21.48	21.43
		35.68	14.32	21.49		
		35.69	14.31	21.48		
0.2	35.71	14.29	21.45			
	24.21	25.79	38.71			
	24.22	25.78	38.70	38.72	38.82	
	24.18	25.82	38.76			
	12.07	12.93 ^{*)}	38.82			
0.1	12.10	12.90	38.73	38.78	38.82	
	12.08	12.92	38.79			

Es wurden auch Versuche mit Formaldehyd-Lösung, jedoch mit einer Zugabe von wechselnder Menge Acetaldehyd, Aceton und Äthylalkohol ausgeführt.

^{*)} Bei den Versuchen wurden nur je 25 ccm 0.1-n-KCN-Lösung verwendet.

Angewandte Formaldehyd- Lösung	Der Formalde- hyd-Lösung wurden zugegeben	Verbraucht wurden		Gefunden		Gefunden % Form- aldehyd (jodo- metrisch nach R o m i j n)
		0.05-n. AgNO ₃	0.1-n. KCN	% Formaldehyd		
g	g	ccm	ccm	einzel	im Mittel	
0.2	50 % Acetaldehyd	34.12	15.88	23.83	23.81	
		34.15	15.85	23.79		
0.2	25 % „	34.90	15.10	22.66	22.76	
		34.77	15.23	22.86		
0.2	10 % „	35.40	14.60	21.91	22.05	21.43
		35.22	14.78	22.18		
0.2	5 % „	35.62	14.38	21.58	21.58	
		35.63	14.37	21.57		
0.2	1 % „	35.77	14.23	21.36	21.40	
		35.72	14.28	21.43		
0.2	50 % Aceton	35.58	14.42	21.64	21.65	
		35.56	14.44	21.66		
0.2	25 % „	35.57	14.43	21.66	21.65	21.43
		35.59	14.41	21.63		
0.2	10 % „	35.57	14.43	21.66	21.62	
		35.63	14.37	21.57		
0.2	5 % „	35.63	14.37	21.57	21.53	
		35.69	14.31	21.48		
0.2	1 % „	35.69	14.31	21.48	21.48	
		35.69	14.31	21.48		
0.2	50 % Äthylalkohol	24.20	25.80	38.73	38.78	38.82
		24.15	25.85	38.80		
		24.15	25.85	38.80		

Wie aus den obigen Ergebnissen ersichtlich, ist der Formaldehyd-Gehalt auch bei Anwesenheit von 10% Acetaldehyd, 50% Aceton, 50% Äthylalkohol noch mit ausreichender Genauigkeit zu bestimmen.

II. Jodometrische Formaldehyd-Bestimmung.

Die Bestimmung ganz kleiner Mengen Formaldehyds auf die oben geschilderte Weise stößt auf Schwierigkeiten. Es wurde daher versucht, den Überschuß an Kaliumcyanid auf jodometrischem Wege zu ermitteln. Zu diesem Zwecke wurde das Verfahren des Verfassers¹⁾ als besonders geeignet gefunden. Dieses Verfahren ermöglicht nämlich die Bestimmung des Kaliumcyanids in saurer Lösung auch in Gegenwart reduzierender Stoffe. — Die Reaktion zwischen Kaliumcyanid und Formaldehyd läuft auch in verdünnten Lösungen (0.01-n.) in 1–2 Min. äußerst glatt ab, so daß es noch möglich war, 0.10 mg Formaldehyd mit dem Verfahren zu bestimmen. Eine Anwendung von MgSO₄-Lösung bei dem Verfahren erwies sich als überflüssig. Es soll noch bemerkt werden, daß die Kaliumcyanid-Formaldehyd-Reaktion durch Zugabe von Säure unterbrochen werden kann.

Die Bestimmung mit dem Verfahren wird ausgeführt wie folgt: In eine Glasstöpselflasche von 100–150 ccm Inhalt gibt man 25 ccm 0.1-n-Kaliumcyanid-Lösung. (Bei der Bestimmung von 0.1–1.0 mg Formaldehyd wird nur 10 ccm 0.01-n. Kaliumcyanid-Lösung verwendet.) Nun läßt man unter ständigem Umrühren 5–10 ccm der zu bestimmenden Formaldehyd-Lösung,

welche zweckmäßig 0.1—40 mg Formaldehyd-Gas enthält, zufließen. Nach 2—3 Min. wird die Flüssigkeit mit konz. Salzsäure stark angesäuert, dann aus einer Tropfflasche mit so vielem Bromwasser versetzt, bis die Lösung eine ständige gelbe Färbung angenommen hat. Der Überschuß an Brom wird mit 1—2 ccm 5-proz. Phenol-Lösung gebunden. Nun streut man in die farblose, klare Flüssigkeit 0.3 g Kaliumjodid. Das ausgeschiedene Jod wird nach $\frac{1}{2}$ Stde. mit 0.1-n. bzw. 0.01-n. Natriumthiosulfat-Lösung titriert (Anzeiger: Stärkelösung⁴⁾). Es soll bemerkt werden, daß die Kaliumcyanid-Lösung jodometrisch eingestellt werden muß (1 ccm 0.1-n. KCN-Lösung = 0.003002 g Formaldehyd⁵⁾).

