

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1904. Heft 21.

Alleinige Annahme von Inseraten bei der Annoncenexpedition von August Scherl G. m. b. H.,
Berlin SW. 12, Zimmerstr. 37—41

sowie in deren Filialen: **Breslau**, Schweidnitzerstr. Ecke Karlstr. 1. **Dresden**, Seestr. 1. **Düsseldorf**, Schadowstr. 59. **Elberfeld**, Herzogstr. 38. **Frankfurt a. M.**, Zeil 63. **Hamburg**, Neuer Wall 60. **Hannover**, Georgstr. 39. **Kassel**, Obere Königstr. 27. **Köln a. Rh.**, Hohestr. 145. **Leipzig**, Königstr. 33 (bei Ernst Keils Nachf. G. m. b. H.). **Magdeburg**, Breitweg 184, I. **München**, Kaufingerstr. 25 (Domfreiheit). **Nürnberg**, Kaiserstraße Ecke Fleischbrücke. **Stuttgart**, Königstr. 11, I

Der Insertionspreis beträgt pro mm Höhe bei 45 mm Breite (3 gespalten) 15 Pfennige, auf den beiden äußeren Umschlagseiten 20 Pfennige. Bei Wiederholungen tritt entsprechender Rabatt ein. Beilagen werden pro 1000 Stück mit 8.— M. für 5 Gramm Gewicht berechnet; für schwere Beilagen tritt besondere Vereinbarung ein.

Inhalt:

R. Gnehm und F. Kaufler: Eine neue Methode zur Bestimmung des Methylalkohols im Formaldehyd 673.
G. von Knorre: Über die Verwendung des Nitrosonaphthols in der quantitativen Analyse, insbesondere zur Trennung von Eisen und Zirkon (Schluß) 676.

G. Fendler: Fortschritte und Bewegungen in der Nahrungsmittelchemie in den Jahren 1902 und 1903 (Forts.) 678.
Engelbert Kettler: Gewichtsanalytische Bestimmung des Calciums 685.

Referate:

Analytische Chemie 686; — Chemie der Nahrungs- und Genußmittel, Wasserversorgung 689; — Metallurgie und Hüttenfach 690; — Brennstoffe; feste und gasförmige; — Anorganisch-chemische Präparate und Großindustrie 694; — Zuckerindustrie; — Gärungsgewerbe 695; — Kautschuk, Guttapercha, Zelluloid; — Ätherische Öle und Riechstoffe; — Farbenchemie 698.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

Tagesgeschichtliche und Handels-Rundschau: Neu-York 698; — Wien 699; — Handels-Notizen 700; — Personal-Notizen; Neue Bücher; — Bücherbesprechungen 701; — Patentliste 702.

Verein deutscher Chemiker:

Rheinischer Bezirksverein 702; — Bezirksverein Oberschlesien. M. Wendeiner: „Der Jellersche Grubengasbestimmungsapparat.“ 703; — Mitgliederverzeichnis 704.

Anmerkung: Auf Beschuß des Vorstandes des Vereins deutscher Chemiker soll künftig die namentliche Aufführung der einzelnen Referate und Patente in dem „Inhalt“ jeden einzelnen Heftes unterbleiben und dem Hauptregister am Schluß des Jahrganges vorbehalten werden.

Die Redaktion.

Eine neue Methode zur Bestimmung des Methylalkohols im Formaldehyd.

Von R. GNEHM und F. KAUFER.

(Eingeg. d. 1./3. 1904.)

Zur Ermittlung des Methylalkoholgehalts im Formaldehyd sind vom „Verein für chemische Industrie in Mainz“ zwei Verfahren vorgeschlagen worden.¹⁾ Das eine beruht auf der Oxydation der Lösung und Bestimmung des verbrauchten Sauerstoffs, wobei selbstredend das zur Oxydation des Formaldehyds und der Ameisensäure erforderliche Sauerstoffquantum in Rechnung zu ziehen ist; das andere besteht in der Zerlegung des Formaldehyds durch siedende Natronlauge in äquivalente Mengen von Ameisensäure und Methylalkohol, Destillation des Reaktionsgemisches und Bestimmung des Methylalkohols im Destillat. Wird vom gefundenen Werte diejenige Menge Methylalkohol abgezogen, welche aus dem Formaldehyd gemäß der Gleichung:



entsteht, so entspricht die Differenz dem ursprünglich vorhandenen Methylalkoholgehalt.

