

Fast allen von diesen Methoden ist gemeinsam, daß der Formaldehyd in irgendeiner Weise z. B. nach Gnehm und Käufer mit sulfanilsaurem Natrium oder nach Bamberger mit Bisulfat oder nach der Methode des Vereins für chem. Industrie Mainz mit starker Natronlauge in nicht flüchtige Verbindungen übergeführt, der Methylalkohol abdestilliert und aus dem spez. Gewicht des Destillats bestimmt wird. Eine Kritik an den einzelnen Methoden zu üben liegt nicht in der Absicht der vorliegenden Arbeit.

Die Ameisensäureestermethode wurde in folgender Weise auf ihre Zuverlässigkeit geprüft.

Durch Auflösen von Paraformaldehyd und Zusatz einer gewogenen Menge reinen Methanols wurden Formaldehydlösungen von bekanntem Methanolgehalt hergestellt. Diese Lösungen wurden sodann nach der beschriebenen Methode auf Methylalkohol untersucht.

Bei der Analyse wurde genau so verfahren, wie bei der Bestimmung von Methanol in rein wässriger Lösung.

Bei der Destillation geht auch in erheblicher Menge Formaldehyd über. Um die Zersetzung des Formaldehyds durch die Natronlauge auf ein zu vernachlässigendes Maß zu vermindern, wurde die Vorlage mit Eis gekühlt.

Beispiele:

10 ccm Formaldehydlösung $\left\{ \begin{array}{l} 34,4 \text{ g in 100 ccm Formaldehyd} \\ 15,77 \text{ g in 100 ccm Methanol} \end{array} \right\}$
wurden mit 0,5 ccm H_2SO_4 und 15 ccm reiner Ameisensäure versetzt und destilliert.

| Methanol | | Methanolgehalt | | Methanol zuviel | Ameisen- säure auf 1 Mol Methanol | Endtem- peratur |
|-------------|-----------|---------------------------|-------------------------|--------------------|--|--------------------|
| angew. g | gef. g | angew. g in 100 ccm | gef. g in 100 ccm | | | |
| 1,5778 | 1,6288 | 15,77 | 16,28 | 3,2 | 8 | 40 |
| 1,5778 | 1,6288 | 15,77 | 16,28 | 3,2 | 8 | 40 |
| 1,5778 | 1,6132 | 15,77 | 16,13 | 2,2 | 8 | 40 |

Die Zahlen werden bei Formaldehyd etwas zu hoch. Es ist also eher schädlich, mit einem Gasstrom die Reste überzuspielen, da die fortwährend entweichenden Formaldehyddämpfe den Ester quantitativ und auch Spuren von Ameisensäure übertreiben.

II. Äthylalkohol.

Die Arbeitsmethode ist genau dieselbe wie bei Methylalkohol. Die Destillationstemperatur wird bis 70° gesteigert. Oberhalb 70° besteht die Gefahr, daß Ameisensäure mitgerissen wird.

| Äthanol | | Äthanolgehalt | | Äthanol- verlust | Ameisen- säure auf 1 Mol Äthanol | Endtem- peratur |
|-------------|-----------|---------------------------|-------------------------|---------------------|---|----------------------|
| angew. g | gef. g | angew. g in 100 ccm | gef. g in 100 ccm | | | |
| 1,5335 | 1,462 | 15,33 | 14,62 | 4,6 | 8 | 70 ohne N_2 |
| 1,5335 | 1,5042 | 15,33 | 15,04 | 2,4 | 8 | 70 mit N_2 |

Die Zeitdauer für eine Analyse beträgt etwa $\frac{1}{2}$ Stunde. Zur Untersuchung der Alkohole, auf etwaige noch vorhandene Verunreinigungen ist die Methode zu ungenau. Sie eignet sich jedoch sehr gut zur Feststellung des ungefähren Alkoholgehaltes in einem Rohprodukt.

Die vorstehende Arbeit wurde im Laboratorium des Consortiums für elektrochemische Industrie, München ausgearbeitet. Ich möchte an dieser Stelle Dr. Mugdan für seine Anregungen und die Förderung, die er der Arbeit zuteilwerden ließ, bestens danken. [A. 67.]

Beitrag zur quantitativen Bestimmung von Chlor in Benzaldehyd.

