

Formaldehyd

Eigenschaften

Formaldehyd ist ein stechend riechendes Gas (Sdp. -19°C), das bei Raumtemperatur unter der katalytischen Wirkung von Spurenverunreinigungen (insb. Wasser oder Ameisensäure) an Gefäßwänden als weißer niedermolekularer Polyformaldehyd-Film polymerisiert; bei Temperaturen über 100°C findet keine Polymerisation statt. Durch Erhitzen von niedermolekularem Polyformaldehyd mit P_2O_5 kann absolut trockener und stabiler Formaldehyd hergestellt werden, der bei Temperaturen über 400°C in Kohlenmonoxid und Wasserstoff zerfällt. Formaldehyd brennt mit blauer, nichtrußender Flamme. Gemische mit Luft von 10 bis 70 vol% Formaldehyd sind bei 1 bar explosionsfähig und können sich bei Temperaturen über 300°C spontan entzünden; bei Drücken < 50 mbar sind solche Gemische hingegen nicht mehr entzündbar.

Formaldehyd löst sich sehr leicht in Wasser unter Bildung von Hydrat $\text{HO-CH}_2\text{-OH}$ ("Dimethylenglykol"), während in der Gasphase HCHO und H_2O Moleküle überwiegend getrennt nebeneinander auftreten. Dies hat ein kompliziertes Siedeverhalten von wässrigen Formaldehydlösungen zur Folge, da die Bildung bzw. Dissoziation des Hydrats relativ langsam abläuft und daher kinetische Effekte die Zusammensetzung der Destillate stark beeinflussen. Bei den üblichen Destillationsgeschwindigkeiten ist die Formaldehydkonzentration im Destillat stets kleiner als in der Ausgangslösung.

Die carcinogene Wirkung von Formaldehyd ist umstritten, das Gas ist bereits in unbedenklicher Konzentration an seinem stechenden Geruch deutlich wahrnehmbar. Hautkontakt mit wässriger Formaldehydlösung sollte jedoch vermieden werden.

Formaldehyd aus Delrin (POM)

Delrin (POM = Polyoxymethylen) ist ein thermoplastischer Kunststoff, der wegen seiner hohen Zähigkeit, Härte, hohen Formbeständigkeit, günstigen Gleiteigenschaften und leichten Verarbeitbarkeit für bestimmte Anwendungen in der Feinwerktechnik besonders günstige Eigenschaften besitzt und der im Fachhandel in Form von Platten oder Rundstäben für etwa 15.-DM/kg erhältlich ist. Zahnräder, Lager, Gehäuse, Pumpen, Kraftfahrzeugteile und Armaturen werden aus POM hergestellt. Auch im Radio- und Audiobereich findet POM vielfache Anwendung.

Delrin besteht im wesentlichen aus polymerisiertem Formaldehyd. Durch spezielle Herstellungsverfahren und Zusatzstoffe wird eine gegenüber normalem Polyformaldehyd stark erhöhte mechanische Festigkeit und thermische Beständigkeit erreicht. Die linearen Ketten $\text{CH}_3\text{-O-(CH}_2\text{-O)}_n\text{-CH}_3$ ($n = 50000$) sind zur Stabilisierung mit Methylgruppen abgeschlossen (POM-Dimethylether).

Delrin erweicht bei etwa 170°C zu einer zähflüssigen Masse, die sich unter Luftabschluß ab etwa 270°C unter Abspaltung von Formaldehyd zersetzt.

Cracken von Delrin

Beim Erhitzen von Delrin auf Temperaturen über 270°C wird Formaldehyd freigesetzt, das mit etwa 5% Wasser, Ameisensäure, Methanol, Methylal und Methylformiat verunreinigt ist, welche unter 100°C rasche Polymerisation katalysieren.

Verfahrensanleitung:

Zur thermischen Depolymerisation ist folgende Apparatur geeignet:

Komponenten:

- 1 L Rundkolben mit NS45/40 (Duran)
- Reduzierstück NS45/40 Kern aus NS29/32 Hülse
- Destillierbrücke ohne Kühler (mit Heizdraht $\varnothing 0.5$ mm Cr20Ni80 umwickelt)
- Wechselstrom-Leistungssteller (Dimmer) mit 2000 W
- 2 L Dreihals-Rundkolben mit parallelen Seitenhälsen NS29/32
- Reduzierstück NS29/32 Kern auf NS14/23 Hülse
- Gaseinleitungsrohr, Olive abgewinkelt
- 250 ml Gaswaschflasche
- Rührverschluss mit Lagerhülse NS29/32, Rührwelle, Rührblatt

Die Destillierbrücke muß bis zu den Schlifffen mit Heizdraht umwickelt werden, der an einen 2000 Watt Leistungssteller angeschlossen wird. Die Temperatur der Brücke sollte auf etwa 200°C eingestellt werden. Bei kalter Brücke setzt sich eine wachsartige gelbliche Masse ab (Verstopfungsgefahr!), die überwiegend aus niedermolekularem POM besteht und die bei Erwärmen leicht schmilzt und sich wieder zu Formaldehyd zersetzt. Der mit 1 L Wasser gefüllte Auffangkolben sollte intensiv gerührt werden, um eine vollständige Absorption des Formaldehyds zu erreichen und die Bildung einer Polymerisatschicht an der Wasseroberfläche zu verhindern, die eine weitere Absorption blockieren würde. Der niedermolekulare Paraformaldehyd zerfällt bereits beim kochen weitgehend wieder in die Monomeren. Die Heizung der Delrinschmelze sollte so eingestellt werden, daß nach einer gewissen Einlaufzeit das entwickelte Gas fast vollständig absorbiert und ein Übersäumen sicher vermieden wird. Wenn zuviel (durch Wasser nicht absorbierbares) Gas durch die Gaswaschflasche entweicht, ist die Temperatur zu hoch und muß reduziert werden. Eine allmähliche Dunkelfärbung der Delrinschmelze durch Bildung von Nebenprodukten ist zwar nicht zu vermeiden, kann jedoch durch eine Temperaturbegrenzung auf ca. 300°C verzögert werden. Die Masse kann im Kolben erkalten und wieder aufgeheizt werden, ohne daß der Kolben zerreißt.