Das erste dieser Verfahren, die sich beide als Differenzverfahren qualifizieren, bedingt die Verwendung zugeschmolzener Röhren, das zweite erfordert eisbeschickte Schlangenkühler; beim letzteren werden zudem die Gefäße durch die siedende Lauge stark angegriffen, und die

Resultate fallen nach Angabe der Erfinder um 1—1½% zu niedrig aus.

Es erschien daher wünschenswert, eine für technische Zwecke verwendbare, direkte Methode auszuarbeiten. Wir glauben, das Ziel mit folgendem Verfahren zu erreichen.

Das Prinzip desselben beruht auf der Bindung des Formaldehyds durch Kondensation mit einem geeigneten Körper und nachfolgender Entfernung des Methylalkohols durch Destillation. Aus dem spez. Gew. des Destillats ergibt sich der Methylalkoholgehalt.

Zunächst wurden Versuche mit Phenolen und Aminen angestellt, so mit Phenol, Naphthol, Anilin, Toluidin, Dimethylanilin, Naphthylamin. Da man zur Kondensation einen Überschuß dieser Substanzen verwenden muß, und dieselben mit Wasserdampf flüchtig sind, so konnten keine befriedigenden Resultate erhalten werden; die Amine sind auch aus schwach saurer Lösung etwas flüchtig; die Anwendung eines starken Säureüberschusses ist der eintretenden Zersetzung halber ausgeschlossen.

Auch mit Harnstoff und Benzidin wurden keine genügenden Ergebnisse erhalten. Besser gestalten sich die Verhältnisse bei Anwendung von Sulfanilsäure, doch verläuft die Reaktion der Schwerlöslichkeit wegen nur langsam.

Eine geeignete Substanz fanden wir schließlich im sulfanilsauren Natrium. Gestützt auf zahlreiche Versuche können wir folgende Arbeitsweise empfehlen.

¹⁾ Z. anal. Chem. 39, 63.

35 ccm Wasser werden in einem Kölbchen zum Sieden erhitzt, dann portionenweise 90 g sulfanilsaures Natrium (kristallisiert) einge tragen und bis zur vollständigen Lösung weitergekocht; darauf wird schnell abgekühlt, der Kristallkuchen mit einem Glasstab etwas zerteilt und genau 20 ccm der zu untersuchenden Formaldehydlösung einfließen gelassen. Man verschließt mit einem Kork und lässt, unter zeitweiligem Schütteln, 3 bis 4 Stunden stehen; will man die Zeit abkürzen, so stellt man den Kolben in ein Wasserbad, das auf 35—40° gehalten wird, wobei die Reaktion in 1½—2 Stunden vollzogen ist. Nach dieser Zeit ist der Formaldehydgeruch verschwunden, die Kristalle des sulfanilsauren Natriums sind fast ganz gelöst, und der Inhalt des Kolbens ist ziemlich dickflüssig geworden.

(Wenn das sulfanilsaure Natrium direkt verwendet wird, ohne auf die angegebene Art in feine Verteilung gebracht zu werden, so dauert die Kondensation wesentlich länger.)

Sodann wird der Kolben durch einen Destillieraufsatzz mit Glasperlen mit einem langen Röhrenkühler verbunden und der Inhalt auf dem Sandbade oder besser aus einem Ölbad (Temperatur 125—145°) destilliert. Man treibt 30—35 ccm über, spült den Kühler mit Wasser nach und füllt in einem Meßkolben auf 50 ccm auf. Es empfiehlt sich, zur Vermeidung von Destillationsverlusten Kühler und Kölbchen vor der Destillation zu befeuchten, da die ersten übergehenden Tropfen besonders reich an Methylalkohol sind. Als Kühler hat sich derjenige von Sauer und Göckel²⁾ recht gut bewährt, da die Vorlage luftdicht angeschlossen werden kann.

Im Destillate wird die Dichte mittels Pyknometer bestimmt; bei den großen Fehlern, die eine von 15° abweichende Temperatur verursacht, muß ein Pyknometer mit eingeschliffenem Thermometer verwendet werden. Der Inhalt des Meßkolbens wird durch Einstellen in Wasser von 10—12° abgekühlt, in das Pyknometer eingegossen und die Temperatur durch Belassen an einem mäßig warmen Orte langsam bis 15° steigen gelassen; sowie diese erreicht ist, wird das Pyknometer mit faserfreiem Filtrierpapier abgetupft, die Abschlußkappe aufgesetzt und nach kurzem Verweilen im Wageraum die Wägung vorgenommen. Vorher wird das Gewicht des leeren Pyknometers und das Gewicht bei Füllung mit destilliertem Wasser von 15° bestimmt. Da die Methode für technische Zwecke be-

