

Mit dem Neubestimmten Wert für das Normalpotential des Natriums nähern sich unsere einleitend erwähnten Messungen der Potentiale von Natriumamalgalmen mit Glaselektroden¹⁾ bis auf ca. 6 mV den erwarteten Werten. Die verbleibende Abweichung liegt dann nicht mehr viel ausserhalb der Fehlergrenze, die wir den seinerzeitigen Messungen zuzuschreiben hatten.

Zusammenfassung.

Für das Normalpotential des Natriums wird eine Neubestimmung durchgeführt. Sie ergibt den Wert von $-2,7109$ Volt (Potential der ges. Kalomelektrode: $244,3$ mV gegen die Normalwasserstoffelektrode).

Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit dem Wert von $-2,7108$ V der sich aus den Messwerten von *Lewis & Kraus* und *Bent & Swift* unter Verwendung neuerer Aktivitätswerte berechnet.

Mit dem (von *Müller & Reuther* (l. c.) vorgeschlagenen) „wahren“ Potential der ges. Kalomelektrode ($241,5$ mV) wird das Normalpotential des Natriums $-2,7137$ Volt.

Die mit Glaselektroden bestimmten Potentiale der Natriumamalgame liegen noch ca. 6 mV positiver als die reversiblen Werte.

Laboratorium für physikalische Chemie und Elektrochemie,
Eidg. Technische Hochschule Zürich.

106. Über die Bestimmung der Ameisensäure in starken Formaldehydlösungen

von Fr. Müller.

(21. III. 50.)

Die Erzeugung von Formaldehyd hat wegen der zahlreichen Verwertungsmöglichkeiten eine erhebliche Ausweitung erfahren und macht eine systematischere Durchforschung der Formaldehydchemie notwendig. Neben einer älteren zusammenfassenden Darstellung²⁾ ist in neuerer Zeit eine Monographie der erzielten Fortschritte von *Walker*³⁾ veröffentlicht worden.

Handelsübliche Formaldehydlösungen enthalten im allgemeinen etwa 37—37,5 Gewichtsprozent CH_3O und etwa 6—16 Gewichtsprozent Methanol, welches stabilisierend gegen das Ausfallen von festen Polymeren wirkt. Weiterhin enthalten selbst die reinsten Formaldehydlösungen stets kleine Mengen von Ameisensäure — im Durchschnitt etwa

¹⁾ *G. Trümpler & D. Schuler*, l. c.

²⁾ *A. Menzel*, *Der Formaldehyd* (Wien und Leipzig 1927).

³⁾ *F. Walker*, *Formaldehyde* (New York 1944).

0,02 Gewichtsprozent. Mit modernen Ionenaustauschern kann man den Gehalt an Ameisensäure weiter verringern¹⁾ — bis zu etwa 0,002% —, jedoch nicht völlig beseitigen.

Dieser Ameisensäuregehalt wässriger Formaldehydlösungen ist nun von grosser Bedeutung, einmal weil sich für verschiedene grosse Verwendungsgebiete — z. B. in der Kunstharz- und Leimindustrie — Ameisensäurekonzentrationen von mehr als 0,02 Gewichtsprozent nachteilig auswirken, auch in bezug auf Korrosionsverhalten bei der Lagerung usw., andererseits weil von der den pH-Wert der Lösungen bestimmenden Säurekonzentration wichtige Reaktionen des Formaldehyds, seiner Hydrate und Polymeren entscheidend beeinflusst werden, vor allem Polymerisations-, Depolymerisations- und andere Vorgänge. Die Gleichgewichts- und kinetischen Verhältnisse solcher Reaktionen bedürfen — auch im Hinblick auf die qualitative und quantitative Verbesserung der Paraformaldehyd-Darstellung — noch eingehender Aufklärung. Beim Lagern der wässrigen Formaldehydlösungen steigt übrigens die Ameisensäurekonzentration unter gewissen Bedingungen auch in saurer Lösung an, besonders infolge der *Cannizaro*'schen Reaktion nach $2\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{HCOOH}$, in sehr geringem Masse auch infolge von Oxydation durch gelösten Luftsauerstoff in Anwesenheit katalytisch wirkender, metallischer Verunreinigungen.

