

Über die Einwirkung von Wasser auf Methylenbromid

von

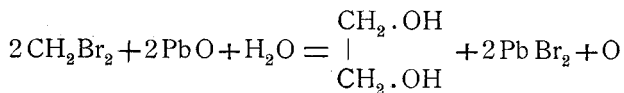
Karl Klöss.

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrates Prof. Ad. Lieben an der
k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. Juli 1903.)

Jeltekow¹ hat beim Erhitzen von Methylenbromid, Bleioxyd und Wasser Äthylenglykol nebst geringen Spuren von Äthylenoxyd erhalten; die Dauer der Erhitzung betrug einige Stunden, die Temperatur 150°. Infolge der Unwahrscheinlichkeit eines solchen Reaktionsverlaufes wurde ich von Herrn Hofrat Lieben veranlaßt, diese Angaben näher zu untersuchen.

Die Gleichung, die bei einer solchen Reaktion realisiert würde, könnte etwa folgendermaßen lauten:



Ist Bleioxyd im Überschusse vorhanden, so könnte sich der frei werdende Sauerstoff mit Bleioxyd zu Bleisuperoxyd verbinden.

Experimenteller Teil.

Ich erhitzte im Einschmelzrohre

7·8 g Methylenbromid,
12·8 g Bleioxyd

Jeltekow, Berl. Ber., VI, 558.

und die 15·20fache Volummenge Wasser auf eine Temperatur von 150 bis 160° in der Dauer von 8 bis 10 Stunden.

Im Einschmelzrohre bildeten sich Krystalle von Bromblei, während die Flüssigkeit selbst den charakteristisch stechenden Geruch nach Formaldehyd zeigte. Beim Öffnen des Rohres entwich etwas Gas.

Der Inhalt von drei Röhren, also entsprechend 23·4 g Methylbromid, wurde vereinigt, vom Bromblei abfiltriert, dieses gewaschen und das Wasser zusammen mit dem Formaldehyd überdestilliert.

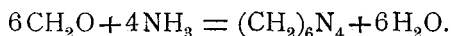
Der Destillationsrückstand wurde im Vakuum destilliert; es blieben geringe Mengen einer harzigen Substanz zurück, die in Alkohol und Äther gelöst und wieder abgedampft wurde. Es konnte jedoch in diesem trockenen Rückstande kein Äthylenglykol nachgewiesen werden. Hiedurch wurde ich noch mehr von der Unrichtigkeit der Angabe Jeltkow's überzeugt. Es ist nämlich wahrscheinlich, daß sich bei dieser Reaktion ausschließlich Formaldehyd bildet nach folgender Gleichung:



In der Tat gelang es mir, das Vorhandensein von Formaldehyd unzweifelhaft nachzuweisen. Erstens reduzierte das Destillat ammoniakalisches Silbernitrat, zweitens gab es folgende Reaktion:

Ein Teil desselben Destillates wurde mit überschüssigem Ammoniak auf dem Wasserbade abgedampft, wobei sich Hexamethylentetramin bildete. Dieses wurde in wenig Wasser gelöst, mit Bromwasser versetzt und gab damit den charakteristischen gelben Niederschlag.

Es handelt sich jetzt darum, das Formaldehyd auch quantitativ zu bestimmen. Dazu kann die gewichtsanalytische oder die titrimetrische Methode, die beide¹ auf der Bildung von Hexamethylentetramin durch Ammoniak beruhen, dienen. Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:



¹ Legler, Berl. Ber., 16, 1333; Lösekann, Berl. Ber., 22, 1565; Eschweiler, Berl. Ber., 22, 1929.

Eine Methode, die sich für die Titration des Formaldehydes als sehr brauchbar erwies, ist die nach Blank und Finkenbeiner.¹ Die Methode beruht darauf, daß das Formaldehyd unter Zusatz von Wasserstoffsperoxyd durch doppelt normale Kalilauge quantitativ in Ameisensäure umgewandelt wird. Die ersten zwei Methoden sind nur brauchbar, wenn die zu untersuchende Lösung keinen Gehalt an Bromblei hat. Die Untersuchung des vorhin erwähnten Destillationsproduktes mittels der gewichtsanalytischen Methode ergab das ungünstige Resultat von nur 26% des berechneten Formaldehydes. Der Fehlbetrag dürfte teils darauf zurückzuführen sein, daß Methylbromid unverändert blieb, teils darauf, daß Formaldehyd schwer ganz herauszudestillieren geht.

