

Die erste Krystallisation von 0.6 g löste man in 120 Tln. Wasser von 100°. Ohne Behandlung mit Tierkohle schieden sich zu  $\frac{4}{5}$  schmutzige Polyeder ab, deren Pulver rötlich war; mit Tierkohle meist rotgelbe, domatische Prismen und Polyeder, wohl Doppelpyramiden, deren Pulver strohgelb war; auch breite, zerbrechliche, anscheinend nur in der Kälte beständige Nadeln wurden beobachtet. Die Polyeder wurden mit Aceton gewaschen und trocken gesaugt.

Sie verloren dann bei 130° und 15 mm über Phosphorpentoxyd schnell ihr Wasser, bei 100° langsam und nur bis auf 1 %.

$C_{21}H_{21}O_8N_3 \cdot SO_3H_2 + 2H_2O$  (561). Ber.  $H_2O$  6.42. Gef.  $H_2O$  6.7, 6.6.  
 $C_{21}H_{23}O_{11}N_3S$  (525). Ber. C 48.00, H 4.38, N 8.00.  
 Gef. » 48.27, 48.00. 48.34, » 4.54, 4.32, 4.46, » 7.94.

Der Körper wird braun von 230° an und verkohlt gegen 280—290°. Er löst sich leicht im Ammoniak oder Lauge mit rein gelber Farbe, auch die nur schwach gelblichen, fast farblosen Krystalle, die bisweilen aus im Vakuum eingengten Mutterlaugen erhalten wurden. Er verlangt zur Neutralisation gegen 2 Moleküle. Mit *n*-Lauge erwärmt, spaltet er schweflige Säure ab. Mit schwefliger Säure entsteht nach längerer Zeit oder beim Erwärmen eine äußerst schwache Violettfärbung, wohl nur durch Verunreinigung veranlaßt, ebenso mit Zinnchlorür. Mit Zink und Salzsäure wird die Lösung zuerst braun, dann schwach violett, endlich entwickelt sich unter Entfärbung Schwefelwasserstoff.

#### 142. K. A. Hofmann und Helge Schibsted: Über die Reduzierbarkeit der Ameisensäure.

[Mitteilung aus dem Anorg.-chem. Lab. der Technischen Hochschule Berlin.]  
 (Eingegangen am 15. April 1918.)

Bekanntlich <sup>1)</sup> zerfällt die Ameisensäure oberhalb 160° in Kohlendioxyd und Wasserstoff, und der gleiche Vorgang geht unter dem katalysierenden Einfluß von pulverförmigem Rhodium, Iridium, Ruthenium, sowie weniger leicht auch durch Platinschwamm schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich, woraus zu schließen ist, daß ihrem Molekül ein Bestreben innewohnt, molekularen Wasserstoff abzuspalten nach dem Schema:  $CO_2H_2 = CO_2 + H_2$ .

Der entgegengesetzte Vorgang, nämlich die Reduktion der Ameisensäure durch Wasserstoffzufuhr, muß dementsprechend be-

<sup>1)</sup> cf. Richter, Organische Chemie, 11. Aufl., I 266 [1909].

sondere Schwierigkeiten bereiten, und es ist von vornherein wenig wahrscheinlich, auf diesem Wege auch nur mäßige Ausbeuten an Formaldehyd oder Methylalkohol zu gewinnen.

Demgegenüber finden sich aber in der Literatur vielfach Angaben, welche die Bildung und sogar die technische Darstellung von Formaldehyd aus Ameisensäure durch Reduktion möglich erscheinen lassen.

So gibt der amtliche Bericht<sup>1)</sup> über den Nachweis von Methylalkohol im Sprit an, daß die Reduktion der Ameisensäure zu Formaldehyd gelingt, wenn man Magnesiumspäne und verdünnte Schwefelsäure etwa 30 Minuten lang unter lebhafter Wasserstoff-Entwicklung wirken läßt.