Der skizzierte Einfluss der Ameisensäure bereits in kleinen Konzentrationen lässt es äusserst wichtig erscheinen, die Ameisensäure im handelsüblichen Formaldehyd analytisch möglichst genau zu bestimmen. Im folgenden sollen dazu einige grundsätzliche Ausführungen auf Grund von orientierenden Vorversuchen, unabhängig von einer späteren systematischen Bearbeitung, gemacht werden.

Nach einer von schweizerischen Formaldehyd-Erzeugern- und Verbrauchern vielfach verwendeten Arbeitsmethode für die HCOOH-Bestimmung im Formaldehyd, werden 25–50 cm³ Formaldehyd mit dem gleichen Volumen ausgekochtem Wasser verdünnt und mit carbonatfreier 0,1-n. NaOH unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator titriert. Gewisse Diskrepanzen bei dieser Ameisensäure-Bestimmung in Betriebs-Formaldehydlösungen gaben Veranlassung zu einer Nachprüfung dieser Methode, insbesondere im Hinblick auf den verwendeten Farbindikator.

Der Verlauf einer Säure-Basentitration lässt sich bekanntlich am besten durch Aufnahme von Titrationskurven — hier „Neutralisationskurven“ — beurteilen, bei denen man den pH-Wert gegen die Anzahl Kubikzentimeter (oder Äquivalente) verbrauchter Titrierlösung aufträgt. Solche Kurven, die sich am exaktesten durch eine elektrometrische Titration an der Wasserstoff- oder Glaselektrode aufnehmen lassen, haben in vielen Fällen erst die einwandfreie Wahl des richtigen Farbindikators ermöglicht²⁾.

Zur Klärung der erwähnten Diskrepanzen bei der Ameisensäure-Bestimmung in konzentrierten Lösungen von Handelsformaldehyd wurden nun als Grundlage für spätere systematische Versuche einige elektrometrische Messungen an der Glaselektrode durchgeführt.

¹⁾ H. Zowader, Chem. Eng. Progr. **45**, 279 (1949).

²⁾ Siehe hierzu etwa M. Kolthoff & A. Stenger, Volumetric Analysis I (New York 1942); II (New York 1947); Fr. Müller, Z. angew. Ch. **39**, 1368 (1928); Z. El. Ch. **30**, 587 (1924).

Die EMK-Messungen an Ketten Glaselektrode gegen eine gesättigte Kalomelektrode erfolgten mittels eines von *Kubli* konstruierten Röhrenpotentiometers¹⁾, Type HK 35. Die von *Ingold* konstruierten Glaselektroden²⁾ wurden regelmässig in Standardpuffern vom pH 2,04, 4,00, 4,64, 6,86 und 9,23 (bei 20°) geeicht. Zur Kontrolle wurden weiterhin auch Titrationen von verdünnten Säuren an einer (*Hildebrand*'schen) Wasserstoffelektrode durchgeführt, deren Ergebnisse mit den Messungen an der Glaselektrode übereinstimmten. Der Titrierbecher war durch einen Stopfen mit Bohrungen zur Durchführung der Glas- und Kalomelektrode (bei manchen Titrationen wurde auch eine kombinierte Glas- und Kalomelektrode nach *Ingold* verwendet), des Bürettenzulaufes usw. luftdicht verschlossen. Die in 0,02 cm³ geteilte Titrierbürette wurde unter CO₂-Ausschluss mit CO₂-freier 0,1-n. NaOH gefüllt, die zu titrierende Lösung mit ausgekochtem, aus einer Quarzapparatur destilliertem Wasser verdünnt.

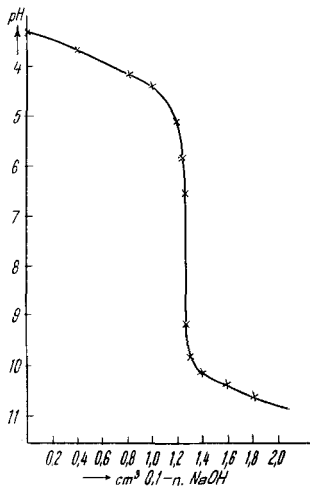


Fig. 1.

