

647. B. Tollens und F. Mayer: Ueber die Bestimmung der Moleculargrösse des Paraformaldehydes mittelst Raoult's Gefriermethode.

(Eingegangen am 20. December.)

Im 7. Hefte dieses Jahrganges dieser Berichte haben wir auf Seite 1566 die Resultate mitgetheilt, welche wir in einer Reihe von Gefrierversuchen nach Raoult's Methode erhalten hatten. Heissbereitete Lösungen von Oxymethylen in Wasser zeigten Gefrierpunktsdepressionen, welche genügend genau den für die Formel, CH_2O , des einfachen Formaldehydes berechneten, entsprechen.

Hierdurch war bewiesen, dass in unseren bei 130° hergestellten Lösungen statt des ursprünglich vorhandenen Oxymethylens wirkliches Formaldehyd vorhanden war. Wie wir damals schon andeuteten, war jedoch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass bei längerem Stehen dieser Lösungen Polymerisation und Rückverwandlung in Oxymethylen oder derartiges eintreten möchte, was sich durch Verringerung der Gefrierpunktsdepression zeigen musste.

Wir haben deshalb die im April und Mai bereiteten Lösungen in Röhren eingeschmolzen aufbewahrt und im October wieder auf ihren Gefrierpunkt untersucht.

	Oxymethylen auf 100 g Wasser	Beobachtete Depression	Gefrierpunktsdepression für 1 g Substanz Δ	$\frac{19}{\Delta}$ Moleculargewicht	Früher gefundenes Moleculargewicht	Berechnet für CH_2O
Lösung I.	2.853 g	$\left. \begin{matrix} 1.580 \\ 1.600 \end{matrix} \right\} 1.590$	$\frac{1.590}{2.853} = 0.5570$	34.1	34	30
» II.	2.742 g	$\left. \begin{matrix} 1.6370 \\ 1.6170 \\ 1.6070 \end{matrix} \right\} 1.6200$	$\frac{1.6200}{2.742} = 0.5910$	32.1	34	—
» III. (v. 26. April)	1.663 g	$\left. \begin{matrix} 0.900 \\ 0.900 \end{matrix} \right\} 0.900$	$\frac{0.900}{1.663} = 0.5510$	34.5	—	—

Aus diesen Zahlen, welche völlig mit den früher erhaltenen übereinstimmen, folgt unzweifelhaft, dass die genannten Lösungen sich selbst bei fast 6 monatelangem Stehen nicht polymerisirt haben, und dass in ihnen auch nach dieser Zeit noch wirkliches Formaldehyd, CH_2O , vorhanden ist.

Diese verdünnten Lösungen zeigen noch die Eigenschaft, welche man an Lösungen des nach Analogie mit dem Acetaldehyd recht flüchtigen Formaldehydes vermuthen muss, nämlich diejenige, etwas

des letzteren abdunsten zu lassen, denn sie besitzen starken, stechenden Geruch; andererseits aber beweist die Anreicherung solcher Flüssigkeiten an Formaldehyd, wenn man sie eindampft oder über Schwefelsäure verdunsten lässt, dass während des Verdunstens sich das einfache Formaldehyd in eine weniger flüchtige Modification umwandelt; und das schliesslich hinterbleibende Oxymethylen besitzt unzweifelhaft ein bedeutend höheres Molekül als CH_2O .

Die einfachste Erklärung des Nichtverdampfens alles Formaldehydes beim Eindunsten seiner Lösungen, nämlich die Annahme der directen Umwandlung in Oxymethylen, trifft aber auf den schwer erklärlichen Umstand, dass das Oxymethylen ein in Wasser fast ganz unlöslicher Körper ist, den wir erst durch Erhitzen mit Wasser auf 130° wieder haben völlig in Lösung bringen können, und unmöglich kann das Oxymethylen in den 40 oder mehr Procente Formaldehyd enthaltenden Lösungen enthalten sein, welche man nach dem Darstellungsverfahren des Einen von uns ¹⁾ entweder in der ersten Flasche des Apparates gleich erhält oder doch durch Verdunsten oder Abdestilliren verdünnterer Lösungen gewinnt.