Es wurde zuerst festgestellt, inwieweit die Anwesenheit von Acetaldehyd, Aceton, Methylalkohol, Natriumformiat, Äthylalkohol, Glykose und Lactose die jodometrische Cyanid-Bestimmung beeinflusst. Wie die Versuche zeigten, war der Thiosulfat-Verbrauch derselbe, als je 1 ccm Acetaldehyd, Aceton, Methylalkohol, 0.5 g Natriumformiat, 1 ccm Äthylalkohol, 0.5 g Glykose und 0.5 g Lactose den einzelnen Proben nach dem Ansäuern zugefügt wurde. Bei Anwesenheit von Acetaldehyd, Aceton, Methylalkohol mußte sehr langsam titriert werden.

Hier sind die Versuchsergebnisse zusammengestellt, welche teils mit reinem, teils mit Acetaldehyd, Aceton usw. versetztem Formaldehyd erhalten wurden:

Angewandte Formaldehyd- Lösung	Der Formalde- hyd-Lösung wurden zugegeben	Verbraucht wurden		Gefunden		Gef. % Form- aldehyd (jodo- metrisch nach Romijn)
		0.1-n. Na ₂ S ₂ O ₃	0.1-n. KCN	% Formaldehyd	im Mittel	
g	%	ccm	ccm	einzeln		ohne Zugabe
0.1	40 % Acetaldehyd	22.40	13.80	41.43	41.22	38.82
		22.68	13.66	41.01		
		22.54	13.73	41.22		
0.1	5 % „	23.80	13.10	39.33	39.31	38.82
		23.84	13.08	39.27		
		23.80	13.10	39.33		
0.1	1 % „	24.20	12.90	38.73	38.76	38.82
		24.16	12.92	38.79		
		24.18	12.91	38.76		
0.1	50 % Aceton	24.08	12.96	38.91	39.00	38.82
		24.04	12.98	38.97		
		23.94	13.03	39.12		
0.1	50 % Methylakohol u. 5 % NaOOC.H	24.18	12.91	38.76	38.77	38.82
		24.16	12.92	38.79		
		24.26	12.87	38.64		
0.1	50 % Äthylakohol	24.26	12.87	38.64	38.62	38.82
		24.30	12.85	38.58		
		24.32	12.84	38.55		
0.1	je 1 % Glykose und Lactose	24.48	12.76	38.31	38.47	38.82
		24.32	12.84	38.55		
		24.34	12.83	38.52		
0.1	—	24.34	12.83	38.52	38.54	38.82
		24.30	12.85	38.58		

⁴⁾ Fr. 62, 338 [1923].

⁵⁾ Die zur Bindung des Formaldehyds verbrauchte Anzahl ccm 0.1-n. KCN-Lösung erhält man, indem man die Hälfte der verbrauchten ccm 0.1-n. Na₂S₂O₃-Lösung von der Anzahl ccm der angewandten 0.1-n. KCN-Lösung subtrahiert.

Wie ersichtlich, kann der Formaldehyd mit dem Verfahren auch in Gegenwart von 5% Acetaldehyd, 50% Aceton, Äthylalkohol und Methylalkohol, sowie auch in Gegenwart von 1% Glykose und Lactose noch mit ausreichender Genauigkeit bestimmt werden. Die Werte von Formaldehyd ohne Zusätze fallen im Vergleiche mit dem jodometrischen Verfahren von G. Romijn etwas zu niedrig aus. Das ist meiner Meinung nach der Verunreinigung des verwendeten Formaldehyds zuzuschreiben, die das Romijnsche Verfahren nachteilig beeinflusst.

Die Versuche mit geringen Mengen Formaldehyd haben zu folgenden Zahlen geführt:

Angewandtes Formaldehyd-Gas	Der Formaldehyd-Lösung wurden zugegeben	Verbraucht wurden		Gefunden	
		0.01-n. Na ₂ S ₂ O ₈	0.01-n. KCN	Formaldehyd-Gas einzeln	im Mittel
mg	mg	ccm	ccm		
0.96	—	13.78 13.82	3.11 3.09	0.93 0.93	0.93
0.96	0.2 mg Acetaldehyd	13.62 13.54	3.19 3.23	0.96 0.97	0.97
0.96	1.6 mg Aceton	13.74 13.68	3.13 3.16	0.94 0.95	0.95
0.96	1.6 mg Methylalkohol	13.64 13.64	3.18 3.18	0.95 0.95	0.95
0.96	100 mg Äthylalkohol	13.80 13.78	3.10 3.11	0.93 0.93	0.93
0.96	je 12.5 mg Glykose u. Lactose	13.70 13.72	3.15 3.14	0.95 0.94	0.95
0.096	—	19.40 19.36	0.30 0.32	0.090 0.096	0.093
0.096	100 mg Äthylalkohol	19.30 19.30	0.35 0.35	0.105 0.105	0.105
0.096	je 12.5 mg Glykose u. Lactose	19.18 19.28	0.41 0.36	0.123 0.108	0.116

Die geschilderten Verfahren haben den Vorteil, daß Formaldehyd auch in geringen Mengen neben relativ großen Mengen störender Substanzen, wobei die anderen Verfahren schon versagen, noch mit ausreichender Genauigkeit bestimmbar ist.