Von Dr. J. D. BUKSCHNEWSKI, beeidigter Handelschemiker, Inhaber d. öffentl. chem. Lab. Dr. G. Weiß, Hamburg.

(Eingeg. 10./5. 1925.)

Es gibt zwei in ihrer Art vollkommene Methoden der Chlorbestimmung in Benzaldehyd (ich verweise auf die Berichte von Schimmel & Co.¹⁾ und auf den Bericht von Dr. J. Voigt, Griesheim²⁾), und doch scheint es, als ob die für den Handel wünschenswerte Sicherheit bei dieser Bestimmung noch nicht vorhanden ist.

Die im Mai d. J. erfolgte Untersuchung einer an sich kleinen Partie in mehreren Laboratorien zeitigte recht verschiedene Resultate:

- 0,005 % Cl (Kalischmelzverfahren nach vorausgegangener qualitativer Prüfung, Verbrennung unterm 2-Liter-Glas usw.).
- 0,11 % Cl (Verbrennung mit Fidibus und nachfolgender colorimetrischer Bstimmung).
- 0,17 % Gesamt-Cl (Schiedsanalyse, Verfahren nicht näher bezeichnet).
- 0,065 % Cl (nach nicht näher bezeichnetem Verfahren).
- a. 0,025 % Cl (Verbrennung im mit Sauerstoff gefüllten etwa 3 l fassenden Glas und nachfolgender colorimetrischer Bestimmung).
- b. 0,025 % Cl (Verbrennung in der Stahlbombe, nach unten näher bezeichnetem Verfahren).
- c. 0,048 % Cl (Verbrennung in der Stahlbombe, nach unten näher bezeichnetem Verfahren).

Die Unstimmigkeit der Ergebnisse zunächst der Analysen Nr. 1—3 veranlaßte mich, meine calorimetrische Bombe zur Verbrennung zu benutzen. Als Resultat von einigen 20 Verbrennungen einschließlich blinder Versuche empfehle ich folgende Arbeitsweise:

Die Wände der gründlichst gereinigten Bombe werden mit 5—10 ccm destillierten Wassers benetzt, der Zünddraht angebracht, der Platin- oder Quarztiegel mit 2 g Substanz beschickt und die Bombe geschlossen. Hierauf wird Sauerstoff eingepreßt, und zwar bis auf 25 Atm. Druck. Die so vorhandene Sauerstoffmenge gewährleistet vollständige Verbrennung der 2 g Substanz. Es ist ratsam, die Bombe vor der Zündung durch Eintauchen in Wasser auf Dichtigkeit zu prüfen. Nach der Zündung läßt man die Bombe $\frac{1}{2}$ —1 Minute stehen, um möglichst viel von dem zu Anfang hineingebrachten Wasser zu verdampfen, und stellt sie dann in kaltes Wasser. Nach 5—6 Minuten hat sich der Wasserdampf kondensiert und allen gebildeten Chlorwasserstoff mitgerissen — hier ist zu bemerken, daß ich auch beim allervorsichtigsten Ablassen des Überdruckes aus der Bombe nie eine Chlorreaktion in der Vorlage bekommen habe. — Die Druckgase werden mit Hilfe eines Einleiterschlauches durch einen mit 20 ccm salpetersaurer $\frac{1}{100}$ n-Silbernitratlösung beschickten 300 oder 400 ccm fassenden Erlenmeyerkolben geleitet. (Dauer 8 bis 10 Min.) Nachdem der Druck ausgeglichen ist, wird das Rohr abgespült und entfernt, und der Erlenmeyer unter einen größeren Trichter gestellt. Von der geöffneten Bombe werden zunächst die an der Innenfläche des Deckels haftenden Tropfen abgespült, und anschließend auch der Verbrennungstiegel und die Elektroden. Zum Schluß wird der tiegelartige Teil der Bombe ausgespült. Insgesamt beträgt die Flüssigkeit im Erlenmeyer jetzt 120,

¹⁾ Jahrg. 1920, S. 67—69; 1921, S. 56—61; 1922, S. 95—96; 1923, S. 94—96.

²⁾ Z. ang. Ch. 35, 654—655 [1922].

allerhöchstens 150 ccm. Es werden noch 5 ccm Salpetersäure und 5 ccm Eisensalzlösung zugegeben und die Flüssigkeitsmenge durch Kochen auf 60–70 ccm eingengt. Hierdurch werden gleichzeitig die geringsten Spuren bei der Verbrennung etwa entstandener salpetriger Säure entfernt; ein beachtliches Moment für die nachfolgende Titration. Nach dem Abkühlen wird die überschüssige Silberlösung mit $\frac{1}{50}$ n-Rhodanammoniumlösung zurücktitriert.