Titration 0,1-n. NaOH \rightarrow HCOOH \sim 0,01 % Glaselektrode, $t = 20^\circ$.

Titriert man eine reine wässrige, etwa 0,01-proz. Ameisensäurelösung an der Glaselektrode mit 0,1-n. NaOH, so erhält man als Beispiel von mehreren Bestimmungen die in Fig. 1 graphisch dargestellten Werte. In diesem Falle liegt der Titrierexponent p_T bei einem pH-Wert von etwa 7,8, der pH-Sprung im Titrationsendpunkt für eine Zugabe von 0,1-n. NaOH zwischen 1,26 und 1,28 cm³ reicht von etwa 6,5 bis 9,1. Man kann daher als Farbindikator für diese Titration sowohl Bromthymolblau wie auch Phenolphthalein verwenden, da die Indikatorexponenten beider Indikatoren innerhalb der pH-Änderung im Titrationsendpunkt liegen. Dies wurde durch mehrere Bestimmungen bestätigt. Die Farbe von Bromthymolblau schlägt im Endpunkt scharf von Gelb bzw. Gelbgrün nach Blau um.

¹⁾ *H. Kubli, H. Hepenstrick & W. D. Treadwell*, *Helv.* **32**, 723 (1949). Das Instrument und die Elektroden werden durch die *Polymetron AG.*, Zürich, geliefert.

²⁾ *W. Ingold*, *Helv.* **29**, 1929 (1946).

Der Kurvenverlauf entspricht etwa der Berechnung, wenn man berücksichtigt, dass es sich hier um keine Feintitration handelt. So ist hier und auch bei den weiteren Titrationen der Einfluss des Ablesefehlers und damit auch des Titrierfehlers infolge des kleinen Volumens der Titrierflüssigkeit relativ gross, musste jedoch vorläufig aus apparativen Rücksichten der Dimensionen von der Glaselektrode zum Titriergefäss in Kauf genommen werden. Doch ist dieser Mangel leicht abzustellen und ändert nichts am grundsätzlichen Ergebnis.

Geht man nun zu Titrationen der Ameisensäure in Konzentrationen gleicher Grössenordnung in handelsüblichen Formaldehydlösungen über, so erhält man Titrationskurven anderen Charakters.

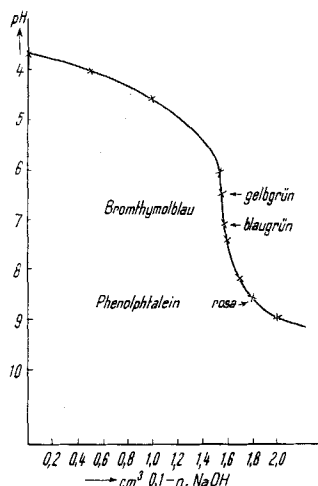


Fig. 2.

Titration 0,1-n. NaOH \rightarrow HCOOH
in 40-proz. CH₂O.

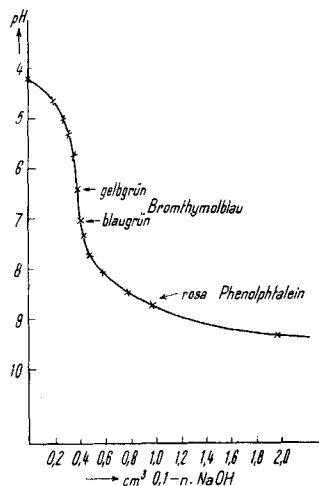


Fig. 3.

Titration 0,1-n. NaOH \rightarrow HCOOH
in 37,5-proz. CH₂O.

