

39. Motoi Wadano: Über die saure Natur wäßriger Formaldehyd-Lösungen.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Abt. Hess, Berlin-Dahlem.]
(Eingegangen am 22. Dezember 1933.)

Im Zusammenhang mit der voranstehenden Untersuchung über den Depolymerisations-Mechanismus beim Formaldehyd in verdünnten wäßrigen Lösungen interessierte das Verhalten derartiger Lösungen bei der potentiometrischen Titration.

Potentiometrische Messungen an wäßrigen Formaldehyd-Lösungen sind von H. v. Euler und T. Lövgren¹⁾ zur Bestimmung der Dissoziationskonstanten des Formaldehyds bei $p_H = 10.53$ bis $p_H = 11.06$ durchgeführt und von der Größenordnung 10^{-14} gefunden worden. In der vorliegenden Arbeit sollte festgestellt werden, ob sich bei der potentiometrischen Titration Anhaltspunkte für den basischen Charakter des in Wasser gelösten Formaldehyds ergeben, und ob die aus verschiedenen vorbehandelten Präparaten von polymerem Formaldehyd hergestellten Lösungen sich durch diese Methode charakterisieren lassen.

Die untersuchten Formaldehyd-Lösungen wurden aus Paraformaldehyd und α -Poly-oxymethylen nach den Angaben von F. Auerbach und H. Barschall²⁾ durch Sublimation in eisgekühltes Leitfähigkeits-Wasser hinein dargestellt. Bei verschiedenen Versuchen wurde der Paraformaldehyd vor der Sublimation mit Leitfähigkeits-Wasser so lange gewaschen, bis das Waschwasser durch Methylorange gelb gefärbt wurde.

Die potentiometrische Titration wurde in üblicher Weise mit der Wasserstoff-Elektrode bei durchströmendem Wasserstoff³⁾ und mit der gesättigten Kalomel-Elektrode als Vergleichs-Elektrode durchgeführt. In Fig. 1 ist das Ergebnis der Titration von wäßrigen Formaldehyd-Lösungen mit $n/50$ -NaOH bei verschiedener Formaldehyd-Konzentration wiedergegeben. Die Kurven haben den Charakter von Titrations-Kurven einer verhältnismäßig starken Säure. Sie entsprechen einer Säure-Dissoziationskonstante, die etwa 10^9 -mal größer ist, als die von H. v. Euler für Formaldehyd bestimmte Säure-Dissoziationskonstante.

Aus Fig. 2 geht hervor, daß die Lage der Titrations-Kurven bei gleicher Formaldehyd-Konzentration von der Art der Herstellung der Formaldehyd-Lösungen abhängt. Der Charakter der Titrations-Kurven als der einer starken Säure ist demnach nicht durch den gelösten Formaldehyd selbst bedingt, sondern durch die Gegenwart einer sauren Substanz, deren Menge von den Darstellungs-Bedingungen der Formaldehyd-Lösungen abhängt.

In Tabelle I, Spalte 4 ist die Anzahl Säure-Äquivalente enthalten, die bei den verschiedenen Präparaten bis zum Neutralisations-Sprung verbraucht wird. Berechnet man aus diesen Zahlen und dem Verlauf der Neutralisations-Kurve die Dissoziationskonstante der sauren Verunreinigung, so ergibt sich für die Messungen, die sich mit genügender Genauigkeit auswerten lassen,

¹⁾ H. v. Euler u. T. Lövgren, Ztschr. anorgan. Chem. **147**, 123 [1925]; vergl. auch H. u. A. Euler, B. **38**, 2551 [1905]; F. Auerbach, B. **38** 2833 [1905]; H. v. Euler, B. **39**, 36 [1906].

²⁾ F. Auerbach u. H. Barschall, Arbb. Kaiserl. Gesundheitsamt **22**, 4 [1905].

