

81. G. Bredig und S. R. Carter: Katalytische Synthese der Ameisensäure unter Druck.

[Mitteilung aus dem Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Karlsruhe i. B.]

(Eingegangen am 28. Januar 1914.)

Bei den Reduktionen des Kohlendioxyds und der Bicarbonate zu Ameisensäure und ihren Salzen mußten bisher¹⁾ stets Reduktionsmittel von höherem Reduktionspotential als Wasserstoff, wie z. B. Alkalimetalle (Kolbe und Schmitt) und deren Hydride (Moissan) oder Amalgame (Lieben u. a.), oder elektrolytisch nascierender Wasserstoff von hohem Kathodenpotential (A. Coehn und St. Jahn, Franz Fischer und O. Prziza²⁾) angewandt werden. Auch in der soeben erschienenen letztgenannten Mitteilung wird ausdrücklich die Rolle solcher Kathoden hervorgehoben, welche eine Wirkung der Überspannung des elektrolytisch entwickelten Wasserstoffs bei der Reduktion erlauben. Die Gegenwart von Platin wird daher direkt als schädlich vermieden. Auch die Entstehung der Ameisensäure aus Wasserstoff und Kohlendioxyd unter dem Einflusse dunkler elektrischer Entladungen nach Losanitsch und Jovitschitsch³⁾ gehört zu diesen Synthesen unter Aufwand relativ großer Energiemengen.

Es ist in der Tat seit Deville und Debray, N. Zelinsky, Sabatier u. a.⁴⁾ bekannt, daß freie Ameisensäure instabil ist und in Gegenwart von Katalysatoren wie Platinmetallen freiwillig und oft stürmisch in Kohlendioxyd und Wasserstoff zu zerfallen sucht. Der eine von uns hat auch in Gemeinschaft mit Th. Blackadder⁵⁾ vor einigen Jahren begonnen, diese Katalysen in seinen Studien über »Anorganische Fermente« näher zu untersuchen. Außerdem sind seit einigen Jahren, früher unter Leitung von F. Haber, jetzt von G. Bredig, im hiesigen Institute andre Untersuchungen über die physikalische Chemie der Ameisensäure- und Formiat-Bildung im Gang, welche es u. a. wünschenswert erscheinen ließen, das Gleichgewicht der technisch

¹⁾ Literatur vergl. Meyer-Jacobson, Lehrb. d. organ. Chemie (2. Aufl.) I [1], S. 512.

²⁾ A. Coehn und St. Jahn, B. 37, 2836 [1904]; F. Fischer und O. Prziza, B. 47, 256 [1914].

³⁾ S. M. Losanitsch und M. Z. Jovitschitsch, B. 30, 135 [1897].

⁴⁾ Deville und Debray, B. 7, 1038 [1874]; Zelinsky, B. 44, 2309 [1911]; Sabatier, C. r. 152, 1212 [1911].

⁵⁾ G. Bredig, Ch. Z. 1911, S. 1095; Th. Blackadder, Ph. Ch. 81, 385 [1912].

wichtigen Ameisensäure-Bildung aus Kohlenoxyd und Wasser¹⁾ zu ermitteln. Dieses Gleichgewicht steht aber mit dem bekannten Gleichgewicht der Wassergas-Reaktion und dem Gleichgewicht der Ameisensäure-Bildung aus Kohlendioxyd und Wasserstoffgas nach dem Prinzip der Gleichgewichtscyclen von van't Hoff²⁾ in simultaner, quantitativer Beziehung, und so war es wünschenswert, auch das letztgenannte Gleichgewicht experimentell zu ermitteln, da dieses nach der obengenannten Studie von Bredig und Blackadder bisher noch am leichtesten eine genügend schnelle Einstellung in Gegenwart von Katalysatoren erwarten ließ. Die Untersuchung von Blackadder hatte allerdings ergeben, daß bei gewöhnlichem Druck die freie Ameisensäure bis auf fast unmerkliche Beträge in Kohlendioxyd und Wasserstoff zerfällt. Andererseits aber zeigen Betrachtungen nach dem Massen-gesetz, daß die Ausbeute bei der Ameisensäure-Bildung aus Wasserstoff und Kohlendioxyd erheblich zugunsten der Ameisensäure-Bildung verschoben werden muß, wenn deren Gleichgewichts-Partialdruck herabgesetzt wird, wenn man also z. B. durch geeignete Zusätze von Carbonaten oder von Salzen anderer schwacher oder schwer löslicher Säuren dafür sorgt, daß die gebildete Ameisensäure chemisch gebunden wird. Dementsprechend hatte bereits Blackadder festgestellt, daß die an Alkali gebundene Ameisensäure nicht katalytisch zerfällt, aber andererseits hatte er auch gefunden, daß der katalytische Zerfall der freien Ameisensäure durch Gegenwart des Formiats sehr beschleunigt wurde.