stimmt ist, sind in nachstehender Tabelle die Dichten angegeben, wie sie bezogen auf destilliertes Wasser von 15° ohne Reduktion auf den luftleeren Raum erhalten werden. Die erhaltenen Werte sind mit 2,5 zu multiplizieren, da 20 ccm auf 50 ccm verdünnt wurden. Bei der hier angegebenen Arbeitsweise, d. h. ohne Thermostaten und ohne jene Vorsichtsmaßregeln, die bei einer Präzisionsbestimmung notwendig wären, lassen sich die Dichten derart bestimmen, daß die Abweichungen höchstens 0,0001 betragen, somit auch nach der Multiplikation mit 2,5 der hierdurch veranlaßte Fehler unter 0,2% bleibt. Die genauen spez. Gewichte des verdünnten Methylalkohols sind in der Arbeit von Dittmar und Fawsitt³⁾ enthalten und bestätigen nach erfolgter Umrechnung die hier angegebenen Zahlen.

Bezeichnet man mit

P_0 das Gewicht des leeren Pyknometers

P_w das Gew. des P. mit Wasser bei 15°

P " " " " " d. Lösung , ,

so ist die Dichte $d = \frac{15}{15} = \frac{P - P_0}{P_w - P_0}$.

Aus einer Reihe von Dichtebestimmungen von Methylalkohol-Wassermischungen von 0—10 g Methylalkohol auf 100 ccm Flüssigkeit läßt sich empirisch die Formel ableiten:

$$d = \frac{15}{15} = 1 - 0,00189 p + 0,00002 p$$

wobei p die Gramme Methylalkohol in 100 ccm bedeutet.

So wurde gefunden:

g Methylalkohol in 100 ccm	$d = \frac{15}{15}$ berechnet	$d = \frac{15}{15}$ gefunden
0,2	0,99957	0,99962
0,4	0,99924	0,99923
0,6	0,99887	0,99887
0,8	0,99849	0,99849
0,99	0,99813	0,99808
1,19	0,99777	0,99772
1,59	0,99703	0,99697
1,99	0,99630	0,99638
2,13	0,99605	0,99609
2,38	0,99552	0,99549
3,57	0,99348	0,99352
4,77	0,99141	0,99140
6,36	0,99878	0,99873
7,95	0,98622	0,98622
8,92	0,98549	0,98546
9,54	0,98378	0,98379.

Nachstehende Tabelle ist nach der angegebenen Formel berechnet; die letzte Dezimalstelle ist nicht vollkommen zuverlässig, wie auch aus den Beleganalysen hervorgeht.

²⁾ Transact. Roy. Soc. Edinburgh 33, 509,
vgl. Fischer, Jahresbericht 1889, 592.

²⁾ Kühler mit zwei Kühlrohren.

D ₁₅ der verdünnten Methylalkohollösungen.				g in 100 ccm	d ₁₅ in 100 ccm	g in 100 ccm	d ₁₅ in 100 ccm
0,1	0,99981	2,6	0,99520	5,1	0,99085	7,5	0,98693
0,2	0,99962	2,7	0,99502	5,2	0,99069	7,6	0,98677
0,3	0,99943	2,8	0,99484	5,3	0,99052	7,7	0,98661
0,4	0,99924	2,9	0,99466	5,4	0,99035	7,8	0,98646
0,5	0,99905	3,0	0,99449	5,5	0,99018	7,9	0,98630
0,6	0,99887	3,1	0,99431	5,6	0,99002	8,0	0,98614
0,7	0,99868	3,2	0,99413	5,7	0,98985	8,1	0,98599
0,8	0,99849	3,3	0,99396	5,8	0,98968	8,2	0,98583
0,9	0,99831	3,4	0,99378	5,9	0,98952	8,3	0,98568
1,0	0,99812	3,5	0,99360	6,0	0,98936	8,4	0,98552
1,1	0,99793	3,6	0,99343	6,1	0,98919	8,5	0,98536
1,2	0,99775	3,7	0,99325	6,2	0,98903	8,6	0,98521
1,3	0,99756	3,8	0,99308	6,3	0,98886	8,7	0,98505
1,4	0,99738	3,9	0,99291	6,4	0,98870	8,8	0,98490
1,5	0,99720	4,0	0,99273	6,5	0,98853	8,9	0,98475
1,6	0,99701	4,1	0,99256	6,6	0,98837	9,0	0,98460
1,7	0,99683	4,2	0,99239	6,7	0,98821	9,1	0,98445
1,8	0,99665	4,3	0,99221	6,8	0,98805	9,2	0,98430
1,9	0,99647	4,4	0,99204	6,9	0,98789	9,3	0,98415
2,0	0,99628	4,5	0,99187	7,0	0,98773	9,4	0,98400
2,1	0,99610	4,6	0,99170	7,1	0,98757	9,5	0,98384
2,2	0,99592	4,7	0,99153	7,2	0,98741	9,6	0,98369
2,3	0,99574	4,8	0,99136	7,3	0,98725	9,7	0,98354
2,4	0,99556	4,9	0,99119	7,4	0,98709	9,8	0,98340
2,5	0,99538	5,0	0,99102			9,9	0,98325
						10,0	0,98310