Als Beispiele zahlreicher Messungen geben die Figuren 2 und 3 Ergebnisse solcher elektrometrischer Titrationen an der Glaselektrode wieder. Es handelt sich dabei um Formaldehyd mit einem Gehalt von 40 bzw. 37,5 Gewichtsprozent, mit 8,5 bzw. 7,5% Methanol, wobei der Ameisensäuregehalt der 40-proz. Formaldehydlösung über 0,02%, der des 37,5-proz. noch unter 0,005% liegt.

Man erkennt gegenüber der Titration reiner wässriger Ameisensäure aus den Kurven der Figur 2 und 3 als wesentliche Unterschiede die Verkleinerung des Potentialsprungs im Äquivalenzpunkt und seine Verlagerung nach saureren pH-Bereichen zu. Der Titrierexponent liegt bei einem pH-Wert < 7 , also noch im sauren Gebiet, eine im Hinblick auf die Ionisierungskonstanten ($K_{\text{HCOOH}} = 1,77 \times 10^{-4}$, $pK = 3,75$ bei 25°) zunächst befremdlich erscheinende Tatsache.

Die Beeinflussung durch den anwesenden Methylalkohol ist relativ gering. Titrationsversuche von reiner Ameisensäure in Methanol-Wassergemischen bis zu mehr als 20% Methanol zeigten wohl eine geringe Verschiebung des Titrierexponenten, doch wurde dadurch die Lage des Titrationsendpunktes nicht geändert.

So müssen die Änderungen in Titrierexponenten auf den Einfluss der hohen Formaldehydkonzentration zurückgeführt werden. Es ist ja durchaus verständlich, dass in einem so hoch konzentrierten Formaldehyd (die Dielektrizitätskonstante bei den üblichen anwesenden Methanolmengen beträgt etwa 45) die Natur des Lösungsmittels Wasser und damit auch die Ionisierungskonstante der Ameisensäure (und auch die der Farbindikatoren) verändert werden. Eine Berechnung darüber ist nicht möglich, weil der Grad der Verschiebung der Konstanten nicht bekannt ist. Interessanterweise wurde bereits 1934 von *Wadano*¹⁾ bei Untersuchungen von Depolymerisationsvorgängen in wässrigen, methanolfreien Formaldehydlösungen mit Hilfe von potentiometrischen Titrationen an der Wasserstoffelektrode ebenfalls einwandfrei festgestellt, dass der Äquivalenzpunkt solcher Titrationen bei pH-Werten < 7 , also im sauren Gebiet liegt.

Der kleinere und flachere Potentialsprung im Äquivalenzpunkt bei der Titration von Ameisensäure in Formaldehydlösungen gegenüber der Titration in rein wässrigen Lösungen führt zu wichtigen Konsequenzen bei der analytischen Bestimmung der Ameisensäure im Handelsformaldehyd, wenn man wie üblich mit Farbindikatoren arbeitet. Der Verlauf der Titrationskurven zeigt zunächst, dass Phenolphthalein als Indikator ganz ungeeignet ist, weil sich bei seiner Verwendung fälschlicherweise ein viel zu hoher Laugenverbrauch und damit eine zu hohe Konzentration an Ameisensäure ergibt. Übrigens lehrt der flache Kurvenverlauf in der Gegend des Indikatorexponenten des Phenolphthaleins, dass die Erkennung des Farbumschlages sehr unsicher ist. Dies wird durch die Erfahrung und eigene Versuche durchaus bestätigt, wobei sich noch gezeigt hat, dass der Laugenverbrauch bis zur Rosa-Färbung des Phenolphthaleins in ausserordentlich starkem Masse von der Menge Wasser abhängt, mit der man die zu analysierende Formaldehydlösung vor der Titration verdünnt. Im Gegensatz dazu ist die benötigte Laugenmenge bei der Verwendung von Bromthymolblau nach vorgenommenen Testversuchen davon unabhängig. Man muss nur beim Bromthymolblau, wie die Titrationskurve erkennen lässt, auf die blaugrüne Mischfarbe titrieren, die aber sehr leicht zu erkennen ist.

