

Scala vorgenommen und das Mittel dieser Ablesungen, die untereinander nur geringe Schwankungen zeigten, in Rechnung gestellt.

Der sorgfältig gereinigte Eisessig (spec. Gew. 1.0416) wurde bei constanter Temperatur gehalten und jedesmal zu 20 ccm möglichst genau abgemessen.

Berlin. Chemische Abtheilung des Pharmakologischen Instituts.

502. Friedrich Auerbach: Zur Kenntniss des Formaldehyds und der Formiatbildung.

(Eingegangen am 1. August 1905.)

Unter dem gleichen Titel veröffentlichten Hans und Astrid Euler in Heft 11 dieser Berichte¹⁾ eine interessante Abhandlung, in welcher sie unter anderem nachweisen, dass Formaldehyd eine schwache Säure ist. Sie folgern dies aus Bestimmungen des Gefrierpunktes, der elektrischen Leitfähigkeit und des Verseifungsvermögens an gemischten Lösungen von Formaldehyd und Natriumhydroxyd. Leider haben die Verfasser keine reinen Formaldehydlösungen benutzt, sondern solche, die aus käuflichen 40-proc. Lösungen durch Neutralisation und Destillation gewonnen waren. Sie übersahen dabei wohl den starken Methylalkohol-Gehalt dieser käuflichen Präparate (8—20 pCt.), der bei dem angewandten Reinigungsverfahren — vorausgesetzt, dass nicht eine langwierige Fractionirung vorgenommen wird — nicht entfernt, sondern unter Umständen sogar noch angereichert wird. Die Herstellung methylalkoholfreier Formaldehydlösungen ist mehrfach beschrieben worden (vergl. u. a. meine »Studien über Formaldehyd. I. Mittheilung. Formaldehyd in wässriger Lösung.«²⁾

Ferner haben die Verfasser in der irrigen Annahme, dass keine der bekannten Analysenmethoden für Formaldehyd ganz zuverlässige Resultate giebt, auf eine Analyse ihrer Lösungen verzichtet und den Formaldehydgehalt aus dem Gefrierpunkt berechnet. Ganz abgesehen von der auch bei 7-proc. Lösungen schon merklichen Polymerisation des Formaldehyds, muss dieses Verfahren durch Vernachlässigung des Methylalkoholgehalts zu falschen Resultaten führen. In der That besitzen wir aber mehrere Methoden zur Analyse von Formaldehydlösungen von völlig ausreichender Genauigkeit³⁾.

¹⁾ Diese Berichte 38, 2551 [1905].

²⁾ Arb. a. d. Kais. Gesundheitsamte 22, 584 [1905]; separat bei Julius Springer, Berlin 1905.

³⁾ Vergl. besonders W. Fresenius und L. Grünhut, Zeitschr. für analyt. Chem. 44, 13 [1905], sowie Auerbach, loc. cit., 588—593.

Indessen beeinflussen die genannten Fehlerquellen nur die quantitativen Ergebnisse der Euler'schen Untersuchungen; qualitativ wurden ihre Resultate bei einigen Handversuchen an reinen Formaldehydlösungen bestätigt.

a) Gefrierpunkte:

Mischung gleicher Raumtheile	1.02-n. CH ₂ O + H ₂ O	J ₁ = 0.969°,
» » »	n. NaOH + H ₂ O	J ₂ = 1.801°,
		J ₁ + J ₂ = 2.770°,
» » »	1.02-n. CH ₂ O + n. NaOH	J ₃ = 2.102°,
		J ₁ + J ₂ - J ₃ = 0.668°,

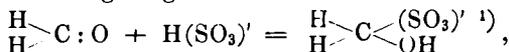
entsprechend dem Verschwinden von $\frac{0.668}{1.85} = 0.361$ Mol pro 1000 g H₂O. (Bei den Euler'schen Versuchen waren unter scheinbar gleichen Umständen nur $\frac{0.43}{1.85} = 0.23$ Mol verschwunden, weil in der That die Formaldehydlösung nicht den angegebenen Gehalt hatte.)

b) Leitfähigkeit bei 25°:

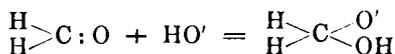
Mischung gleicher Raumtheile	n. NaOH + H ₂ O	κ ₂₅ = 0.0958,
» » »	n. NaOH + 1.02-n. CH ₂ O	κ ₂₅ = 0.0589.

(Die Euler'schen Versuche sind hiermit nicht direct vergleichbar, weil sie bei 0° angestellt wurden.)

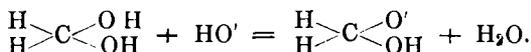
Es bestätigt sich also, dass beim Zusammenbringen von Formaldehyd und Natronlauge Hydroxylionen verschwinden. Herr und Frau Euler werfen nun die Frage auf, ob es sich dabei um eine Addition (nach Art der Addition von Natriumbisulfit an Formaldehyd) oder aber um eine Neutralisation handelt, und entscheiden sich für die letztere Annahme. Meiner Ansicht nach besteht aber zwischen beiden Auffassungen gar kein Gegensatz; sie sind beide richtig, je nachdem man vom wasserfreien oder vom hydratisirten Antheil des Formaldehyds in der Lösung ausgeht. Gerade so wie man formulirt:



kann man auch schreiben:

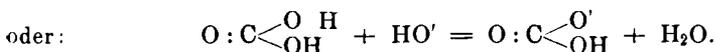
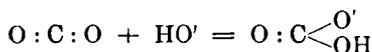


und somit das complexe Ion durch Addition des Neutraltheils CH₂O an das Einzel-Ion HO' entstanden denken, oder aber, entsprechend einer Neutralisation:



¹⁾ Wobei die strittige Frage nach der Art der Bindung der (SO₃)-Gruppe an das C-Atom ganz unberührt bleibt.

