

Acidimetrische Formalin-Bestimmung

Die üblichen Methoden um Aldehyde titrimetrisch bestimmen zu können, basieren entweder auf der Sulfit-Methode in der die Freisetzung von NaOH bei der Sulfit-Addukt-Bildung genutzt wird oder aber auf einer iodometrischen Bestimmung bei der Formaldehyd durch Iod zu Ameisensäure oxidiert und der Iod-Überschuss durch Thiosulfat rücktitriert wird.

Hier wird eine weitere Methode vorgestellt, basierend auf einer acidimetrischen Titration, die in der Ausführung besonders einfach und zuverlässig ist. Die Grundlage dafür ist eine Methode aus "The Quantitative Analysis of Drugs" (3rd Edition, p. 263) - dort wird die "B.P. Method due to Blank and Finkenbeiner" beschrieben. Diese geht von deutlich konzentrierteren Reagenzien aus und erfordert auch eine relativ lange Reaktionszeit. Hier wurden die Konzentration und Reaktionsbedingungen ein wenig angepasst sodass sie auch für verdünntere Lösungen gut funktioniert und rasch ein zuverlässiges Ergebnis liefert.

Für eine Bestimmung anderer Aldehyde wie z.B. Acetaldehyd dürfte die Reaktion ungeeignet sein, da diese unter alkalischen Bedingungen relativ rasch unter Aldol-Kondensation reagieren.

Geräte:

Titrierkolben, Maßkolben, Bürette, Wasserbad oder Heizplatte.

Chemikalien:

Natriumhydroxidlösung, 0,1 N (C)



Salzsäure 0,1 N (C, Xi)



Formaldehydlösung (C, N, T)



Phenolphthaleinlösung (F, Xi, Xn)



Wasserstoffperoxid (C, O, Xi)



Durchführung:

Im Folgenden wird die Gehaltsbestimmung einer 37%igen Formalin-Lösung beschrieben. In entsprechender Abwandlung bei der Verdünnung bzw. Auswertung können auf diese Weise natürlich auch jederzeit wesentlich verdünntere Lösungen bestimmt werden.

In einem 100 ml Messkolben wurde ca. 1 ml der Formalinlösung (nominell: 37%) auf der Analysenwaage genau eingewogen. Die Einwaage betrug 1,0708 g. Das Formalin wurde mit dest. Wasser auf ca. 90 ml aufgefüllt, ein Tropfen Phenolphthalein-Lösung zugegeben und vorsichtig tropfenweise 0,1 mol/l NaOH bis zum Bleiben eines schwachen Rosatons zugegeben. Dann wurde mit dest. Wasser auf die 100 ml Marke aufgefüllt. Dieser erste Schritt ist notwendig, da Formalin oft - durch Oxidation oder aus dem Herstellprozess bedingt - merkliche Mengen an Ameisensäure enthalten kann, welche die spätere Bestimmung verfälschen können.

Von dieser Lösung wurden im 250 ml-Titrierkolben 15 ml vorgelegt und 25 ml einer genau gestellten 0,1 mol/l NaOH sowie 0,3 ml 35%iges H_2O_2 zugegeben. Der Titrierkolben wurde mit einem Uhrglas lose abgedeckt und 5 Minuten im siedenden Wasserbad stehen gelassen. Grundsätzlich kann auch z.B. mit einer Heizplatte erwärmt werden, es sollte nur darauf geachtet werden, dass nicht zu schnell bzw. zu heftig erhitzt wird, da sich sonst Formaldehyd verflüchtigen könnte bevor es oxidiert wird. Wenn kein 35%iges H_2O_2 zur Verfügung steht, kann auch eine entsprechend größere Menge einer verdünnteren Lösung eingesetzt werden. Da nur eine sehr geringe Menge H_2O_2 zugesetzt wird, habe ich auf eine vorherige Neutralisation verzichtet - für größere Zugaben oder besonders hohe Ansprüche an die Genauigkeit kann aber auch das H_2O_2 vorher gegen Phenolphthalein neutralisiert werden. Die Genauigkeit kann weiter noch etwas gesteigert werden, indem man beim Kochen das Gefäß mit einem Natronkalkrohr verschließt, um eine CO_2 -Aufnahme durch die Lauge zu asuzuschließen.

Während der Zeit am Wasserbad entfärbt sich die anfangs leicht rosarote Lösung, da unter diesen Bedingungen auch das Phenolphthalein oxidativ zerstört wird. Nach Ablauf der fünf Minuten wurde der Kolben aus dem Wasserbad genommen und in kaltem Wasser abgekühlt. Nun wurde erneut ein Tropfen Phenolphthalein zugesetzt und mit einer genau gestellten 0,1 mol/l HCl zurücktitriert, bis der Rosastich gerade eben verschwunden war.

In diesem Fall wurden 25 ml einer 0,1 mol/l NaOH mit Titerfaktor 0,9965 eingesetzt - das sind 2,491 mMol. In der ersten Bestimmung war der Verbrauch 4,70 ml einer 0,1 mol/l HCl mit Titerfaktor 1,041 - das sind 0,4893 mMol. Die Differenz - also 2,002 mMol - wurde durch das Formaldehyd verbraucht.