Genau genommen sind die Titrationskurven Überlagerungen von solchen der Ameisensäure mit derjenigen der äusserst schwachen Säure Formaldehyd (Ionisierungskonstante 10^{-11} ; nach Messungen

¹⁾ *M. Wadano*, B. 67, 191 (1934).

von Wadano¹⁾, auch von *v. Euler & Lövgren*²⁾, wahrscheinlich sogar nur 10^{-13}). Massgebend für die analytische Bestimmung der Ameisensäure, auf deren Konzentration es aus den eingangs geschilderten Gründen allein ankommt, ist aber der Potentialsprung im Titrationsendpunkt; auch eventuell noch vorhandene, sehr geringe Mengen von gelöstem CO_2 sind hier ohne Bedeutung, weil diese weder für die Verbraucher des Formaldehyds (auch im Hinblick auf die durch höhere HCOOH -Konzentrationen verursachten Korrosionen der Behälter usw.), noch für die Beeinflussung der Polymerisations- und Depolymerisationsreaktionen interessant sind.

Übrigens wird in den USA. die Ameisensäure im Handelsformaldehyd nach den offiziellen Analysenvorschriften der U.S. Pharmacopeia³⁾ auch nicht unter Verwendung von Phenolphthalein, sondern von Bromthymolblau als Indikator bestimmt.

Nach dieser Vorschrift werden 20 cm^3 Handels-Formaldehyd mit der gleichen Menge destillierten Wassers verdünnt und 2 Tropfen Bromthymolblau zugefügt (hergestellt durch Auflösen von 0,1 g Bromthymolblau in 100 cm^3 50-proz. Alkohol). Die Lösung wird dann mit 1-n. oder 0,1-n. kohlensäurefreier NaOH titriert. Der gesamte NaOH-Verbrauch wird auf Ameisensäure umgerechnet.

Die mitgeteilten pT-Werte usw. sind nur als Näherungswerte zu betrachten. Für eine Präzisionsbestimmung müssen die Reaktionszugaben noch besser und gleichmässiger dosiert werden, weil davon die genaue Ermittlung des Titrirexponenten beeinflusst wird⁴⁾. Es ist weiterhin beabsichtigt, analytische Bestimmungen mit Hilfe von lichtelektrischen Titrationen durchzuführen, welche in neuerer Zeit für exakte Messungen sehr bedeutungsvoll geworden sind⁵⁾. Orientierende Vorversuche an einem lichtelektrischen Kolorimeter von Lange lassen eine Bearbeitung lohnend erscheinen.

Eine Verfeinerung der Titration dürfte auch durch Verwendung von Mischindikatoren⁶⁾ möglich sein, worüber ebenfalls zu gegebener Zeit Versuche durchgeführt werden sollen. Für Säure-Basen-Titrationen in nichtwässrigen Lösungsmitteln sind neuerdings besondere Indikatoren vorgeschlagen worden⁷⁾, und schliesslich harrt noch das so bedeutungsvolle Gebiet der Säure-Basen-Bestimmung in nichtwässrigen Medien seiner dringend notwendigen systematischen Verarbeitung⁸⁾.

¹⁾ *M. Wadano*, B. **67**, 191 (1934).

²⁾ *H. von Euler & T. Lövgren*, Z. anorg. Ch. **147**, 123 (1925).

³⁾ Pharmacopeia of the United States of America U.S.P. XII, 267 (1942).

⁴⁾ Siehe z. B. *L. Hahn & M. Frommer*, Z. physikal. Ch. **127**, 1 (1927); *M. Kolthoff & A. Stenger*; *G. Hägg*, Die theoretischen Grundlagen der analyt. Chemie (Basel 1950); *K. McAlpine*, J. Chem. Education **25**, 694 (1948).