³⁾ Nach Hildebrand, Journ. Amer. chem. Soc. **35**, 847 [1913].

der Wert $1.41 - 1.74 \times 10^{-4}$. Für die übrigen Messungen wird die Dissoziationskonstante von der gleichen Größenordnung gefunden. Da für Ameisen-

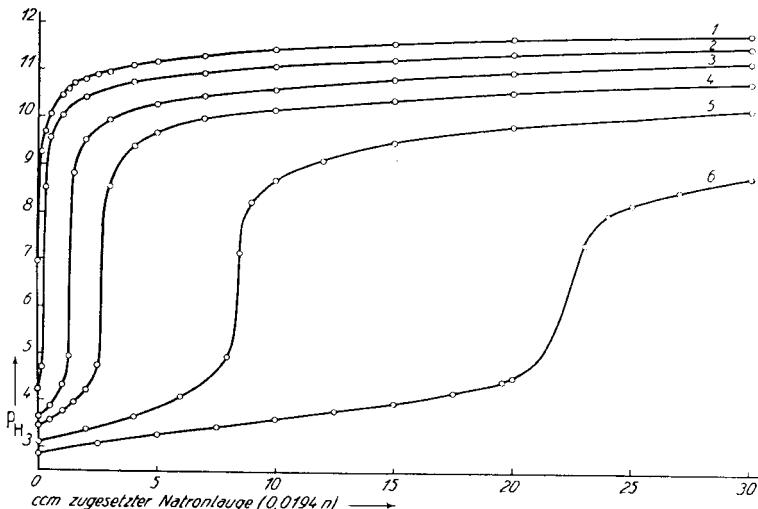


Fig. 1. Potentiometrische Titrations-Kurven von wässrigen Formaldehyd-Lösungen in Abhängigkeit von der Formaldehyd-Konzentration. Kurve 1 Leitfähigkeits-Wasser, Kurve 2 0.08965-n., Kurve 3 0.4483-n., Kurve 4 0.8965-n., Kurve 5 2.849-n., Kurve 6 7.77-n. Formaldehyd-Lösung.

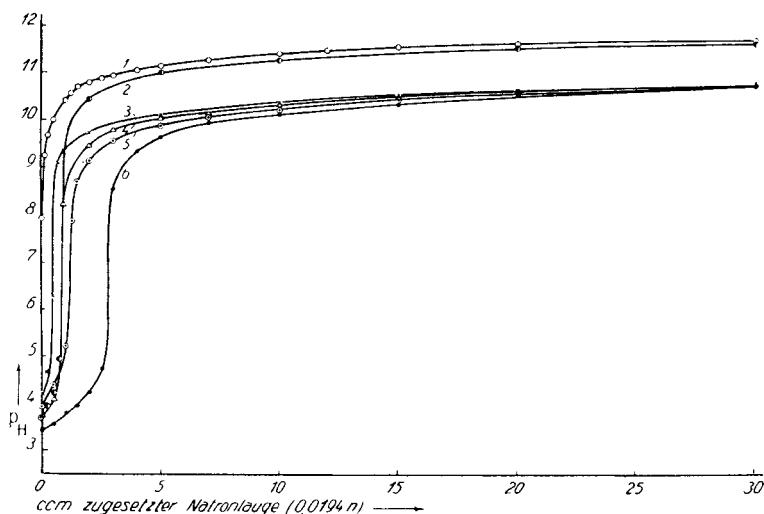


Fig. 2. Potentiometrische Titrationskurven wässriger Formaldehyd-Lösungen, hergestellt aus polymeren Formaldehyd-Präparaten verschiedenen Reinheitsgrades. Kurve 1 Leitfähigkeits-Wasser, Kurve 2 3.886×10^{-6} -n. Ameisensäure, Kurve 3 aus α -Poly-oxy-methylen durch Sublimation, Kurve 4 aus gereinigtem Paraformaldehyd durch Sublimation, Kurve 5 aus ungereinigtem Paraformaldehyd durch Auskochen, Kurve 6 aus ungereinigtem Paraformaldehyd durch Sublimation.

säure in der Literatur die Dissoziationskonstante zu 1.91×10^{-4} — 2.2×10^{-4} angegeben wird⁴⁾ und aus chemischen Gründen das Entstehen von Ameisensäure bei der Herstellung von Formaldehyd und seinen Lösungen recht wahrscheinlich ist, dürfte die in Frage stehende Verunreinigung der aus Paraformaldehyd und α -Poly-oxymethylen durch Sublimation bei 160 — 170° erhaltenen Lösungen im wesentlichen mit Ameisensäure identisch sein.