Nach H. J. H. Fenton<sup>2)</sup> läßt sich nicht nur Ameisensäure, sondern sogar Kohlensäure in wäßriger Lösung durch Magnesium zu Formaldehyd reduzieren, und die Ausbeuten steigen beträchtlich, wenn schwache Basen, wie Ammoniak, Anilin oder Tonerdehydrat, zugegen sind.

Nach dem amerikanischen Patent<sup>3)</sup> 867 575 kann man die Ameisensäure in schwefelsaurer Lösung an Blei wie auch an platinierem Platin zu Formaldehyd und Methylalkohol elektrolytisch reduzieren, und die Badische Anilin- und Sodafabrik<sup>4)</sup> ließ sich ein Verfahren patentieren, wonach Ameisensäure in Formaldehyd übergeführt wird, wenn man sie mit Wasserstoff bei höheren Temperaturen über Eisen, Nickel, Zink, Glaswolle, Glasperlen usw. leitet.

Da indessen sichere quantitative Bestimmungen nicht vorliegen, scheint es, daß man sich durch die überaus große Empfindlichkeit der Formaldehyd-Morphin-Schwefelsäure-Reaktion täuschen ließ und geringfügige Mengen für praktisch brauchbare Ausbeuten ansah. Dieser Zweifel wird bestärkt durch die zuverlässigen Ergebnisse von Franz Fischer und Prziza<sup>5)</sup>, die durch elektrolytische Reduktion von stark gepreßter Kohlensäure an Kathoden mit großer Überspannung zwar Ameisensäure in sehr guter Ausbeute, aber keinen Formaldehyd und nur Spuren von Methylalkohol erhielten. Auch G. Bredig und S. R. Carter<sup>6)</sup> gelangten bei der Einwirkung von gepreßtem Wasserstoff auf Bicarbonatlösungen in Gegenwart von Palladiummohr wohl zu sehr guten Ausbeuten an Formiat, aber es wurden hierbei niemals sichere Anzeichen einer Formaldehydbildung gefunden.

<sup>1)</sup> C. 1912, II 942.      <sup>2)</sup> P. Ch. S. 23, 83 (C. 1907, II 1).

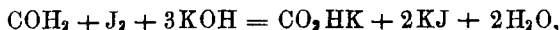
<sup>3)</sup> Elektroch. u. Metallurg. Ind. 5, 505 [1907].

<sup>4)</sup> C. 1907, II 655. Deutsches Patent Kl. 12, Nr. 185932, 7. Juni 1907.

<sup>5)</sup> Dissertat., Techn. Hochschule Berlin, 1913.

<sup>6)</sup> B. 47, 541 [1914]. Ch. Z. 1914, 606.

Wir haben die Reduktion der Ameisensäure zu Formaldehyd und Methylalkohol durch Wasserstoff unter den verschiedensten Bedingungen untersucht und gefunden, daß dieser Vorgang nicht mehr als höchstens 4 % der erwarteten Ausbeute liefert. Um bestimmte Angaben machen zu können, bedienten wir uns der Formaldehyd-Morphin-Schwefelsäure-Reaktion nur zur Identifizierung und vorläufigen Schätzung seiner Menge, ermittelten aber den Gehalt an Formaldehyd, Ameisensäure und Methylalkohol durch genaue Titration. Hierzu wurde von den Destillaten 1. ein Teil mit  $\frac{1}{10}$ -n. Lauge und Lackmus auf freie Ameisensäure titriert; 2. zu einem anderen Teil kam etwa die doppelte der schätzungsweise erforderlichen Menge  $\frac{n}{10}$ -Jod, dann 10-proz. Kalilauge bis zur stark alkalischen Reaktion. Nach 10 Minuten wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert und das überschüssige Jod mit  $\frac{n}{10}$ -Thiosulfat zurücktitriert. Wenn hierbei die Lösung von Anfang an nicht über 5 % Ameisensäure <sup>1)</sup> enthält, so erfolgt der Umsatz lediglich nach der Gleichung:



wobei 1 ccm  $\frac{n}{10}$ -Jodlösung 0.0015 g Formaldehyd oder 0.000967 g Aceton entspricht. Bei höherer Konzentration an Formiat wirkt auch dieses in steigendem Maße reduzierend auf das Jod ein.