Beleganalysen.

Zur Prüfung der vorgeschlagenen Methode auf ihre Brauchbarkeit und Genauigkeit wurde eine größere Zahl von Untersuchungen an Handelsprodukten vorgenommen und hierbei folgendermaßen verfahren.

In einem Teil der betreffenden Probe wurde in erster Linie der Methylalkoholgehalt bestimmt; ein zweiter Teil erhielt einen

Zusatz einer genau gewogenen Methylalkoholmenge; darauf wurde wieder untersucht.

Wir geben hier die Resultate einiger dieser Kontrollversuche. (Mehrere derselben wurden von Herrn O. Bänninger, cand. chem., ausgeführt, dem wir auch an dieser Stelle unseren Dank aussprechen.)

Formaldehyd Nr. I.

a.	b.	c.	Mittel
1. Gefunden:	10,03	9,87	10,29

10,06 g Methylalkohol in 100 ccm

2. Hinzugefügt: 4,16 g Methylalkohol.

Gesamtgehalt: 14,22 g (4,16 + 10,06) in 100 ccm Lösung.

Gefunden: 14,20; 13,53 %

3. Hinzugefügt: 11,8 g Methylalkohol.

Gesamtgehalt: 21,86 g (11,8 + 10,06). Gefunden: 21,45 %.

Formaldehyd Nr. II.

a.	b.	c.	d.	e.	f.	g.	Mittel	
1. Gefunden:	8,03	8,13	8,00	8,50	8,70	7,58	8,83	8,41 g Methylalkohol in 100 ccm

Formaldehydlösung.

2. Hinzugefügt: 7,42 g Methylalkohol.

Gesamtgehalt: 16,83 g (8,41 + 8,42).

Gefunden: 17,13; 17,06 %.

3. Hinzugefügt: 12,22 g Methylalkohol.

Gesamtgehalt: 20,63 g (7,41 + 12,22). Gefunden: 20,80; 20,63 %.

Formaldehyd Nr. III.⁴⁾

a.	b.	c.	Mittel
1. Gefunden nach der Oxydationsmethode:	0,26	0,13	0,10 0,17 g Methylalkohol in 100 ccm.

2. , n. d. neuen Destillationsmethode: 0,00 0,02 0,00 0,01 g Methylalkohol in 100 ccm.

3. Hinzugefügt: 1,19 g Methylalkohol. Gefunden: 0,99 g ,

⁴⁾ Dieses Produkt stellt einen beinahe methylalkoholfreien Formaldehyd dar, der uns für diese Zwecke von Herrn Dr. Collischonn in Mombach in dankenswerter Weise überlassen wurde. Er enthält 20,5 % Formaldehyd mit 0,25 % Methylalkohol.

(Bei den geringen Mengen an Methylalkohol [ca. 0,25 %] ist ein genaueres Resultat nicht zu erwarten [s. u.].)

Es ist noch zu bemerken, daß im Destillate, dem ein eigenartiger, von dem des Formaldehyds durchaus verschiedener Geruch anhaftet, mit ammoniakalischer Silbernitratlösung stets ganz kleine Quantitäten an reduzierenden Körpern nachgewiesen werden können. Wie Titrationen mit Permanganat in dem Destillate aus (beinahe) methylalkoholfreiem Formaldehyd erkennen lassen, handelt es sich allerdings nur um geringe Spuren solcher Substanzen. Da sie aber schwerer als Wasser zu sein scheinen, so bedeutet deren Anwesenheit eine kleine Fehlerquelle: sie bewirkt eine geringe Erniedrigung der Resultate.