Tabelle 1.

Präp.	Nr. der Kurve Nr. in Fig.	Formaldehyd-Lösung		Konzentrat. der Verunreinigung (Ameisensäure) in Säure-Äquivalenten $\times 10^{-3}$	Dis- soziations- konstante $\times 10^{-4}$
		Konzentration in Vol.-%	in Molen/1000 ccm		
I	2 in Fig. 1	0.269	0.08965	0.117	0.48 ⁵⁾
	3 in Fig. 1	1.34	0.4483	0.583	1.46
	6 in Fig. 2	2.69	0.8965	1.17	1.41
	4 in Fig. 1 } }	8.53	2.8490	3.29	— ⁶⁾
2	6 in Fig. 1	23.3	7.770	8.94	— ⁶⁾
	5 in Fig. 2	2.69	0.8965	0.486	0.303 ⁷⁾
3	4 in Fig. 2	2.69	0.8965	0.389	1.74
4	3 in Fig. 2	2.69	0.8965	0.194	0.373 ⁵⁾
5	2 in Fig. 2	0.00	—	0.389	1.44

In Übereinstimmung mit dieser Annahme fallen die Titrations-Kurven von Ameisensäure entsprechender Konzentration mit dem Teil der Titrations-Kurven der Formaldehyd-Lösungen zusammen, der durch die saure Verunreinigung der Lösungen bedingt wird (vergl. Kurve 3 in Fig. 2).

Die Folgerung, daß die Form der Titrations-Kurven der Formaldehyd-Lösungen durch die Gegenwart einer zweiten sauren Substanz bedingt wird, steht in guter Übereinstimmung mit der Feststellung, daß die durch den Neutralisations-Sprung der Kurven ermittelbaren Mengen an saurer Verunreinigung direkt proportional der Formaldehyd-Konzentration sind (vergl. Fig. 3).

Der nicht mit der Ameisensäure-Titrationskurve zusammenfallende

⁴⁾ vergl. W. Ostwald, Ztschr. physikal. Chem. **3**, 170 [1889]; F. Auerbach u. H. Zeglin, Ztschr. physikal. Chem. **103**, 178 [1922]; M. Mizutani, Ztschr. physikal. Chem. **118**, 318, 327 [1926]; M. Kolthoff, Farben-Indicatoren, 2. Aufl., S. 163 [1923].

⁵⁾ Ungenauer Wert infolge zu geringer Konzentration.

⁶⁾ Werte nicht berechnet, weil bei der hohen Formaldehyd-Konzentration das Ionen-Produkt des Wassers in unbekannter Weise verschoben wird.

⁷⁾ Wert gestört durch andere Verunreinigungen (vergl. Darstellung der Lösung).

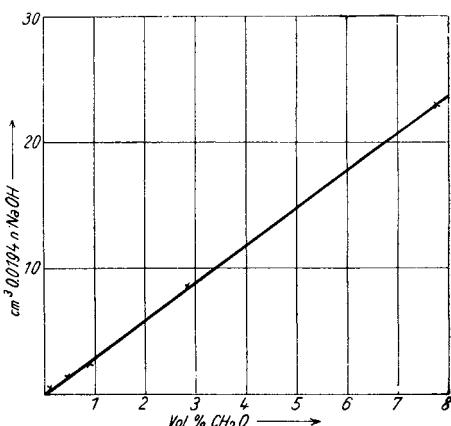


Fig. 3. Menge der sauren Verunreinigung in $\text{cm}^3 0.0194\text{-n NaOH}$ in Abhängigkeit von der Formaldehyd-Konzentration.