3. Sowohl Formiat als auch Formaldehyd, Aceton und Methylalkohol werden zu Carbonat oxydiert, wenn man abermals einen Teil des Destillates mit der fünffachen Menge des theoretischen Verbrauchs an  $\frac{n}{2}$ -Permanganatlösung und 10 ccm einer 10-prozentigen Kalilauge  $\frac{1}{2}$  Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Alsdann wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, durch  $\frac{n}{2}$ -Oxalsäurelösung Braunstein sowie Permanganat reduziert und der Oxalsäure-Überschuß mit  $\frac{n}{2}$ -Permanganat zurücktitriert.

Die nach Abzug des Überschusses von der Substanz verbrauchte  $\frac{n}{2}$ -Permanganatlösung entspricht zu 1 ccm 0.0115 g Ameisensäure, 0.00375 g Formaldehyd, 0.00267 g Methylalkohol oder 0.0017 g Aceton.

Die Menge an Methylalkohol oder anderen höheren Reduktionsprodukten erfährt man aus dem Permanganat-Verbrauch, nachdem man von diesem den Permanganat-Verbrauch von seiten der Ameisensäure, sowie von seiten des Formaldehyds oder Acetons abgezogen hat, indem 1 ccm dieses Restes an  $\frac{n}{2}$ -Permanganat-Verbrauch 0.00267 g Methylalkohol entspricht.

<sup>1)</sup> Diese Beobachtung stammt aus dem Laboratorium der Elektrochemischen Werke Bitterfeld.

Die Gesamtausbeute an reduzierter Ameisensäure, die im Folgenden kurzweg als assimilierte Ameisensäure bezeichnet werden soll, erfährt man aus dem Permanganat-Verbrauch nach Abzug des von der unveränderten Ameisensäure selbst verbrauchten Permanganates, wobei 1 ccm  $\frac{n}{2}$ -Permanganatlösung = 0.0115 g Ameisensäure gesetzt wird.

Besondere Kontrollversuche ergaben die Zuverlässigkeit dieses von uns stets verwendeten Verfahrens innerhalb der hier gegebenen Möglichkeiten.

### 1. Reduktion der Ameisensäure in wäßriger Lösung mit naszierendem Wasserstoff unter gewöhnlichem Druck.

Je 65 g granuliertes Zink wurden mit den entsprechenden Wasserstoff-Überträgern und wenig Wasser 12 Stdn. lang behandelt, dann im Destillierkolben mit 49 g Ameisensäure und 100 ccm Wasser übergossen, 2 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen und schließlich bei 100–120° vollkommen abdestilliert; es wurden erhalten in Gegenwart von:

Quecksilber, entspr. 2 g  $\text{HgSO}_4$ , 0.0033 g Formaldehyd, kein Methylalkohol, 0.0099 g assimilierte Ameisensäure = 0.02 % Ausbeute.

Cadmium, entspr. 2 g  $\text{CdSO}_4 + \frac{3}{2}\text{H}_2\text{O}$ , 0.009 g Formaldehyd, 0.234 g Methylalkohol, 1.009 g assimilierte Ameisensäure = 2.2 % Ausbeute.

Kupfer, entspr. 2 g  $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ , 0.0213 g Formaldehyd, 0.2865 g Methylalkohol, 1.301 g assimilierte Ameisensäure = 2.8 % Ausbeute.

Vanadinoxyd, entspr. 0.5 g  $\text{NaVO}_3$ , 0.0284 g Formaldehyd, 0.3251 g Methylalkohol, 1.487 g assimilierte Ameisensäure = 3.23 % Ausbeute.