Es ist schon einmal von M. Kleinstück³⁾ versucht worden, Alkali-carbonat in Gegenwart von Palladium-Tonerde mit »nicht naszierendem« Wasserstoff von gewöhnlichem Druck zu reduzieren. Aus seinen Angaben ist aber nur zu entnehmen, daß sich dabei »mit ammoniakalischer Silberlösung die Gegenwart reduzierender Agenzien« feststellen ließ, und er konnte sogar anscheinend bei diesen Spuren nicht einmal sicher entscheiden, ob er Ameisensäure oder Formaldehyd erhalten hat. Etwas mehr, »aber immerhin nur eine Menge, die einige Milligramm nicht überstieg«, hat H. Wieland⁴⁾ durch Reduktion von gesättigter, wäßriger Kohlendioxyd-Lösung bei $1\frac{1}{2}$ Atm. Überdruck nach 8-stündigem Schütteln mit Palladiumschwarz und Wasserstoffgas erhalten.

¹⁾ Vergl. auch F. Pollitzer, Sammlung Ahrens-Herz XVII [1912]. Berechn. chem. Affin. nach dem Nernstschen Wärmetheorem, S. 111.

²⁾ Vergl. van't Hoff, Ostwalds Klassiker Nr. 110, S. 84.

³⁾ M. Kleinstück, Z. Ang. 23, 1106 [1910].

⁴⁾ H. Wieland, B. 45, 685 [1912]. Angaben von A. Dubosc »l'acide formique«, Paris 1912, S. 251 sind zweifelhaft.

Da der eine von uns schon seit längerer Zeit mit der chemischen Kinetik der Reaktionen von Gasen mit Flüssigkeiten unter Druck und dem Verhalten von Ameisensäure gegen Katalysatoren beschäftigt ist, haben wir nun versucht,

erstens: ob wir das Gleichgewicht der Ameisensäure-Bildung aus gewöhnlichem Wasserstoffgas und Kohlendioxyd durch genügende Herabsetzung des Partialdruckes der Ameisensäure z. B. durch chemische Bindung wie z. B. in Form von Formiaten zugunsten erheblicher Ameisensäure-Ausbeuten verschieben können¹⁾, und

zweitens: ob wir durch Auffindung geeigneter Katalysatoren und Anwendung hoher Drucke des Wasserstoffs und des Kohlendioxyds die Reaktionsgeschwindigkeit hierbei genügend steigern können.

Beides ist uns in der Tat gelungen: Durch Einwirkung von Wasserstoffgas unter hohen Drucken auf Bicarbonate oder eines Gemisches von Wasserstoffgas und Kohlendioxydgas auf Carbonate oder Salze anderer schwacher Säuren vermag man in Gegenwart von Wasser und eines Katalysators, wie z. B. Palladiummohr, erhebliche Mengen von Formiaten darzustellen. Nicht ohne Interesse ist vielleicht auch, daß Sodalösung durch Einwirkung von Wasserstoff in Gegenwart von Palladiummohr unvergleichlich langsamere und kleinere Ausbeuten an Formiat liefert²⁾ als eine äquivalente Kaliumbicarbonat-Lösung, obwohl erstere wegen ihrer stärker alkalischen Reaktion zunächst den Partialdruck der gebildeten Ameisensäure stärker als Bicarbonat herabsetzen muß. Dies dürfte so zu deuten sein, daß die Geschwindigkeit und die freie Energie der Ameisensäure-Bildung nicht nur mit dem Partialdruck des Wasserstoffgases, sondern auch mit dem des Kohlendioxydes steigt und fällt. Letzterer aber ist natürlich bei Sodalösung ein unvergleichlich geringerer als bei Bicarbonat-Lösung. Auch Calciumcarbonat ließ sich, durch ein Gemisch von Kohlendioxyd und Wasserstoffgas unter Druck in wäßrige Lösung gebracht, glatt durch Palladium-Katalyse in Formiat verwandeln, ebenso ziemlich weitgehend wäßrige Boraxlösung.

Der Unterschied unserer Reduktionsmethode von den älteren Methoden ist also der, daß die chemischen Methoden Liebens u. a. die freie Energie starker Reduktionsmittel, die elektrolytischen Methoden von A. Coehn und St. Jahn, F. Fischer und Prziza die elektrische Arbeit hoher Kathodenpotentiale, die Methode von Losa-

¹⁾ Vergl. E. Baur, Ph. Ch. 72. 336 [1910]; B. 46, 852 [1913]. Über Ameisensäure-Bildung aus CO vergl. F. Weigert in Abeggs Handb. d. anorg. Chem. III [2] 127.

²⁾ Vergl. hiermit auch Coehn und Jahn, l. c., S. 2842.

nitsch und Jovitschitsch hohe Glimmpotentiale für die Reduktion des Kohlendioxyds und der Carbonate aufwenden, während ein solcher Aufwand an freier Energie bei unserer in der Hauptsache katalytischen Methode nicht nötig ist, da die Reaktion in nicht sauren Lösungen schon an sich eine weitgehend freiwillige ist, und in unseren Fällen die Druckerhöhung und der Katalysatorenzusatz in der Hauptsache nur die Reaktionsgeschwindigkeit¹⁾ vergrößern.

Experimentelles.

