

OXIMATIONS-SCHNELLBESTIMMUNG VON FORMALDEHYD

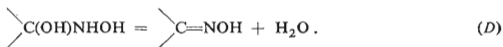
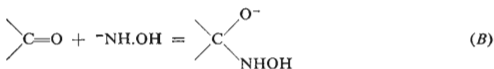
J. VULTERIN

*Institut für analytische Chemie,
Technische Hochschule für Chemie, Prag 6*

Eingegangen am 5. März 1970

Die Methoden zur maßanalytischen Formaldehydbestimmung beruhen zum Großteil auf Reduktions-, Additions- und Kondensationsreaktionen dieser Substanz¹⁻⁷. Zu den verbreitetsten Methoden gehört die Oximationsmethode⁷, bei der man gewöhnlich Hydroxylammoniumchlorid im Überschuß in alkoholischer Lösung auf das Formaldehyd in Gegenwart von Pyridin einwirken läßt. Das Pyridin bindet den freigewordenen Chlorwasserstoff, der entweder visuell oder besser mit potentiometrischer Indikation^{7,9} alkalimetrisch titriert wird. Die direkte Oximationstitrations des Formaldehyds kann mit polarometrischer Indikation durchgeführt werden¹⁰.

Der Mechanismus der Oximbildung wurde bereits eingehend untersucht^{11,12}. Die Reaktion verläuft am schnellsten im alkalischen Medium. Im sauren Medium verläuft sie langsamer, am besten beim pH-Wert von ungefähr 4,5. In starksauren Lösungen oder in der Umgebung des pH-Wertes 7 wird ein wesentliches Absinken der Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet. Im alkalischen Medium verläuft die Oximation der Carbonylgruppe auf Grund folgender Reaktionsstufen:



Die Oximationsgeschwindigkeit wird von der Geschwindigkeit der Addition des Hydroxylaminanions zur Carbonylgruppe¹¹ bestimmt, da diese Reaktionsstufe die langsamste ist.

In der vorliegenden Arbeit ist das Problem der direkten potentiometrischen Formaldehydbestimmung mit einer Hydroxylammoniumchlorid- oder -sulfatmaßlösung im alkalischen Medium gelöst. Zur Verfolgung des Oximationsverlaufs diente eine Glanzplatinindikatorelektrode.

EXPERIMENTELLER TEIL

Reagentien und Apparatur

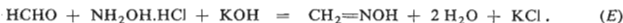
Die $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ -, $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ - und Formaldehydlösungen wurden auf übliche Weise aus analysenreinen Substanzen hergestellt. Der Wert der Hydroxylammoniumsalzlösung wurde durch Titration mit Kaliumhexacyanoferrat(III) im alkalischen Medium¹³ und durch Titration einer Fehlingschen Lösung¹⁴ bestimmt. Der Titer der Formaldehydlösungen wurde jodometrisch¹

oder bromatometrisch¹⁵ ermittelt. Alle übrigen Chemikalien waren durchwegs Substanzen von höchster Reinheit.

Die potentiometrischen Titrationsen wurden mit dem Azidimeter AK (Druopta, Prag) und dem Multiscop V (Laboratorní přístroje, Prag) durchgeführt. Als Elektroden dienten eine Platinindikator- und eine gesättigte Kalomelvergleichselektrode. Das Volumen der zu titrierenden Lösung betrug 60 bis 70 ml.

ERGEBNISSE

Die Reaktion des Formaldehyds mit Hydroxylammoniumchlorid verläuft im alkalischen Medium nach der Gleichung



Analog verläuft die Reaktion mit Hydroxylammoniumsulfat.

Wie bei der bei Raumtemperatur durchgeführten Untersuchung der Beständigkeit der 0,1M wäßrigen Formaldehydlösung festgestellt wurde, muß 4 Stunden nach der Herstellung der Lösung mit einer Titeränderung gerechnet werden (Titersenkung um 0,2%). Nach der zwanzigsten Stunde betrug die Titersenkung 0,32%, nach der fünfundvierzigsten 1,09%. Die Beständigkeit der Hydroxylammoniumchlorid- und -sulfatmaßlösungen wurde auch in einer anderen Arbeit untersucht¹⁶. Die Hydroxylammoniumsulfatlösung ist nach Gleichgewichtseinstellung (etwa in 3 Wochen) beständiger als die Hydroxylammoniumchloridlösung.

Wie bei der Formaldehydtitration mit Hydroxylammoniumsulfat festgestellt wurde, verläuft die Reaktion in einer 0,1 bis 6M Kaliumhydroxidlösung quantitativ. Die optimale Kaliumhydroxidkonzentration beläuft sich auf 0,2 bis 0,6M. In diesem Bereich erfolgt die Potentialeinstellung augenblicklich und der Potentialsprung beim Titrationsende ist ausgeprägt und scharf. Der Richtungskoeffizient in Äquivalenzpunkt hat einen Wert von 3.500 und das Umschlagspotential liegt in der Umgebung von -0,200 V gegen eine gesättigte Kalomelektrode.