Wenn nur noch wenig schwarzer Rückstand im Zersetzungskolben übrig ist, stellt man die Heizung ab und läßt abkühlen. Die (verunreinigte) Formaldehydlsq. wird abgesaugt, der Zersetzungskolben gereinigt und neu mit Delrinstücken beschickt.

Herstellung von Hexamin

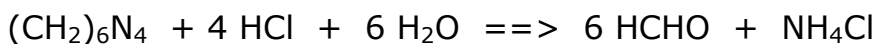
250 g Delrinstücke werden in dem 1 L Kolben möglichst gleichmäßig auf etwa 270°C erhitzt und die entstehenden Formaldehyddämpfe (stechend, giftig) mit 1 L Wasser in dem 2 L Kolben unter kräftigem Rühren absorbiert, wobei ein weißer Niederschlag von niedermolekularem Polyformaldehyd ("Paraformaldehyd") mit $n = 8 \dots 100$ entsteht. Wenn alles Delrin zersetzt ist, werden 500 ml 25%ige Ammoniaklsq. zugegeben und wiederholt geschüttelt, bis der weiße Niederschlag auch an den Gefäßwänden aufgelöst ist. Dabei bildet sich in einer schnellen Reaktion zuerst Trimethylentriamin $(\text{NHCH}_2)_3$, das sich dann langsam zu Hexamethylentetramin umsetzt. Die Lösung wird eingedampft, bis das meiste Hexamin auskristallisiert ist, jedoch nicht völlig zur Trockene. Das auskristallisierte Hexamin wird dann von der warmen Restlösung, die den überwiegenden Teil der Verunreinigungen (u.a. Ammoniumformiat) enthält, abgesaugt (die Löslichkeit von Hexamin in Wasser nimmt mit steigender Temperatur ab). Alternativ kann auch auf dem Wasserbad im Vakuum bis zur Trockene eingedampft werden, soviel Alkohol hinzugegeben werden, bis durch Schütteln ein dünner Kristallbrei entstanden ist, und dann abfiltriert werden.

Hexamin kann durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt werden (heißgesättigte Lösung teilweise eindampfen und abkühlen lassen). Besonders reines Hexamin wird aus wässriger Lösung durch Sättigen mit Ammoniak abgeschieden.

Hexamin bildet farblose, rhombische Kristalle oder ein hygroskopisches Pulver von anfangs süßem, später bitterem Geschmack, lösl. in 1.5 Tl Wasser oder 10 Tl. Alkohol, leicht lösl. in Chloroform, unlösl. in Ether; sublimiert bei etwa 230-270°C ohne zu schmelzen.

Die thermische Zersetzung von Hexamin beginnt ab etwa 200°C unter Bildung von Ammoniak und einem harzigen Öl. Bei höheren Temperaturen wird ab 300°C zunehmend Cyanwasserstoff (HCN, sehr giftig !) neben Methan, Wasserstoff und Stickstoff entwickelt, ab 800°C ist HCN das Hauptzersetzungsprodukt.

Beim Erhitzen von Hexamin mit starken Mineralsäuren (z.B. HCl) in wässriger Lösung findet Hydrolyse statt, wobei Formaldehyd freigesetzt und Ammoniumsalz gebildet wird:



Hexamin bildet mit Mineralsäuren Salze, die am besten aus nichtwässrigen Lösungen oder aus kalten wässrigen Lösungen isoliert werden können.

Hexamin-Dinitrat

Durch portionsweise Zugabe von konz. HNO_3 (67%; $D = 1.42$) zu einer 25%igen wässrigen Hexaminlösung bei 0°C wird Hexamin-Dinitrat ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 2\text{HNO}_3$) abgeschieden, das von der Säure durch Filtration (Glasfritte) abgetrennt und durch Waschen mit kaltem 50%igem Ethanol und Ether getrocknet werden kann. Mit verdünnter Salpetersäure wird (nur) Hexamin-Mononitrat gebildet.

Hexamin-Dinitrat ist eine weiße kristalline Substanz, Schmp. 165°C, lösl. in Wasser, unlösl. in Ethanol, Ether, Chloroform und Aceton.

Verfahrensanleitung: Zu einer Lösung von 120 g Hexamin in 200 ml Wasser, die in einem Eis-Salz-Bad gekühlt ist, werden langsam (tropfenweise) unter ständigem Rühren insgesamt 130 ml konz. (65-68%ige) Salpetersäure zugegeben; die Temperatur darf dabei nicht über 15°C ansteigen. Nachdem die Mischung 15 Min. lang auf 5°C abgekühlt wurde, wird das Dinitrat abfiltriert und bei unter 30°C im Vakuum oder an trockener Luft (Exsikkator) getrocknet. Das Filtrat kann, sofern seine Temperatur ständig unter 15°C gehalten wird (Kühlschrank-Lagerung), wiederverwendet werden.