Dasselbe mit 10 g Natriumformiat, 0.043 g Formaldehyd, 0.3535 g Methylalkohol, 1.655 g assimilierte Ameisensäure = 3.6 % Ausbeute.

Die prozentische Ausbeute ist hier unter der Voraussetzung berechnet, daß 65 g Zink 1 g Mol. Ameisensäure = 46 g durch Reduktion zu Formaldehyd assimilieren können.

Ein Zusatz von verdünnter Schwefelsäure beförderte zwar die Wasserstoff-Entwicklung, ohne aber die Ausbeuten wesentlich zu erhöhen. Doch stieg bei dem Cadmium-haltigen Zink die Formaldehydmenge auf 0.03 g, und mit dem amalgamierten Zink wurden 0.39 g Methylalkohol erhalten.

In neutraler Lösung gaben 65 g Zinkgranalien mit 0.1 g Palladiumchlorür, 40 g Natriumformiat und 100 ccm Wasser: 0.002 g Formaldehyd, 0.23 g Methylalkohol, 0.991 g assimilierte Ameisensäure = 2.4 % Ausbeute.

Bei Zinkstaub mit und ohne Palladiumzusatz wurde Natriumformiat-Lösung mit 2.9 bzw. 2.2 % Ausbeute zu Methylalkohol reduziert, ohne daß Formaldehyd nachgewiesen werden konnte.

Auch die sonst zur Wasserstoff-Übertragung hervorragend befähigten Platinmetalle gaben hier keine wesentlich besseren Ausbeuten an Reduktionsprodukten der Ameisensäure, als das Reaktionsgemisch aus 60 ccm 15-proz. Ameisensäure mit 5.7 g reinstem Zink auf dem Wasserbad abdestilliert wurde:

Zusatz von 2 ccm 1-proz.  $\text{PtCl}_2\text{H}_2$ -Lösung gab 0.0095 g Formaldehyd, 0.0151 g Methylalkohol, verbrauchtes Zink = 4.84 g, Ausbeute 1.73 % Formaldehyd + Methylalkohol.

Dasselbe mit 5 g Natriumformiat gab 0.0104 g Formaldehyd, 0.0178 g Methylalkohol, verbrauchtes Zink = 4 g, Ausbeute 2.34 %.

Palladium und Iridium kommen hier dem Platin annähernd gleich, nur Rhodium wirkt etwas günstiger.

## 2. Reduktion der Ameisensäure in wäßriger Lösung mit nascierendem Wasserstoff unter erhöhtem Druck.

In den vorausgehenden Fällen entweicht der Wasserstoff insbesondere in Gegenwart von Platin ungenutzt sehr schnell, und es erschien möglich, ihn unter Druck zur Reaktion mit der Ameisensäure zu zwingen.

Deshalb wurden je 5.6 g reines Zink mit 60 ccm 15-proz. Ameisensäure und den betreffenden Katalysatoren im geschlossenen Rohr 72 Std. lang auf  $70^\circ$  erbitzt. Um vorzeitiges Entweichen von Wasserstoff zu vermeiden, brachte man das Zink erst nach dem Zerschmelzen der Röhren mit der Flüssigkeit in Berührung. Der Raum über der Flüssigkeit, = 90 cm ungefähr, war stets mit Kohlendioxyd gefüllt. Aus der theoretisch möglichen Höchstmenge entwickelten Wasserstoffs läßt sich der Druck im Rohr auf rund 20 Atmosphären schätzen. Es ergaben:

Pt, entspr. 2 ccm 1-proz.  $\text{PtCl}_2\text{H}_2$ -Lösung 0.003 g Formaldehyd, 0.010 g Methylalkohol, verbrauchtes Zink = 4.56 g, Ausbeute 1.4 % Formaldehyd + Methylalkohol.

Dasselbe mit 5 g Natriumformiat 0.0057 g Formaldehyd, 0.0106 g Methylalkohol, verbrauchtes Zink = 2.53 g, Ausbeute 2.19 %.