Die Chlorbestimmung dauert einschließlich der Kontrollbestimmung 1–1½ Stunden.

Versuche, den Chlorgehalt durch colorimetrische Vergleichsbestimmungen zu ermitteln, ergaben bei der Verwendung eines Prismeninstrumentes, daß ein derartiges Verfahren so ungenaue Werte ergibt, daß es quantitativ-analytisch nicht anwendbar ist.

Wenn man bedenkt, daß die Titration bei der Schärfe der Rhodaneisenfärbung auf einen Tropfen genau auszuführen ist, wird man zugeben, daß die Genauigkeit bei 2 g Einwaage mit $\pm 0.0018\%$ für allgemeine Zwecke hinreichend ist.

Für die Verbrennungen wurde eine von J. Peters, Berlin NW 21, Stormstr. 39, gelieferte Bombe aus Spezialstahl mit Platinelektroden verwendet, die nach den Versuchen nicht die geringste Ätzung aufwies.

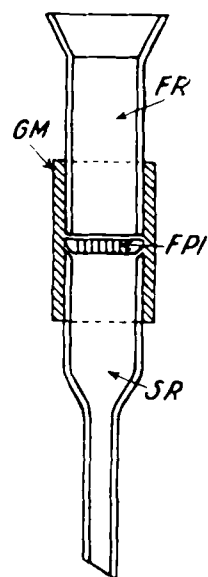
Wünschenswert erscheint es, daß die Vereinigungen des Handels für die Bestimmung des Chlorgehaltes im Benzaldehyd eine Methode vorschreiben. [A. 92.]

Neue Apparate.

Eine zweckmäßige Filtriervorrichtung zum Absaugen kleiner Niederschlagsmengen.

(Eingeg. 26.6. 1925.)

Das Filtrieren von Kristallisationsprodukten oder Niederschlägen wird in der Ausführung im wesentlichen durch zwei Faktoren bestimmt, die in der Menge des zu filtrierenden Stoffes und der Natur des verwendeten Lösungsmittels für jeden Fall gegeben sind. Solange es sich dabei um Mengen von 1 g und mehr handelt, dürfte die quantitative Trennung vom Lösungsmittel mit den üblichen Vorrichtungen ohne nennenswerte Schwierigkeiten möglich sein. Bewegen sich jedoch die zu filtrierenden Substanzmengen in Grenzen zwischen 1 und 0,1 g, so genügen die kleinsten Formate der gebräuchlichen Apparate nicht mehr vollkommen diesem Zwecke. Die Schwierigkeiten sind einmal durch die apparativ begrenzten Größenmaße und zum anderen durch die Eigenschaften der Lösungsmittel bedingt.



FR = Filterrohr mit Planschliff.
FPI = Filterplatte aus Porzellan mit konischem und Planschliff.
SR = Saugrohr.
GM = Gummimanschette.

In solchen Fällen hat sich eine Filtriervorrichtung von Dr. Boëtius¹⁾ als äußerst zweckmäßig erwiesen, die gestattet, selbst Substanzmengen von 0,1 g und weniger noch vollständig quantitativ zu erfassen.

Das Prinzip dieser Filtriervorrichtung ist aus der nebenstehenden Skizze ersichtlich. Auf ein sorgfältig plangeschliffenes Filterplättchen FPI aus Porzellan wird das Filter aufgelegt und durch das ebenfalls plangeschliffene, oben trichterartig erweiterte Filterrohr FR unverschiebbar festgehalten und aufgedrückt. Mit dem Saugrohr SR ist die Filterplatte durch einen konischen Schliff – zum Unterschied von ähnlichen bekannten Ap-