Erhitzung des Methylbromides mit Wasser ohne Bleioxyd.

Ich versuchte zuerst, da es mir einfacher erschien, das Methylbromid mit Wasser allein durch 8 bis 10 Stunden zu erhitzen, und bemerkte, daß nach dieser Zeit nur beiläufig der dritte Teil des Methylbromides eingewirkt hatte. Erst nach 26 bis 30 stündigem Erhitzen auf 150° konnte ich ein vollständiges Einwirken des Methylbromides bemerken. An der Reaktion waren beteiligt:

6 g Methylbromid
und das 15 bis 20fache Volum Wasser,

26 bis 30 Stunden auf 150° erhitzt. Diesmal wurde der Gehalt an Formaldehyd nach der Methode von Blank und Finkenbeiner bestimmt.

Da an der Reaktion kein Bleioxyd beteiligt war, mußte sich Bromwasserstoffsäure bilden, die sich im Wasser des Röhreninhaltes löste.

Zur Bestimmung des Formaldehydgehaltes in dem auf 100 cm^3 aufgefüllten Rohrinhalte wurden 10 cm^3 verwendet. Die in diesen 10 cm^3 enthaltene Bromwasserstoffsäure wurde durch 3·24 cm^3 einer 2 normalen Kalilauge neutralisiert.

¹ Blank und Finkenbeiner, Berl. Ber. 1898, 2979.

Zur Titration wurden daher verwendet:

10 cm^3 Formaldehydlösung,
 5 cm^3 annähernd 2normaler Kalilauge,
 20 cm^3 Wasserstoffsperoxyd 2·5 bis 3%.

(Auch diese 20 cm^3 Wasserstoffsperoxyd wurden vorher mit 0·25 bis 0·3 cm^3 $\frac{1}{5}$ normaler Kalilauge neutralisiert.)

5 cm^3 der annähernd 2normalen Kalilauge entsprachen:

45 cm^3 $\frac{1}{5}$ normale Kalilauge
 mit 29·7 cm^3 $\frac{1}{5}$ normale Salzsäure

wurde zurücktitriert, also verbraucht 15·3 cm^3 $\frac{1}{5}$ normale Kalilauge; daraus berechnet sich ein Formaldehydgehalt von

0·0918 g für 10 cm^3
 0·918 g für 100 cm^3

d. h. den ganzen Rohrinhalt oder, da die theoretische Ausbeute 1·03 g beträgt, ein Gehalt von 89·1% Formaldehyd.

Wiederholung des Versuches unter Zusatz von Bleioxyd.

Ich habe dann denselben Versuch auch mit einem Einschmelzrohr gemacht, das

5·6 g Methylenbromid,
 12·8 g Bleioxyd

und das 15 bis 20fache Volum Wasser enthielt, indem ich dasselbe zirka 26 Stunden auf 150° erhitze; hiebei erhielt ich eine dem theoretischen Gehalt noch näher kommende Zahl. Zum Titrieren wurden verwendet (nach der Methode Blank und Finkenbeiner):

5 cm^3 2normale Kalilauge,
 20 cm^3 Wasserstoffsperoxyd 2·5 bis 3%,
 10 cm^3 des Filtrates,

das vom gebildeten Bromblei und Bleioxyd abfiltriert und nach dem Waschen auf 100 cm^3 aufgefüllt worden war:

5 cm^3 2 normale Kalilauge ent-
 spricht 50 cm^3 $\frac{1}{5}$ normale Kalilauge
 zurücktitriert wurden 34·8 cm^3 $\frac{1}{5}$ normale Salzsäure
 also verbraucht 15·2 cm^3 $\frac{1}{5}$ normale Kalilauge.

Dies ergibt einen Formaldehydgehalt von

0·0906 g für 10 cm^3 ,

0·906 g für 100 cm^3 ,

d. h. für den ganzen Bombeninhalte. Da die theoretische Ausbeute 0·966 g Formaldehyd ergibt, ist der tatsächlich gefundene Gehalt in Prozenten 93·8.

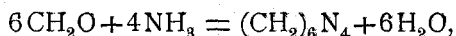
Es wäre also hiemit nachgewiesen, daß bei dieser Reaktion lediglich nur Formaldehyd entsteht.