Pd, entspr. 2 ccm 1-proz.  $\text{PdCl}_2$ -Lösung, 0.0045 g Formaldehyd, 0.0052 g Methylalkohol, verbrauchtes Zink = 4.21 g, Ausbeute 0.73 %.

Ohne Zusatz: 0.0006 g Formaldehyd, 0.004 g Methylalkohol, verbrauchtes Zink = 0.55 g, Ausbeute 3.24 %.

Rhodium gab auch hier deutlich mehr Formaldehyd, desgleichen Eisenvitriol, während Iridium, Ruthenium und Vanadinat nicht günstiger wirkten.

Hierbei wird man allerdings berücksichtigen müssen, daß die Ausbeute an Formaldehyd und Methylalkohol nur die Differenz ist zwischen dem aus der Ameisensäure durch Reduktion gebildeten Pro-

dukt und der durch weitergehende Reduktion wieder verbrauchten Menge.

Erhitzt man nämlich 9 ccm einer 35-proz. Formalinlösung in Gegenwart von 2 ccm 1-proz. Palladiumchlorür-Lösung in derselben Weise wie vorhin, so verschwinden 44 % Formaldehyd unter teilweisem Übergang in Methylalkohol. Man darf deshalb die obigen Formaldehyd-Ausbeuten verdoppeln, um die wahre Menge dieses Reduktionsproduktes auszudrücken; aber auch so bleibt die Ausbeute noch recht gering, und sie kommt der unter gewöhnlichem Druck erzielten annähernd gleich.

Hieraus folgt, daß auch ein Wasserstoffdruck von ungefähr 20 Atmosphären selbst in Gegenwart von Wasserstoff-aktivierendem Platin keine Änderung der geringfügigen Reduktion der Ameisensäure bewirkt. Demgemäß waren auch elektrolytische Reduktionsversuche an Kathoden mit hoher Überspannung selbst bei 1000 Atmosphären Wasserstoffdruck nicht erfolgreicher als die unter gewöhnlichem Druck ausgeführten Versuche.

### 3. Reduktion unter gleichzeitiger katalytischer Spaltung der Ameisensäure.

Da der Spaltung eines Moleküls eine Auflockerung der Atombindungen vorausgehen muß, läßt sich erwarten, daß in diesem Stadium anderweitige chemische Einwirkungen leichter erfolgen als sonst, und daß demgemäß die im Zerfall begriffene Ameisensäure leichter reduzierbar sein werde als unter den früher gewählten Bedingungen. Wenn die Ameisensäure bei niederen Temperaturen durch Platinmetalle nach dem Vorgang  $\text{CH}_2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + \text{H}_2$  katalysiert wird, so liefert sie dabei selbst den Wasserstoff, der für eine allfällige Reduktion benötigt wird. Das Gleiche gilt für den Zerfall der Ameisensäure bei Temperaturen oberhalb 160°, der besonders zur Geltung kommen muß bei dem eingangs genannten Verfahren der Badischen Anilin- und Sodafabrik.

Wie besondere, an anderer Stelle näher zu beschreibende Versuche lehrten, sind die Platinmetalle zur katalytischen Spaltung der Ameisensäure und zu damit verbundenen Reduktionswirkungen besonders geeignet, wenn man sie auf porösem Ton zu möglichst großer Oberfläche ausbreitet, was am einfachsten durch Tränken von Marquardschen Tonröhren mit den Salzlösungen und durch Glühen, allenfalls unter Luftausschluß (bei Osmium und Ruthenium), erreicht wird.

Man kann so mit Rhodium, Iridium, Platin, Palladium die Lösungen von Methylenblau in 20-proz. wäßriger Ameisensäure, nament-

lich bei Zusatz von 10 % Natriumformiat, schon bei gewöhnlicher Temperatur in einigen Stunden entfärben, und besonders Palladium wirkt auffallend schnell reduzierend unter anhaltender Wasserstoff-Entwicklung. Auch neutrale Natriumformiat-Lösung zerfällt in Berührung mit palladinierten Tonsplitttern unter deutlicher Wasserstoff-Entwicklung.