2,002 mMol Formaldehyd sind 60,11 mg. Die 60,11 mg waren in einem Aliquot von 15/100 der ursprünglichen Einwaage von 1,0708 g enthalten. Das entspricht einem Gehalt von 37,4% - sehr gut in Übereinstimmung mit der nominellen Gehaltsangabe der Formalinlösung.

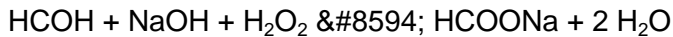
Eine zweite Bestimmung zur Kontrolle ergab bei der Rücktitration einen HCl-Verbrauch von 4,80 ml - nach dem gleichen Prinzip umgerechnet sind das 37,2%. Mittelwert der Bestimmungen: 37,3%

Entsorgung:

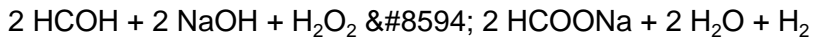
Die Lösung ist bereits neutralisiert und kann direkt zum Abwasser gegeben werden.

Erklärung:

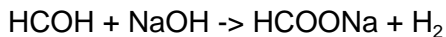
Im Alkalischen reagiert Formaldehyd mit H_2O_2 zu Ameisensäure, die durch die zugegebene Lauge neutralisiert wird:



Alternativ dazu können auch die Reaktionen:

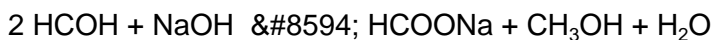


sowie:



ablaufen. Der Literatur nach (siehe z.B. J. Phys. Chem., Vol. 99, No. 18, 1995 - "Kinetics of Hydrogen Formation from Formaldehyde in Basic Aqueous Solutions" oder S. Kumar: "Clean Hydrogen Production Methods") wird das eher durch einen großen NaOH Überschuss ($>2 \text{ mol/l}$) begünstigt bzw. ist es eine sehr langsame Reaktion. Für die Auswertung ist das ohnehin ohne Bedeutung, da in jedem Fall 1 mol HCOH mit 1 mol NaOH umgesetzt wird.

Die andere Konkurrenzreaktion wäre die Cannizzaro-Disproportionierung nach:

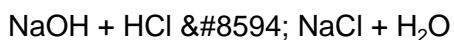


Da hierbei nur $1/2 \text{ mol NaOH}$ pro mol HCOH verbraucht wird, kann das grundsätzlich zu einer Verfälschung der Ergebnisse führen. Da die zugrundeliegende Reaktion je nach Verhältnissen dritter bis vierter Ordnung ist (siehe z.B. R.J.L. Martin, Australian Journal of Chemistry 7(4) 335 - 347 (1954) "The mechanism of the Cannizzaro reaction of Formaldehyde") und die Reaktionsgeschwindigkeit nach

$$k \cdot [\text{HCOH}]^2 \cdot [\text{OH}^-]$$

stark von der Formaldehyd-Konzentration sowie auch von der Hydroxid-Konzentration abhängt, sind die verdünnten Verhältnisse, die ich gewählt habe, grundsätzlich für die Unterdrückung dieser Nebenreaktion förderlich.

Der Überschuss an NaOH wird mit HCl zurücktitriert:



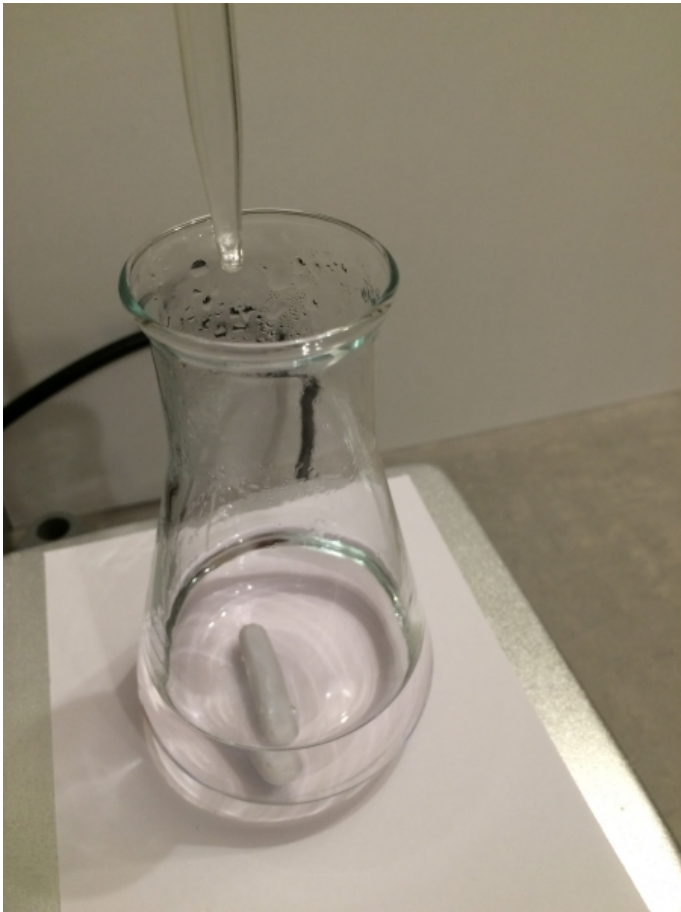
Bilder:



Die vorbereitete Probenlösung im Messkolben, gerade schwach rosa eingestellt



Vor der Titration



Nach dem Umschlag - ein ganz leicht blassrosa Stich ist gerade noch erkennbar