Die Cannizzarische Reaktion verläuft während der Formaldehydtitration auch in starkalkalischen Lösungen in keinem merklichen Maß.

Formaldehyd wurde auch mit Hydroxylammoniumchloridmaßlösung titriert. Der Titrationsverlauf ist der gleiche, die Potentialeinstellung in der Nähe des Äquivalenzpunktes erfolgt etwas schneller.

Wie aus den bereits gewonnenen Werten hervorgeht, sind die Ergebnisse der direkten mit Hydroxylammoniumsulfat oder -chlorid durchgeführten Formaldehydtitration auch bei 120 mg zu titrierender Substanz sehr gut. Bei der Titration von 1M Formaldehydlösungen betrug die Standardabweichung des Mittelwertes aus zehn Bestimmungen $\pm 0,22\%$ für die Titration mit Hydroxylammoniumsulfat und $\pm 0,12\%$ für die Titration mit Hydroxylammoniumchlorid.

Kleine Formaldehydmengen wurden mit zehn- bis hundertfach verdünnten Reagensmaßlösungen bestimmt. Bei der Titration von 0,2 bis 1 mg Formaldehyd betrug die Standardabweichung des Mittelwertes aus sechs Bestimmungen $\pm 0,08\%$. Durch Titration mit 0,001M Hydroxylammoniumsulfatlösung wurde Formaldehyd bei einer Minimalmenge von 40 μg mit einem Fehler von 1,19 Rel.% bestimmt. Die Potentialeinstellung erfolgt in diesem Fall langsamer, besonders in der Umgebung des Äquivalenzpunktes. Mit Rücksicht auf den geringfügigen Potentialsprung muß der Äquivalenzpunkt aus der Differentialtitrationskurve ermittelt werden. Bei der Bestimmung von 0,12 mg Formaldehyd ist der Potentialsprung genügend ausgeprägt, so daß der Äquivalenzpunkt nicht mehr aus dem Diagramm abgelesen werden muß.

Die Formaldehydbestimmung wurde auch in Gegenwart verschiedener Methanol-, Äthanol-, Ameisensäure-, Essigsäure- und Aceton- sowie Sulfat- und Chloridmengen durchgeführt.

Bei den einzelnen Bestimmungen wurde die bei der Bestimmung des Formaldehyds allein festgestellte optimale Kaliumhydroxidkonzentration eingehalten.

Wie bei der Titration in Gegenwart eines hundertfachen Methanol- oder Äthanolüberschusses festgestellt wurde, sind die Form der Titrationskurve, die Geschwindigkeit der Potentialeinstellung und die Ergebnisse die gleichen wie bei der Titration in Abwesenheit von Alkoholen. War Methanol in zweihundert- bis tausendfachem Überschuß zugegen, erfolgte eine reproduzierbare positive Abweichung von den korrekten Ergebnissen, die sich auf ungefähr 0,85 Rel.% belief. Die Potentialeinstellung dauerte länger und der Richtungskoeffizient im Inflexionspunkt betrug beiläufig 2000. Von Äthanol wurden die Ergebnisse der Formaldehydtitration in ähnlicher Weise beeinflusst. Bei Gegenwart beider Alkohole in mehr als tausendfachem Überschuß verläuft die Reaktion langsam und die Ergebnisse sind wenig reproduzierbar. Die Relativabweichung dieser Bestimmungen erreicht +5 bis +20 Rel.%.

In Gegenwart von Essig- oder Ameisensäure in hundertfünfzigfachem Überschuß wird der quantitative Verlauf der Reaktion des Formaldehyds mit Hydroxylamin nicht beeinflusst. Die Titrationskurve hat das gleiche Aussehen wie die in Abwesenheit dieser Substanzen, der Potential-sprung ist gleichgroß, lediglich die Potentialeinstellung in der Umgebung des Äquivalenzpunktes dauert etwas länger (etwa 5 Minuten). Durch Zugabe einer größeren Säuremenge zeigen sich wiederum positive, mit wachsender Säuremenge sich vergrößernde Fehler. Die gewonnenen Ergebnisse sind schlecht reproduzierbar, die Reaktionsgeschwindigkeit sinkt mit fallender Lösungsalkalität.

Aceton reagiert gleichfalls mit Hydroxylamin unter Oximbildung. Die Reaktion verläuft sehr langsam, beeinflusst aber trotzdem die Ergebnisse der Formaldehydbestimmung. Das Aceton als solches konnte, da sich kein Potentialsprung zeigte, im gegebenen Medium nicht bestimmt werden. Gemeinsam wird Formaldehyd und Aceton mit Hydroxylammoniumsalz nur bis zum Verhältnis 1 : 1 beider Substanzen titriert. In Gegenwart einer größeren Acetonmenge verlangsamt sich der Reaktionsverlauf so, daß der Potentialsprung verschwindet.