Teil der Kurve der Formaldehyd-Lösungen wäre dann durch den Neutralisationsvorgang des Formaldehyds bedingt. Auch diese Folgerung stimmt gut mit den Angaben der Literatur überein. Wie Tabelle 2 zeigt, ergibt dieser Kurven-Abschnitt der Titrations-Kurve Werte für die Dissoziationskonstante für Formaldehyd, die mit den von H. v. Euler bzw. H. v. Euler und T. Lövgren ermittelten Werten befriedigend übereinstimmen: 1×10^{-14} bei 0° bzw. 3.3×10^{-13} bei 50° gegenüber dem von uns gefundenen Wert von 1.62×10^{-13} bei 23° ⁸⁾.

Die Titrations-Kurven von Formaldehyd-Lösungen stellen demnach Superpositions-Kurven dar, die sich aus der Neutralisations-Kurve der Ameisensäure und der des Formaldehyds selbst zusammensetzen. Die bisher nach den bekannten Vorschriften in üblicher Weise hergestellte reinste Lösung wurde durch Sublimation von α -Poly-oxymethylen⁹⁾ erhalten und erwies sich noch als ameisensäure-haltig (vergl. Tabelle 1, Präparat 4). Die Gegenwart von Ameisensäure in wäßrigen Formaldehyd-Lösungen ist bisher noch in keinem Falle nachweislich ausgeschlossen worden.

Tabelle 2.
Formaldehyd-Lösung

Präp.	Nr.	Konzentration	Temperatur	Dis-
	der Kurve	in Vol.-% in Molen/1000 ccm		soziations-
	in Fig.			$\times 10^{-13}$
1	2 in Fig. 1	0.269	0.08965	23.15 \pm 0.15
	3 in Fig. 1	1.34	0.4483	21.05 \pm 0.05
	6 in Fig. 2 }	2.69	0.8965	20.9 \pm 0.1
	4 in Fig. 1 }	2.69	0.8965	1.64
2	5 in Fig. 2	2.69	0.8965	24 \pm 1
3	4 in Fig. 2	2.69	0.8965	24.8 \pm 0.7
4	3 in Fig. 2	2.69	0.8965	22.4 \pm 0.6
				23.4 \pm 2.4
				1.62 im Mittel

Da nach den Ergebnissen der voranstehenden Mitteilung das Verhalten wäßriger Formaldehyd-Lösungen auffallend stark von der Gegenwart geringer Mengen von Wasserstoff- und Hydroxyl-Ionen abhängt, empfiehlt es sich, bei Untersuchungen an wäßrigen Formaldehyd-Lösungen auf diesen Gehalt an sauren Verunreinigungen besonders zu achten.

Die Verfolgung der Titrations-Kurve in Richtung kleiner p_{H} -Werte führte zu dem Ergebnis, daß keinerlei basische Eigenschaften des Formaldehyds potentiometrisch nachweisbar sind. Die Grenze der potentiometrischen Bestimmbarkeit der Dissoziationskonstanten liegt nach Michaelis bei 10^{-15} . Die Basen-Dissoziationskonstante kann daher nach den Ergeb-

⁸⁾ Da die Dissoziationskonstante des Formaldehyds von Euler und seinen Mitarbeitern unter anderem auch auf kryoskopischem Wege bestimmt worden ist, bedeutet diese Übereinstimmung, daß das zur Ermittlung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration gemessene elektrische Potential tatsächlich der Wasserstoff-Ionen-Konzentration entspricht und nicht etwa durch ein Reduktions-Potential mitbedingt wird. Eine außerhalb der Fehlergrenze der Versuchsmethode fallende Störung durch ein Reduktions-Potential ist auch deshalb auszuschließen, weil die gefundene Dissoziationskonstante unabhängig von der Formaldehyd-Konzentration, dem p_{H} der Herkunft der Formaldehyd-Lösung und der Zeit ist (vergl. Tabelle 3 und 4, S. 196—197).