Lässt man Formaldehydlösungen über Schwefelsäure verdunsten, so wird die Flüssigkeit allmählich dicklich, und weiche Ausscheidungen füllen sie an, allmählich werden diese hart, opak, und schliesslich ist trockenes Oxymethylen vorhanden. Wie wir gefunden haben, lösen sich die weichen flockigen Massen, wenigstens bald nach dem Herausnehmen aus dem Dampftopfexsiccator, wenn man sie in Wasser von gewöhnlicher Temperatur bringt, im Laufe einer halben Stunde wieder auf, und auch die nach dem Stehen am Licht, jedoch ohne fortgesetzte Verdunstung, weiter sich aus der concentrirten Lösung abscheidenden Flocken lösen sich bis auf flockige oder zuweilen krystallinisch erscheinende Partikelchen ebenfalls allmählich in Wasser.

Es deutet dies Verhalten auf eine besondere, vom Oxymethylen von Butlerow und Hofmann verschiedene Modification des Formaldehydes in den concentrirten Lösungen, und dies musste mit Hülfe des Gefrierverfahrens zu ergründen sein.

Zu diesem Zwecke haben wir 100 g 27-procentiges Formaldehyd in dem früher beschriebenen Dampftopf-Exsiccator eindunsten lassen; als die weichen Ausscheidungen reichlich vorhanden waren, haben wir die überstehende Flüssigkeit durch ein Stückchen Gaze abgossen und durch mehrmaliges Zurückgiessen eine klare Flüssigkeit erhalten.

Die Titration nach Legler gab folgendes Resultat:

I. 0.5566 g erforderten mit 60 ccm verdünntem Ammoniak vermischt nach einer Stunde 35.65 ccm Drittel-Normal-Oxalsäure, während 60 ccm desselben Ammoniaks 52.387 ccm derselben Säure sättigten. Somit hatte das

¹⁾ Diese Berichte XXI, 2133. Ann. Chem. Pharm. 243, 335 Anm.

Formaldehyd soviel Ammoniak verbraucht, wie 16.737 cem Drittel-Normal-Oxalsäure entspricht, und dies ist (1 cem $\frac{1}{3}$ N.-Ox. = 0.015 g CH_2O) 0.25105 g CH_2O oder 45.12 pCt.

II. 0.4873 g hatten nach 16stündigem Stehen mit Ammoniak soviel des letzteren gebunden, wie 14.475 cem Drittel-Normal-Oxalsäure entspricht; gleich 0.21712 g CH_2O oder 44.56 pCt.

Mittel 44.84 pCt.

III. 5.1662 g der obigen Formaldehydlösung (= 2.3165 g CH_2O) wurden mit 98.9511 g Wasser vermischt. Somit waren in 104.4173 g Lösung 2.3165 g CH_2O oder 100 g Wasser hielten 2.2755 g Formaldehyd.

Die Lösung wurde bald nach der Bereitung, dann nach 2 Stunden, und am folgenden Tage untersucht.

	Beobachtete Depression	Gefrierpunktsdepression für 1 g Substanz A	$\frac{19}{\bar{\Delta}}$ Molecular-Gewicht	Berechnet für CH_2O
20 Minuten nach der Lösung	$\left. \begin{matrix} 0.96^\circ \\ 0.94^\circ \\ 0.95^\circ \end{matrix} \right\} 0.95^\circ$	$\frac{0.95^\circ}{2.2755} = 0.418^\circ$	45.5	30
$2\frac{1}{2}$ Stunden nach der Lösung	$\left. \begin{matrix} 1.52^\circ \\ 1.51^\circ \end{matrix} \right\} 1.525^\circ$	$\frac{1.515^\circ}{2.2755} = 0.666^\circ$	28.5	—
am folgenden Tage	$\left. \begin{matrix} 1.55^\circ \\ 1.59^\circ \\ 1.51^\circ \\ 1.55^\circ \end{matrix} \right\} 1.55^\circ$	$\frac{1.55^\circ}{2.2755} = 0.681^\circ$	27.9	—

Wir haben somit für die $2\frac{1}{2}$ Stunde gestandene und die am folgenden Tage untersuchte Lösung fast die normale Zahl des Formaldehydes, für die bald nach der Herstellung untersuchte Lösung dagegen eine mehr als $1\frac{1}{2}$ Mal so grosse Zahl gefunden.