Trotz dieses Umstandes, und obschon die Bestimmung des spez. Gew. mit größter Sorgfalt und Genauigkeit zu geschehen hat, was vielleicht manchen vor der Anwendung abschrecken dürfte, wird diese direkte Methode vielleicht doch geeignet sein, da und dort Dienste zu leisten.

Nach unseren zahlreichen Bestimmungen können die Resultate vom wirklichen Gehalte im Maximum um ca. 0,5—0,6 g in 100 ccm Flüssigkeit abweichen.

Zürich, Februar 1904.

Technisch-chemisches Laboratorium
des Eidg. Polytechnikums.

Über die Verwendung des Nitrosonaphols in der quantitativen Analyse, insbesondere zur Trennung von Eisen und Zirkon.

Von G. v. KNORRE.

(Schluß von S. 641.)

IV.

Versetzt man eine Zirkonlösung unter Umschütteln allmählich mit Weinsäurelösung, so entsteht nach kurzer Zeit eine starke weiße Fällung von Zirkontartrat, die in viel überschüssiger Weinsäure nur träge löslich ist. Spielend leicht löst sich dagegen der Niederschlag von Zirkontartrat in überschüssigem Ammoniak.

Hierauf beruht das schon seit langer Zeit bekannte Verfahren der Trennung von Zirkon und Eisen, bei welchem man die Lösung beider Metalle mit Weinsäure versetzt, darauf mit Ammoniak alkalisch macht und das Eisen durch Schwefelammonium als Sulfid fällt; dabei bleibt Zirkon in Lösung und kann im Filtrat vom Schwefeleisen bestimmt werden, indem man die Flüssigkeit in einer Platinschale zur Trockne dampft, den Rück-

stand zur Zerstörung der Weinsäure bei Luftzutritt glüht und die letzten Kohlereste event. nach dem Befeuchten mit konz. Ammoniumnitratlösung verbrennt; die Zirkonerde bleibt dann als solche zurück.

Bei Anwesenheit von Weinsäure läßt sich nun — wie aus den im folgenden beschriebenen Versuchen hervorgeht — das Eisen durch Nitrosonaphol ebenfalls quantitativ abscheiden, ohne daß Zirkonerde dem Eisenniederschlage beigemengt ist. Da sich das Ferrinitrosonaphol besser als Schwefeleisen filtrieren und außerdem direkt durch Veraschen in Eisenoxyd überführen läßt, so dürfte nach m. E. die Fällung des Eisens durch Nitrosonaphol in vielen Fällen der durch Schwefelammonium vorzuziehen sein.

Zur Fällung des Eisens in weinsaurer Lösung verfährt man zweckmäßig wie folgt: Die das Zirkon und Eisen enthaltende Lösung wird mit Weinsäure und darauf mit Ammoniak in geringem Überschuß versetzt. War Weinsäure in genügender Menge vorhanden, so muß beim Übersättigen mit Ammoniak eine vollkommen klare Lösung entstehen, auch wenn die Flüssigkeit vor dem Zusatz von Ammoniak stark getrübt erschien. Darauf verdünnt man auf etwa 200 ccm, säuert mit Salzsäure schwach an, fügt 10—20 ccm Essigsäure hinzu, erhitzt zum Sieden und fällt unter Umrühren heiß mit überschüssigem, in heißer Essigsäure gelöstem Nitrosonaphol. Nach vollständigem Erkalten wird das Ferrinitrosonaphol abfiltriert, ausgewaschen und verascht.

Die Bestimmung der Zirkonerde im Filtrate kann erfolgen, wie vorher beschrieben.

Da aber das Eindampfen des Filtrats und das Zerstören der Weinsäure durch Glühen etwas langwierige Operationen sind, so wird es auch hier im allgemeinen bequemer sein, in einem aliquoten Teile der Lösung Eisenoxyd und Zirkonerde zusammen durch Ammoniak, in einem zweiten aliquoten Teile nur das Eisen, wie eben beschrieben, durch Nitrosonaphol zu fällen.

Erscheint die über dem Eisenniederschlage stehende Flüssigkeit klar und intensiv gelb gefärbt, so ist das Eisen quantitativ gefällt.

Verzichtet man auf die Zirkonbestimmung im Filtrate vom Eisenniederschlage, so kann man zur Kontrolle der vollständigen Aussfällung des Eisens einen Teil des Filtrats mit Ammoniak übersättigen, etwas Schwefelammonium hinzufügen und erwärmen: bei Abwesenheit von Eisen tritt keine Fällung von Schwefeleisen ein; ein weiterer Teil des