⁹⁾ Zur Nomenklatur vergl. F. Auerbach u. H. Barschall, I. c. 27, 8 [1907].

nissen der voranstehenden Mitteilung, nach der diese bei 1.62×10^{-20} liegt, potentiometrisch nicht ermittelt werden.

Ausführung der Versuche.

Zur potentiometrischen Titration wurde in der üblichen Brücken-Anordnung das Capillar-Elektrometer durch ein hochempfindliches Spiegel-Galvanometer (Modell Siemens-Halske, innerer Widerstand etwa 80 Ohm) ersetzt. Als Titriergefäß diente ein Rundkolben von 100 ccm Inhalt, der mit mehrfach durchbohrtem Gummistopfen verschlossen war, durch dessen Löcher 1) eine Elektrode nach Hildebrand, 2) ein mit Gelatine-KCl gefülltes Verbindungsstück, 3) ein mit einem Natronkalkrohr verschlossenes Glasrohr zum Ableiten des Wasserstoffes und 4) das Zuflußrohr der Bürette in den Kolben eingeführt waren. Zur Herstellung der $n/_{50}$ -Natronlauge wurde Leitfähigkeits-Wasser und nach Sörensen hergestellte, kohlensäure-freie Natronlauge verwendet, die aus Natriummetall bereitet wurde. Bei allen Operationen war Kohlensäure sorgfältigst ausgeschlossen. Es wurden nur gut paraffinierte Gefäße verwendet, das Leitfähigkeits-Wasser wurde in kohlensäure-freier Luft aufbewahrt und nur unter Ausschluß von Kohlensäure umgefüllt. Auch das Füllen der Bürette geschah unter Ausschluß von Kohlensäure.

Die Wasserstoff-Elektrode mit durchströmendem Wasserstoff wurde gewählt, weil die Chinhydron-Elektrode unbrauchbare Ergebnisse lieferte (Reaktion zwischen Formaldehyd und Chinhydron?). Bei Verwendung der Elektrode mit ruhendem Wasserstoff wurden starke Potential-Schwankungen beim Schütteln beobachtet, wenn das p_H unterhalb 1 und oberhalb 7 gemessen wurde (bis zu 10 mV). Der verwendete Wasserstoff wurde einer Gasflasche entnommen und zur Reinigung durch alkalisches Pyrogallol, 60-proz. Kalilauge, Leitfähigkeits-Wasser und durch ein 20 cm dickes Baumwoll-Filter geleitet.

Herstellung der Lösungen: Zur Herstellung der Formaldehyd-Lösungen wurde Poly-oxymethylen bzw. Paraformaldehyd verschiedener Vorbehandlung in einer Glasretorte aus Jenaer Glas im Paraffinbade bei $160-170^\circ$ im trocknen Stickstoffstrom erhitzt und der absublimierende Formaldehyd in zwei eisgekühlten, hintereinander geschalteten Waschflaschen aufgefangen. Dabei wurde der zu Beginn der Sublimation übergehende Anteil verworfen.

Vorbehandlung des Paraformaldehyds: a) 100 g Paraformaldehyd wurden mit 50 ccm Leitfähigkeits-Wasser während einiger Stunden auf der Maschine geschüttelt und durch eine Glasfritten-Nutsche filtriert. Die filtrierte Lösung war gegen Methylorange sauer. Nach 7-maliger Wiederholung war das Waschwasser gegen Lackmus neutral. Nach dem Trocknen des Präparates über konz. Schwefelsäure wurde wie angegeben sublimiert. Das so erhaltene Präparat entspricht Kurve 4 in Fig. 2 bzw. Präparat 3 in Tabelle I. — b) 100 g Paraformaldehyd wurden mit 300 ccm Leitfähigkeits-Wasser in einem ausgedämpften Jenaer Glaskolben am Rückflußküller unter Kochen im Verlaufe von 2 Stdn. gelöst, die erhaltene Lösung filtriert und auf die entsprechende Konzentration verdünnt. Dieses Präparat entspricht Kurve 5 in Fig. 2 bzw. Präparat 2 in Tabelle I. — c) α -Poly-oxymethylen, hergestellt nach der Vorschrift von F. Auerbach und H. Bar-