Diese höhere am Anfange erhaltene Zahl weist auf eine höhere Condensation des in der concentrirten Lösung vorhanden gewesenen Formaldehydes hin. Um diese Condensation womöglich noch mehr beizubehalten als in dem eben beschriebenen Versuche, kühlten wir zu einem neuen Versuche das Verdünnungswasser auf 0° ab, mischten möglichst schnell etwas concentrirtes Formaldehyd zu und brachten die Mischung sofort in den Apparat, so dass wenige Minuten nachher der Erstarrungspunkt abgelesen werden konnte. Dies wurde einige Male wiederholt, ohne dass die Flüssigkeit sich weiter als eben zum Schmelzen des Eises erwärmte, darauf wurde auf 15.5° erwärmt und das Gefrieren wiederholt, und weiter nach 3 Stunden und am folgenden Tage, während welcher Zeit die Flüssigkeit sich bei Zimmertemperatur befand, der Gefrierversuch erneuert.

Nachträgliche Titrirung ergab den Gehalt der Flüssigkeit an Formaldehyd zu 1.899 g CH₂O auf 100 g Wasser¹⁾

	Beobachtete Depression	Gefrierpunktsdepression für 1 g Substanz A	19 A Moleculargewicht	Berechnet für CH ₂ O
a) Sofort ohne Erwärmung	$\left. \begin{matrix} 0.7^{\circ} \\ 0.7^{\circ} \\ 0.7^{\circ} \end{matrix} \right\} 0.7^{\circ}$	$\frac{0.7^{\circ}}{1.899} = 0.369^{\circ}$	51.5	30
b) nach $\frac{1}{2}$ Stunde, vorher auf 15.5 ^o erwärmt	$\left. \begin{matrix} 0.77^{\circ} \\ 0.79^{\circ} \end{matrix} \right\} 0.78^{\circ}$	$\frac{0.78^{\circ}}{1.899} = 0.411^{\circ}$	46.2	—
c) nach 3 Stunden	$\left. \begin{matrix} 1.50^{\circ} \\ 1.50^{\circ} \end{matrix} \right\} 1.50^{\circ}$	$\frac{1.50^{\circ}}{1.899} = 0.779^{\circ}$	24.4	—
d) am folgenden Tage	$\left. \begin{matrix} 1.43^{\circ} \\ 1.45^{\circ} \\ 1.46^{\circ} \end{matrix} \right\} 1.447^{\circ}$	$\frac{1.447^{\circ}}{1.899} = 0.762^{\circ}$	24.9	—

Hier hat sich nun überzeugend gezeigt, dass in der That in der frischbereiteten Lösung der concentrirten Flüssigkeit ein Polymerisationsproduct vorhanden ist, und zwar ein solches von der doppelten Formel des Formaldehydes, oder (CH₂O)₂, wenigstens ist dies die am nächsten liegende Annahme (s. u.). Dies Di-Formaldehyd wandelt sich jedoch in der allmählich auf gewöhnliche Temperatur kommenden Flüssigkeit rasch in das einfache Formaldehyd um.

Es steht dies in völligem Einklange mit unseren früheren Beobachtungen, nach welchen heiss bereitete verdünnte Oxymethylenlösungen nur einfaches Formaldehyd enthalten; letzteres kann sich auch in Monaten nicht polymerisiren, denn eine etwa stattfindende Polymerisation würde im Gegentheil nach kurzer Zeit wieder gelöst werden. In Lösungen mittlerer Concentration (etwa 10—30 pCt. CH₂O) mag ein Gemenge von einfachem und polymerisirtem Formaldehyd vorhanden sein.