Man kann diesen Zerfall von Natriumformiat-Lösung elektromotorisch wirksam gestalten, wenn man ein mit fein verteiltem Palladium bedecktes Palladiumblech unter einer kleinen Glasglocke vor Luft geschützt in die Lösung von 30 g Natriumformiat, 1,5 g Ätzkali in 300 ccm Wasser taucht und diese Elektrode im selben Elektrolyten einem mit Kupferoxyd bedeckten Kupferblech, zu dem die Luft frei zutreten kann, gegenüberstellt. Dies geschieht am einfachsten durch Einhängen eines alkalisch befeuchteten, an der Luft oxydierten Kupferbleches in ein Becherglas, das den erwähnten Elektrolyten und in der Mitte die Palladiumelektrode enthält. Schließt man nach einigen Stunden über 70 000 Ohm, so zeigt dieses Element die Klemmenspannung von 0.73 Volt, die aber allmählich auf 0.66 Volt und nach mehreren Tagen auf 0.23 Volt und darunter sinkt, weil sich die Palladium-Elektrode langsam mit Kupfer bedeckt. Bei späterer Gelegenheit soll diese elektromotorische Betätigung von Ameisensäure- und von Formiat Lösungen unter Berücksichtigung der Arbeit von Bredig über Ameisensäure-Katalyse durch Platinmetalle ausführlich besprochen werden.

Obwohl demnach Platinmetalle von Formiat- und auch von Ameisensäure-Lösungen ausgiebig mit Wasserstoff beladen werden, so daß besonders in der Wärme sogar freier Wasserstoff entweicht, bleibt doch auch unter diesen Bedingungen die Reduktion der Ameisensäure sehr geringfügig.

So gab eine Lösung von 40 g Natriumformiat beim Abdestillieren über palladinierten Tonröhren nur Spuren von Formaldehyd und 0.05 g Methylalkohol, obwohl anhaltend Wasserstoff entwickelt wurde.

Um freie Ameisensäure in verdünnter, wäßriger Lösung ausgiebig katalytisch zu spalten, genügt es nicht, diese nach Zusatz von Rhodium-, Palladium-, Iridium- oder Platinsalz einfach abzudestillieren. Selbst nach 44-stündigem Erhitzen auf 70—80° im geschlossenen Rohr waren zwar die Platinsalze zu feinst verteiltem, schwarzem Metall reduziert, aber es war kein erheblicher Druck im Rohr entwickelt, und es konnte kein Formaldehyd nachgewiesen werden.

Ein Zusatz von 5 g Natriumformiat zu 60 ccm 15-proz. Ameisensäure steigert den katalytischen Zerfall in Gegenwart von Rhodium- oder Palladium-Tonröhren beim Abdestillieren auf 30—40 %, ohne aber

außer Spuren von Formaldehyd nachweisbare Reduktionsprodukte zu liefern.

Die Beförderung der Ameisensäure-Katalyse durch das Natriumformiat beruht wahrscheinlich darauf, daß dieses als Neutralsalz die elektrolytische Spaltung der freien Ameisensäure zurückdrängt und damit die Konzentration der nicht dissoziierten  $\text{CO}_2\text{H}_2$ -Moleküle erhöht, innerhalb deren die Wasserstoff-Entwicklung wegen der Möglichkeit, direkt das beständige  $\text{H}_2$ -Molekül zu bilden, leichter erfolgt als zwischen den Ameisensäure-Ionen  $\text{CO}_2\text{H}'$ .

Konzentriertere Ameisensäure von 85 % an wird nach Zugabe von 20 % Natriumformiat durch Iridium-, Platin-, Palladium-Tonröhren beim Abdestillieren ausgiebig katalysiert, aber es werden zunächst nur Spuren von Formaldehyd entwickelt, und erst dann, wenn der Rückstand über  $155^\circ$  erhitzt wird, treten zunehmend Formaldehyd, Methylalkohol, Aceton und andere Stoffe auf; doch stammen diese Produkte nicht aus einem Reduktionsvorgang, sondern aus dem thermochemischen Zerfall des Formiatmoleküls.