Die Angabe Jeltkow's, die auch in Beilstein's Handbuch übergegangen ist, ist demnach richtig zu stellen. Möglicherweise handelt es sich nur um einen Druck-, respektive Schreibfehler und sollte es richtig »Äthylenbromid« statt »Methylenbromid« heißen.

Anhang.

Quantitative Bestimmungen des Formaldehydes.

Durch meine Arbeit wurde ich veranlaßt, die quantitative Bestimmung des Formaldehydes genauer zu untersuchen. Ausgehend von der gewichtsanalytischen Methode,¹ bestimmte ich den Gehalt einer 2 bis 3% Formaldehydlösung und zwar zuerst mit Hilfe der gewichtsanalytischen und titrimetrischen nach der Gleichung



ferner mittels der Methode von Blank und Finkenbeiner, die ich alle drei bereits am Anfange meiner Arbeit zitiert habe.

¹ Die gewichtsanalytische Methode wird beinahe von allen (z. B. Legler, Berl. Ber., 16, 1333) als »Grundbestimmung« angenommen, obwohl damit nicht gesagt sein soll, daß sie auch die genaueste ist.

Im folgenden gebe ich eine Tabelle der einzelnen Bestimmungen:

	I	II
Gewichtsanalytische.....	2·277	2·291
NH ₃ -Titration	2·463	2·474
H ₂ O ₂ -Methode.....	2·23	2·37

und möchte nur noch einige praktische Winke beifügen. Was die gewichtsanalytische Methode betrifft, so muß das Hexamethylentetramin bei der Wägung selbstverständlich wasserfrei sein. Doch darf ein Abnehmen des Gewichtes beim längeren Stehen im Vakuum über Schwefelsäure nicht immer auf Rechnung des Wassergehaltes geschrieben werden. Bei längerem Stehen im Vakuum über Schwefelsäure scheint nämlich, wie auch die Autoren bemerken, das Hexamethylentetramin Ammoniak abzugeben; es genügt daher im Durchschnitt ein 24stündiges Stehen im Vakuum über Schwefelsäure, um wasserfreies Hexamethylentetramin zu erhalten.

Die zweite Methode ist die von Lösekann¹ und Eschweiler;² das Methylorange darf bei dieser Titration vorteilhaft nur bis zur schwachen Gelbfärbung zugesetzt werden, da dann der Umschlag ein viel deutlicherer ist und ohne Abstufungen vor sich geht.

Die dritte Methode³ beruht darauf, daß Formaldehyd mit Wasserstoffsperoxyd und einer starken, z. B. 2normale Kalilauge quantitativ zu Ameisensäure oxydiert wird. Bei dieser Methode habe ich Phenolphthalein als Indikator verwendet, doch muß man Phenolphthalein in genügender Menge zusetzen, damit die Färbung ziemlich dunkel wird, da nur dann der Umschlag ein deutlicher ist; ferner muß man auf den ersten

¹ Lösekann, Berl. Ber., 22, 1565.

² Eschweiler, Berl. Ber., 22, 1929.

³ Blank und Finkenbeiner, Berl. Ber. 31, 2979.

Umschlag einstellen, da bei dieser Titration des Formaldehydes vom Phenolphthalein eine schwache Rosafärbung immer zurückbleibt.

Als zweiter Indikator, der mir auch zweckmäßiger erschien, habe ich Jodeosin (Tetraiodfluorescin) in der Schüttelflasche mit Äther verwendet. Dieser Indikator gab absolut scharfen Umschlag.

Bei saurer Reaktion ist der über der Wasserschichte befindliche Äther braun gefärbt, während bei alkalischer Reaktion die Färbung in die Wasserschichte übergeht, die dann rosa gefärbt ist. Ich erhielt bei diesem Indikator schon bei $0\cdot05$ bis $0\cdot1\text{ cm}^3$ einen deutlichen Umschlag, während bei den übrigen Indikatoren stets $0\cdot2$ bis $0\cdot3\text{ cm}^3$ dazu nötig waren.

Zum Schlusse drängt es mich, meinem verehrten Lehrer, Herrn Hofrat Lieben, meinen besten Dank für sein freundliches Interesse an meiner Arbeit abzustatten, ebenso den Herren Doktoren Franke und Hochstetter für ihre Unterstützung.