Als Hauptresultat ergibt sich somit aus unseren Versuchen die Existenz einer in Wasser leicht löslichen Modification des Formaldehydes²⁾, welche ein grösseres Molekül als CH₂O besitzt und Paraformaldehyd genannt werden möge.

¹⁾ I. 10.0256 g entsprechen 12.25 ccm $\frac{1}{3}$ Normal-Oxalsäure = 0.18375 g Formaldehyd oder 1.867 g CH₂O auf 100 g Wasser.

II. 10.0146 g entsprechen 12.65 ccm $\frac{1}{3}$ Normal-Oxalsäure = 0.18975 g Formaldehyd oder 1.931 g CH₂O auf 100 g Wasser.

Mittel 1.899 g CH₂O auf 100 g Wasser.

²⁾ Es hat sich somit die von dem Einen von uns vor längerer Zeit (s. Landw. Vers.-Stat. 29, S. 371 Ann.) geäußerte Vermuthung völlig bestätigt.

Beim Verdünnen der concentrirten Paraformaldehydlösungen mit Wasser wird das einfache Formaldehyd zurückgebildet, welche Umwandlung bei gewöhnlicher Temperatur schnell, bei niedriger Temperatur wenigstens viel langsamer eintritt.

Das Formaldehyd existirt also in 3 Modificationen:

- a) als einfaches Formaldehyd, CH_2O , in verdünnten Lösungen,
- b) als condensirtes oder polymerisirtes, leicht in Wasser lösliches Paraformaldehyd in concentrirten Lösungen,
- c) als festes, in Wasser fast unlösliches Oxymethylen oder Metaformaldehyd.

Man kann den Schluss ziehen, dass die genannten 3 Modificationen die Moleculargrösse CH_2O , $(\text{CH}_2\text{O})_2$ und $(\text{CH}_2\text{O})_3$ besitzen, indem man dem Oxymethylen die letztgenannte Formel beilegt¹⁾. Es ist dies die einfachste Annahme²⁾.

Diesem Schluss steht die Meinung Pratesi's³⁾ entgegen, welcher glaubt, das Oxymethylen habe eine noch höhere Formel, und welcher die Formel $(\text{CH}_2\text{O})_3$ einer in biegsamen Nadeln sublimirenden Substanz von 60 — 61° Schmelzpunkt, welche er als Alpha-Trioxymethylen bezeichnet, zuschreibt. Merkwürdigerweise besitzt diese Substanz nach Pratesi die der Formel $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ zukommende Dampfdichte, sie wandelt sich also beim Erhitzen nicht wieder in Formaldehyd um. Wir wollen übrigens gar kein Urtheil über das Alpha-Trioxymethylen äussern.

Bei dieser Gelegenheit möchten wir jedoch anführen, dass das gewöhnliche durch Verdunstung von Formaldehydlösung erhaltene Oxymethylen trotz anscheinend gleichmässigen Aussehens sehr verschiedene Schmelzpunkte zeigen kann. Der Eine von uns hat früher schon über Schmelzpunkte zwischen 142 und 171° berichtet⁴⁾, und es kann, wie wir jetzt finden, der Schmelzpunkt von frischen nicht sublimirten Präparaten noch viel tiefer liegen, so dass sie bei Wasserbadhitze allmählich weich werden oder bei Gegenwart von etwas Wasser schmelzen und sich dann leicht in heissem Wasser ganz auflösen. Solche Präparate kann man als Gemenge von Oxymethylen mit mehr oder weniger Paraformaldehyd ansehen.

¹⁾ A. W. Hofmann, diese Berichte II, 158.

²⁾ Wir wollen übrigens nicht in Abrede stellen, dass die Formel $(\text{CH}_2\text{O})_2$ auch gefunden werden muss, wenn ein Gemenge von höher condensirtem Formaldehyd — etwa $(\text{CH}_2\text{O})_3$ oder $(\text{CH}_2\text{O})_6$ — mit CH_2O vorliegt.

³⁾ Pratesi, Gazz. chim. XIV, S. 139; diese Berichte XVII, Ref. 566.

⁴⁾ Vers.-Stat. I. c. 372.