Formaldehyd wurde auch mit Hydroxylammoniumchlorid in gesättigter Natriumsulfatlösung, bzw. mit Hydroxylammoniumsulfat in gesättigter Natriumchloridlösung, und zwar mit dem entsprechenden Kaliumhydroxidgehalt, titriert.

In Gegenwart einer großen Chloridionenmenge bis zur Lösungssättigung wird die Korrektheit der Ergebnisse nicht beeinflusst, während in mit Natriumsulfat gesättigter Lösung eine ziemliche Verlangsamung der Oximierungsreaktion erfolgt, und zwar namentlich in der Nähe des Äquivalenzpunktes, wo sich das Potential in ungefähr 20 Minuten einstellt. Sonst ist der Titrationsverlauf der gleiche wie bei der Titration des Formaldehyds allein.

Arbeitsgang für die Formaldehydbestimmung. Die 0,04 bis 20 mg Formaldehyd enthaltende Lösung wird durch Zugabe von 5 ml 30%iger Kaliumhydroxidlösung alkalisiert, mit destilliertem Wasser auf ein Volumen von 60 ml aufgefüllt und potentiometrisch mit 0,001 bis 0,1M Hydroxylammoniumchlorid- oder -sulfatlösung unter Verwendung einer Platinindikator- und gesättigten Kalomelvergleichselektrode titriert.

Die Platinelektrode reagiert augenblicklich auf Änderung des Verhältnisses der Formaldehyd- und Formaldoximkonzentration vor dem Äquivalenzpunkt und der Formaldoxim- und Hydroxylamin-konzentration nach dem Äquivalenzpunkt. Die potentiometrischen Titrationskurven unterscheiden sich etwas von den laufend gewonnenen. Das Potential steigt zuerst durch den Einfluß des dauernd wachsenden Oximgehaltes in der zu titrierenden Lösung bis zum Äquivalenzpunkt, dessen Erreichung durch eine plötzliche und sehr scharfe, durch den Überschuß an Hydroxylammoniumsalz im alkalischen Medium verursachte Potentialänderung nach den negativen Werten hin charakterisiert ist. Die Potentialänderung ist so ausgeprägt, daß selbst Mikrogramm-Formaldehydmengen mit guten Ergebnissen bestimmt werden können.

Die Formaldehydoximation verläuft im angeführten Medium so schnell, daß die Möglichkeit von Fehlern, die durch Zersetzung des Hydroxylamins als freier Base in alkalischen Lösungen verursacht werden könnte, vollkommen ausgeschaltet ist.

Wie aus den Ergebnissen der Formaldehydbestimmung mittels der Methode der potentiometrischen Indikation und aus den von Grebenovský und Řezáč¹⁰ bei der polarometrischen Indikation angeführten Ergebnissen ersichtlich ist, ist die potentiometrische Methode, namentlich für kleine Formaldehydmengen (3 mg und darunter), exakter. In der Arbeit¹⁰ fehlen jedoch präzisere Bewertung der Ergebnisse und Angaben bezüglich der Bestimmung kleiner Formaldehydmengen. Es liegt daher die Vermutung nahe, daß die polarometrische Methode bei entsprechender Wahl der Arbeitstechnik der potentiometrischen Methode ebenbürtig ist.

Die neu vorgeschlagene potentiometrische Formaldehydbestimmung reiht sich zufolge ihrer Geschwindigkeit, Einfachheit und Verlässlichkeit unter die besten, die gleiche Thematik behandelnden Methode ein.

LITERATUR

1. Romijn G.: *Z. Anal. Chem.* **36**, 18 (1897).
2. Smith H. M.: *Z. Anal. Chem.* **36**, 717 (1897).
3. Ponndorf W.: *Ber.* **64**, 1913 (1931).
4. Blank O., Finkenbeiner H.: *Ber.* **31**, 192 (1898).
5. Legler L.: *Ber.* **16**, 1333 (1893).
6. Goldman F. H., Yagoda H.: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **15**, 377 (1933).
7. Bryant W. H. D., Smith D. H.: *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 57 (1935).
8. Eitel A.: *J. Prakt. Chem.* **159**, 292 (1941).
9. Wanka J., Jureček M., Holánek F.: *diese Zeitschrift* **14**, 162 (1949).
10. Grebenovský E., Řezáč Z.: *Chem. listy* **49**, 1185 (1955).
11. Barret E., Lapworth A.: *J. Chem. Soc.* **93**, 85 (1908).
12. Ölander A.: *Z. Physik. Chem. (Frankfurt)* **129**, 1 (1927).
13. Vulterin J., Zýka J.: *Chem. listy* **48**, 839 (1954).
14. Britton H. T. S., Königstein M.: *J. Chem. Soc.* **673** (1940).
15. Spitzer L.: *Chem. Ztg.* **57**, 224 (1933).
16. Vulterin J.: *diese Zeitschrift*, im Druck.

Übersetzt von F. Grundfestová.