⁵⁾ Siehe etwa *Fr. Müller*, Die photoelektrischen Methoden der Analyse (Physikalische Methoden der Anal. Chemie, III, 349, 352, Leipzig 1939; Neuauflage in Bearbeitung); Z. El. Ch. **40**, 46 (1934); *R. Sewig & Fr. Müller*, Chem. Fabr. **7**, 25 (1933); *A. Ringbom*, Z. anal. Ch. **115**, 332 (1938); *A. Ringbom & F. Sundman*, Z. anal. Ch. **115**, 402 (1938); **116**, 104 (1939); *G. Kortüm*, Kolorimetrie und Spektralphotometrie, S. 146 (Berlin 1948); *H. Weber*, Beih. Ver. D. Chem. **48**, 50 (1944); *R. Havemann*, Beih. Ver. D. Chem. **48**, 55 (1944); *H. Osborn*, *H. Elliot & T. Martin*, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **15**, 642 (1943).

⁶⁾ *I. M. Kolthoff*, Anal. Chem. **21**, 101 (1949).

⁷⁾ *M. Davis & J. Schuhmann*, J. Res. Natl. Bur. Stand. **39**, 221 (1947); *M. Davis, J. Schuhmann & E. Lovelace*, J. Res. Natl. Bur. Stand. **41**, 27 (1947).

⁸⁾ *L. Lykken*, *P. Porter*, *D. Ruliffson & D. Tuemmler*, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **16**, 219 (1944); *L. Lykken*, Lubrication Engineering, März und Juni 1946; *L. Lykken*, Am. Soc. of Test. Materials, Symposium on pH-measurement.

Zusammenfassung.

Durch elektrometrische Titration an der Glaselektrode wurden analytische Bestimmungen des Ameisensäuregehalts in methanolhaltigen, wässrigen Formaldehydlösungen durchgeführt und die Titrationen zur Wahl eines geeigneten Farbindikators ausgewertet. Dabei zeigte sich erwartungsgemäss, dass die Verwendung von Phenolphthalein ungeeignet ist und der Titrationsendpunkt mit Bromthymolblau ermittelt werden muss, wobei bis zur blaugrünen Mischfarbe (pT etwa = 7) titriert wird.

Holzverzuckerungs AG., Domat/Ems,
Physikalisch-chemisches Laboratorium.

107. Untersuchung über Corynanthein II

von A. Chatterjee und P. Karrer.

(23. III. 50.)

Die bisherigen Arbeiten über Corynanthein¹⁾ haben zur Abklärung des Kohlenstoffskeletts dieses Alkaloids geführt. Für die Verbindung wurde hierauf eine Konstitutionsformel I diskutiert (l. c., S. 1395), in welcher indessen die Doppelbindung im Ring E willkürlich eingesetzt worden ist. Eine ebenfalls mögliche Lage für diese Doppelbindung ist diejenige, welche sich in der Formel II findet.

Die Aufklärung der Konstitution des Corynantheins konnte nun einen Schritt weitergeführt werden. Durch kürzere Einwirkung von Lithiumaluminiumhydrid auf die Substanz wurde nicht nur ihre Estergruppe zur primären Alkoholgruppe reduziert, sondern auch gleichzeitig die Methyläthergruppe verseift. Es bildete sich dabei (neben einem Nebenprodukt der Formel $C_{20}H_{24}ON_2$) ein Ketonalkohol, den wir Desmethyl-corynanthein-alkohol nennen. Die Keto-Gruppe liess sich durch Darstellung eines kristallisierten p-Nitrophenylhydrazons sicherstellen. Verseifende Wirkungen von $LiAlH_4$ auf Methyläther sind unseres Wissens bisher noch nicht beobachtet worden. Wir haben aber festgestellt, dass auch der O-Methyläther des Acetessigesters durch $LiAlH_4$ teilweise an der Enolgruppe hydrolysiert wird²⁾. Die Bildung dieses Ketons aus Corynanthein beweist, dass die in dem genannten Alkaloid vorhandene Methoxylgruppe eine Enol-

¹⁾ P. Karrer & P. Enslin, *Helv.* **32**, 1390 (1949).

²⁾ Dagegen erfolgte nach Versuchen von D. K. Patel keine Ätherspaltung bei der Einwirkung von $LiAlH_4$ auf Phenyl-benzyläther, Phenyl-trityläther, Naphtyl-allyläther, Cinnamyl-methyläther und Cinnamyl-trityläther.