schall durch Fällen von 10 Vol.-Tl. einer 38 vol.-proz. Formaldehyd-Lösung mit 1 Vol.-Tl. Schwefelsäure ($d = 1.82$), wurde nach dem Abfiltrieren wie unter a) 12-mal mit Leitfähigkeits-Wasser behandelt. Das Waschwasser war dann schwefelsäure-frei und gegen Lackmus neutral. Das α -Polyoxymethylen wurde nach dem Trocknen über Schwefelsäure im üblicher Weise sublimiert. Nach dem Aufschluß mit Salpetersäure erwies sich das Präparat frei von Schwefelsäure; es entspricht Kurve 3 in Fig. 2 bzw. Präparat 4 in Tabelle I. — d) Unvorbehandelter, käuflicher Paraformaldehyd wurde in üblicher Weise sublimiert. Die so erhaltene Lösung entspricht Kurve 6 in Fig. 2 bzw. Präparat 1 in Tabelle I.

Tabelle 3. Dissoziationskonstante von Formaldehyd (K) bei verschiedener Formaldehyd-Konzentration, verschiedenem p_H und verschiedenen Formaldehyd-Präparaten (Gegenwart verschiedener Mengen Ameisensäure). Titriert mit 0.0194-n. NaOH; Temp. $23.1^\circ \pm 2.3^\circ$.

Formaldehyd-Präparat Nr. 1

0.08965-n. (entspr. Kurve 2 in Fig. 1)		0.4483-n. (entspr. Kurve 3 in Fig. 1)		0.8965-n. (entspr. Kurve 4 in Fig. 1)	
p_H	$K \times 10^{-13}$	p_H	$K \times 10^{-13}$	p_H	$K \times 10^{-13}$
9.56	—	9.53	0.58*)	9.36	1.21
10.03	0.98*)	9.92	1.06	9.63	1.59
10.42	1.22	10.26	1.30	9.94	1.73
10.72	1.53	10.42	1.49	12.11	2.09
10.93	1.92	10.59	1.54	10.35	1.99
11.07	1.98	10.80	1.46	10.52	1.89
11.22	2.04	10.96	1.34	10.75	1.71
11.35	1.88	11.13	1.34	10.95	1.32
11.49	1.94	11.25	1.27	11.09	1.26
11.57	1.74	11.37	1.18	—	—
11.63	2.09	—	—	—	—
Im Mittel		<u>1.82</u>		<u>1.33</u>	
Mittelwert 1.66×10^{-13}					

Mittelwert 1.66×10^{-13}

Formaldehyd-Präparat Nr. 2 Formaldehyd-Präparat Nr. 3 Formaldehyd-Präparat Nr. 4

0.8965-n. (entspr. Kurve 5 in Fig. 2)		0.8965-n. (entspr. Kurve 4 in Fig. 2)		0.8965-n. (entspr. Kurve 3 in Fig. 2)	
p_H	$K \times 10^{-13}$	p_H	$K \times 10^{-13}$	p_H	$K \times 10^{-13}$
9.48	1.08	8.73	1.95	9.07	—
9.76	1.16	9.17	1.51	9.29	0.67*)
10.02	1.38	9.58	1.54	9.60	1.30
10.16	1.56	9.89	1.79	10.08	1.42
10.35	1.50	10.09	1.76	10.33	1.71
10.49	1.64	10.22	2.00	10.45	1.93
10.63	1.59	10.42	1.92	10.60	1.81
10.75	1.84	10.54	1.96	10.75	1.89
10.89	1.61	10.70	2.02	10.93	1.29
11.00	1.62	10.87	1.64	10.99	1.69
—	—	10.97	1.71	—	—
Im Mittel		<u>1.50</u>		<u>1.80</u>	
Mittelwert 1.64×10^{-13}					

Mittelwert 1.64×10^{-13}

*) Da im Gebiet des Steilanstieges der Titrationskurve die p_H -Werte ungenau sind, ist dieser Wert zur Bestimmung des Mittelwertes nicht verwendet worden.