Unsere Versuche über katalytische Reduktion von Carbonaten zu Formiaten wurden in folgender Weise ausgeführt: Die als Ausgangsmaterial dienenden Carbonate und Bicarbonate, sowie auch der Borax wurden mit Palladiummohr in den in der nachstehenden Tabelle angegebenen Mengen, mit 200 ccm Wasser in einer mit Rührwerk versehenen, innen versilberten Bombe mit Wasserstoffgas oder mit einem in der Tabelle angegebenen Gemische von Wasserstoffgas und Kohlendioxyd unter Druck gut durchgerührt. Von Zeit zu Zeit wurde der Rührer angehalten und nach Absitzenlassen des Palladiums eine Probe der Flüssigkeit durch ein geeignetes Ventil abgezapft. In dieser wurde dann in bekannter Weise mit Permanganat jodometrisch nach Rupp²⁾ die gebildete Ameisensäure bestimmt, natürlich nachdem man vorher durch Aufkochen den gelösten Wasserstoff entfernt hatte. Die benutzte Bombe wurde schon früher an andren Orte von L. Stuckert und M. Enderli³⁾ beschrieben und ist inzwischen von dem Institutsmechaniker F. Kirchenbauer noch mit erheblichen Verbesserungen versehen worden. — Qualitativ wurde die Ameisensäure durch die Silberreduktion und Kalomelfällung identifiziert und außerdem noch durch Herstellung und Analyse des charakteristischen Bleisalz aus dem sauren Destillat.

¹⁾ Der Zuwachs an freier Energie, welchen man durch die Erhöhung des Druckes sowohl bei der Methode von Fischer wie bei der unserigen dem Systeme zuführt, beträgt ja bekanntlich für jedes elektrolytisch zweiwertige Gas bei Druckvermehrung im Verhältnis 1:10 Atm. bei 30° nur etwa 30 Millivolt, für 1:100 Atm. nur 60 Millivolt, welche Größen auch nur proportional der absoluten Temperatur steigen. Diese Größen dürften also gegenüber den durch Verbrauch starker Reduktionsmittel oder den bei Elektrolyse mit Überspannung geopfertem freien Energien verschwinden. Auch bei Fischers Methode dürfte also der hohe Druck nur durch Erzielung höherer Depolarisationsgeschwindigkeit infolge höherer Kohlensäure-Löslichkeit wirken. Vergl. auch F. Fischer, B. **46**, 704 [1913].

²⁾ E. Rupp, Fr. **45**, 688 [1906].

³⁾ L. Stuckert und M. Enderli, Z. El. Ch. **19**, 570 [1913].

0.1051 g Salz ergaben 0.0783 g PbO.

Ber. 0.0789 g PbO.

In der letzten Spalte der Tabelle findet man die Ausbeute an Formiat in Prozenten der theoretischen, welche man erhalten müßte, wenn alles Kaliumbicarbonat, Calciumcarbonat, aller Borax oder alle Soda in Formiat umgewandelt worden wäre.

Wie man sieht, ist die Ameisensäure-Bildung aus Kaliumbicarbonat ohne Katalysator eine verschwindend geringe, und ebenso auch bei der Einwirkung von Wasserstoff in Gegenwart von Katalysator auf Soda. Dies beweist also, daß unsere Methode in der Hauptsache eine katalytische ist und daß es auch auf den Partialdruck des Kohlendioxyds ankommt.

Versuchsbeispiele.

Katalysator: Palladiummohr	Angewandt in 200ccm Wasser	Tempera- tur	Gasdruck in Atm.	Zeit in Stunden	Ausbeute an Formiat
0	10 g KHCO ₃	70°	H ₂ 60	24	0.6 %
1.5 g	10 » KHCO ₃	70°	H ₂ 60	23	74.7 »
1.5 »	10 » KHCO ₃	95°	H ₂ 30	26	66.3 »
1.5 »	0.4 » CaCO ₃	70°	H ₂ 50 + CO ₂ 20	4.5	100 »
1.5 »	9.5 » Na ₂ B ₄ O ₇ 10 aqu.	70°	H ₂ 30 + CO ₂ 30	16	21.7 »
1.5 »	10.6 » Na ₂ CO ₃	70°	H ₂ 60	7	0.4 »

Die obigen Versuche und ähnliche liegen einer bereits im Dezember vorigen Jahres beim Deutschen Patentamt eingereichten Patentanmeldung zugrunde. Die neuesten Publikationen von A. Bach¹⁾, sowie von F. Fischer und O. Prziza haben uns jedoch schon jetzt zur Mitteilung einiger Beispiele veranlaßt, obwohl wir noch weiter damit beschäftigt sind, nach dieser Methode das Gleichgewicht, sowie die Kinetik und Katalyse der Ameisensäure-Bildung (auch der freien Säure) aus Kohlendioxyd und Wasserstoff und auch aus Kohlenoxyd²⁾ und Wasser experimentell festzulegen und die katalytischen Einflüsse weiter zu studieren.

¹⁾ B. 46, 3864 [1913].

²⁾ Letzteres auch noch auf einem anderen Wege.