Auch bei der Neutralisation der Kohlensäure sind beide Auffassungen gleich richtig:



In dem oben angeführten Gefrierpunktsversuche ergab sich die Zahl der verschwundenen Mole, also auch der complexen Ionen zu 0.361 pro 1000 g Wasser. Die Gesamtzahl der Formaldehyd-Mole (freie + complexe) muss $= \frac{d_1}{1.85} = 0.523$ sein, daher die freien CH_2O -Mole $= 0.523 - 0.361 = 0.162$. Die Gesamtzahl der Anionen ist (unter der etwas fehlerhaften Annahme, dass die Dissociation des Natriumhydroxyds vollständig ist und durch das Wegfangen eines Theils der HO' -Ionen nicht mehr beeinflusst wird) $= \frac{d_2}{1.85} = 0.487$, daher die der freien Hydroxylionen $= 0.487 - 0.361 = 0.126$. Somit berechnet sich die Complexbildungsconstante

$$\frac{[\text{H}_2\text{C}(\text{OH})\text{O}']}{[\text{H}_2\text{CO}][\text{HO}']} = \frac{0.361}{0.162 \cdot 0.126} = 17.7$$

und daraus durch Multiplication mit der Wasserconstante (bei $0^\circ = 0.12 \cdot 10^{-14}$)

$$\frac{[\text{H}_2\text{C}(\text{OH})\text{O}'] \cdot [\text{H}']}{[\text{H}_2\text{CO}]} = 2.1 \cdot 10^{-14}$$

als Dissociationsconstante des Formaldehyds. Natürlich soll diese, auf einem einzigen Versuche beruhende Rechnung nur eine Schätzung der Grössenordnung der Constanten geben. Es wäre von grossem Interesse, wenn Herr und Frau Euler zur genaueren Ermittlung der Werthe ihre Versuche an reinen Formaldehydlösungen von bekanntem Gehalte wiederholen wollten. (Dass auch bei Anwendung der Methode der Verseifungsgeschwindigkeit die Gegenwart von Methylalkohol ausgeschlossen werden muss, versteht sich von selbst.) Vermuthlich werden dann die Anomalien, die sich bei Berechnung der Dissociations- bzw. Hydrolysen-Constanten zeigten, verschwinden und die Annahme einer merklich zweibasischen, sauren Natur des Formaldehyds überflüssig werden. Durch Combination mit Leitfähigkeitsmessungen müsste sich dann auch die Wanderungsgeschwindigkeit des complexen Methylenglykolid-Ions berechnen lassen.

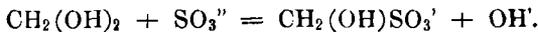
Von Interesse ist ein Vergleich der sauren Natur der vier Oxydationsstufen des Methans:

Methylalkohol	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H} > \text{C} < \text{O} \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	Dissoc.-Const. sehr klein,
Formaldehyd (Methylenglykol)	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H} > \text{C} < \text{O} \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	» v. d. Größenordnung 10^{-14} ,
Ameisensäure	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{O} \text{H} \\ \\ \ddot{\text{O}} \end{array}$	» » » » 10^{-3} ,
Kohlensäure	$\text{O} : \text{C} < \begin{array}{c} \text{O} \text{H} \\ \\ \text{O} \text{H} \end{array}$	» » » » 10^{-7} .

Die Kohlensäure fällt also aus der Reihe heraus. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, dass die verglichenen Werthe nur scheinbare Dissociationsconstanten sind, die noch die Hydratationsconstanten enthalten, z. B. für Kohlensäure: $\frac{[\text{H}].[\text{HCO}_3']}{[\text{CO}_2] + [\text{H}_2\text{CO}_3]}$.

Unter der nicht unwahrscheinlichen Annahme, dass nur ein kleiner Theil des Kohlendioxyds in der Lösung hydratisirt ist, könnte also die wahre Kohlensäure, H_2CO_3 , eine sehr starke Säure sein, wie dies auch unseren Vorstellungen vom »negativirenden Einfluss« der Sauerstoff-Atome entsprechen würde.

Schliesslich muss noch ein Irrthum in einer Anmerkung der Euler'schen Arbeit berichtigt werden. Die Verfasser glauben, dass »über den Zerfall der Verbindung zwischen Formaldehyd und saurem Natriumsulfit oder ähnlicher Molekularcomplexe noch nichts bekannt« sei; sie übersahen die ausführliche Arbeit von W. Kerp »Zur Kenntniss der gebundenen schwefligen Säuren«¹⁾. Nach diesen Untersuchungen beträgt in einer Normallösung von formaldehydschwefligsaurem Natrium der zerfallene Antheil nur 0.034 pCt. des gesammten Salzes und nicht 50 pCt. Das abweichende Euler'sche Ergebniss ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass auch frisch dargestelltes Natriumbisulfit rasch schweflige Säure abspaltet; das entstehende Dinatriumsulfit verbindet sich zwar auch mit Formaldehyd, aber ohne Veränderung der Molekelzahl, nach der Gleichung:



Berlin, 29. Juli 1905. Chemisches Laboratorium des Kaiserlichen Gesundheitsamtes.

¹⁾ Arb. a. d. Kais. Gesundheitsamte 24, 180—225 [1904]; Ref. Chem. Centralbl. 75, II, 57 [1904]; Zeitschr. für physikal. Chem. 50, 122 [1904]; Zeitschr. für Elektrochem. 10, 436 [1904].