Tabelle 4. p_H von alkalischen Formaldehyd-Lösungen in Abhängigkeit von der Zeit. 0.0092-n. NaOH, entsprechend $p_H = 11.93$ bei Abwesenheit von Formaldehyd.

Gemessen nach Min.	p_H bei Formaldehyd-Konzentration 0.0051-n.	0.051-n.	0.51-n.
5	11.82	—	10.65
10	11.84	11.48	10.68
20	11.89	11.60	—
30	11.90	11.63	10.73
45	—	11.64	10.74
60	11.89	11.64	10.76
90	—	—	10.78
120	11.89	11.62	10.79
150	—	—	10.79
1080	11.91	11.64	10.81

40. F. Vieböck: Oxydation des Thebains mit Manganiacetat.

[Aus d. Pharmazeut.-chem. Universitäts-Laborat. Wien.]
(Eingegangen am 28. Dezember 1933.)

Bei Oxydations-Versuchen am Bixin, die ich in der Absicht, einen schrittweisen Abbau zu erreichen, unternahm, konnte ich beobachten, daß mit Manganiacetat je nach der Wahl des Lösungsmittels 1 bzw. 2 Sauerstoffatome besonders rasch verbraucht werden¹⁾. Eine weitere Oxydation verläuft dann vergleichsweise nur mehr sehr langsam. Das Manganiacetat wirkt dabei so, daß für 1 Sauerstoffatom an eine Doppelbindung 1 Hydroxyl und 1 Acetoxyl angelagert werden, was einer Addition von Peressigsäure gleichkommt. Wurde die Oxydation bei Gegenwart von Essigsäure-anhydrid vorgenommen, so ergab sich z. B. bei der Oxydation mit 2 Sauerstoffatomen lediglich ein Triacetat. 1 Hydroxyl war also nicht verestert, was vermutlich mit seiner tertiären Natur zusammenhängt²⁾. Beim weiteren Abbau wurde nach vollständiger Hydrierung und Verseifung der Acetylgruppen mit Erfolg von der Glykol-Spaltung nach R. Criegee³⁾ mit Bleitetraacetat Gebrauch gemacht. Dabei zeigte sich aber überraschender Weise, daß das Molekül in der Mitte gespalten wurde und das Manganiacetat demnach die in der Mitte liegende Doppelbindung angegriffen haben mußte.

Isolierte Doppelbindungen werden von Manganiacetat, wie aus quantitativen Versuchen an Crotonsäure, Itaconsäure, Ölsäure usw. hervorgeht, kaum oder garnicht angegriffen. Ich kann daher vorläufig nur aussagen, daß zum Angriff an einer Doppelbindung eine besondere Reaktionsfähigkeit gegeben sein muß.

In derartige Oxydationen mit Manganiacetat wurde auch das Thebain einbezogen, das nach der Formulierung von Schöpf zwei konjugierte Doppelbindungen aufweist. Die Oxydation verläuft hier ebenfalls derart, daß an eine Doppelbindung (8:14) Hydroxyl und Acetoxyl angelagert werden. Es entsteht ein gut krystallisierender Körper (I) vom Schmp. 198° (Kupfer-

¹⁾ Da das Ausgangsmaterial (Orlean-Paste) derzeit nicht zu beschaffen ist, mußte die Arbeit unterbrochen werden.

²⁾ vergl. a. A. Windaus u. Lüttringhaus, A. 481, 123.

³⁾ A. 507, 159.