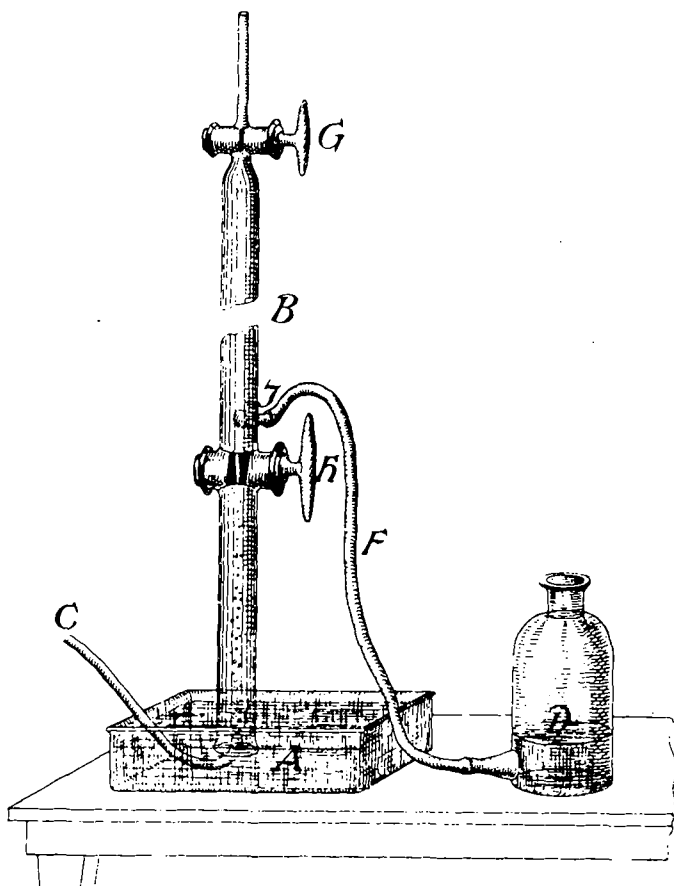
paraten – verbunden, der verhindert, daß selbst bei nicht ganz dicht und festsitzender Gummimanschette das Absaugen auf einem anderen Wege als durch die Löcher der Filterplatte erfolgen kann. Sämtliche Teile werden durch einen starkwandigen Gummischlauch zusammengehalten.

Da heute beim wissenschaftlich organisch-präparativen Arbeiten sehr oft solche geringe Substanzmengen erhalten werden, so dürfte diese Filtriervorrichtung eine willkommene Bereicherung unserer Hilfsmittel darstellen.

Ein praktisches Gassaugrohr.

Von Erich Müller und F. Friedrichs.

Vor längerer Zeit¹⁾ wurde ein Gasfangrohr beschrieben, an dem sich unterhalb der Graduierung ein in besonderer Weise durchbohrter Hahn befand, der es gestattete, je nach Wunsch das Rohr mit der pneumatischen Wanne oder mit einem Niveaurohr zu verbinden, so daß es möglich war, ein Gas in demselben Rohr, in dem man es auffängt, auch unter Atmosphärendruck zu messen. Um dem aufzufangenden Gase den ungehinderten Aufstieg in dem Rohr zu ermöglichen, mußte die Hahnbohrung weit und damit der Hahn sehr stark sein, wodurch



das Rohr wenig handlich und zudem kostspielig in der Herstellung wurde.

Es hat sich nun gezeigt, daß ein Gas auch durch ein enges Loch nach oben geht, wenn sich daneben ein zweites befindet, in dem das Sperrwasser nach unten gelangen kann, zumal wenn die beiden Löcher entgegengesetzt konisch gebohrt sind. Diese Erfahrung gestattet, dem Hahn wesentlich kleinere Dimensionen zu geben. Eine weitere Vereinfachung wird erreicht, wenn man den Verbindungsstutzen zum Niveaugefäß nicht an dem Hahn, sondern oberhalb desselben anbringt.

In der Fig. befindet sich ein Gasfangrohr der neuen Konstruktion gezeichnet. A ist die pneumatische Wanne, B das abgebrochene gezeichnete Gasfangrohr. Der seitliche Stutzen J und der Gummischlauch F verbinden das Gasfangrohr B mit dem Niveaugefäß D. Ist B mit der Sperrflüssigkeit gefüllt, so kann bei der gezeichneten Stellung des Hahnes H und geschlossenem Hahn G aus dem Gasentbindungsrohr C kommendes Gas in B aufgefangen werden. Soll es gemessen werden, so dreht man H um

¹⁾ Zu beziehen durch die Glasinstrumentenfabrik Ephraim Greiner, Stützerbach, Thür.

²⁾ Z. f. Elektrochemie 26, S. 76.