Außer mit flüssiger Ameisensäure läßt sich bekanntermaßen die Spaltung des  $\text{CO}_2\text{H}_2$ -Moleküls erreichen, wenn man die Dämpfe oberhalb  $100^\circ$  über Kontaktstoffe leitet.

Wie P. Sabatier und A. Mailhe<sup>1)</sup> angeben, verläuft der Zerfall je nach der besonderen Art des Kontaktes entweder nach dem Schema 1.  $\text{CO}_2\text{H}_2 = \text{CO}_2 + \text{H}_2$  oder nach 2.  $\text{CO}_2\text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ .

Im Sinne von 1. wirken Palladiumschwamm bei  $110^\circ$ , Platinschwamm bei  $120^\circ$ , Kupferpulver lebhaft bei  $190^\circ$ , reduziertes Nickel bei  $280^\circ$ , desgleichen Cadmium. Nach 2. sind wirksam Titandioxyd oberhalb  $170^\circ$ , ebenso Wolframoxyd, während Siliciumdioxyd, Zirkondioxyd, Tonerde, Uranoxydul nebenher in sehr untergeordnetem Grade auch die Reaktion 3.  $2\text{CO}_2\text{H}_2 = \text{COH}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  begünstigen.

Wir überzeugten uns, daß diese Ergebnisse nicht merklich geändert werden, wenn man die Ameisensäure-Dämpfe mittels Wasserstoff über die Kontakte leitet; es entstehen günstigstenfalls eben nachweisbare, sehr geringe Mengen Formaldehyd, so lange man Temperaturen von  $150^\circ$  nicht wesentlich überschreitet. Andernfalls verschwindet, zumal in Gegenwart von Platinmetallen, der Formaldehyd gänzlich, und von  $210^\circ$  an tritt mehr und mehr Methan auf, wie ja bekanntlich dieses endgültige Reduktionsprodukt aus Kohlenoxyd und Wasserstoff besonders am Nickelkontakt bei  $400^\circ$  in technisch brauchbarer Weise gewonnen wird.

Reiner Asbest begünstigt, wie wir gefunden haben, bei niederen Temperaturen den Zerfall  $\text{CO}_2\text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ ; wir bestimmten das

<sup>1)</sup> C. r. 152, 1212.



Verhältnis  $\text{CO}:\text{H}_2$  bei 255—305° zu 15, bei 350° aber zu 2.7, d. h. bei dieser höheren Temperatur wird die Reaktion  $\text{CO}_2\text{H}_2 = \text{CO}_2 + \text{H}_2$  gefördert. Bei Platinasbest bleibt das Verhältnis  $\text{CO}:\text{H}_2$  von 196—296° merklich konstant = 0.04, bei Nickelasbest desgleichen = 0.24.

Für die Reduktion der Ameisensäure zu Formaldehyd und Methylalkohol wirkten Rohrzuckerkohle und besonders Blutkohle günstiger als die weiter oben genannten Kontaktstoffe.

Erstere lieferte bei 275—290° aus 4.8 g Ameisensäure 0.005 g Formaldehyd, 0.004 g Methylalkohol mit einer Gesamtausbeute von 0.5 %. Dabei machte es keinen bemerkenswerten Unterschied, wenn die Ameisensäure-Dämpfe einmal mittels Kohlendioxyds, das andere Mal mittels Wasserstoffs über den Kontakt geleitet wurden.

Diese in allen hier untersuchten Fällen nachgewiesene Gleichgültigkeit der Reaktion gegen die Natur des beigemischten Gases schließt die Möglichkeit einer mehr als spurenweisen Reduktion von Ameisensäure-Dämpfen durch zugeführten Wasserstoff aus und bestätigt die oben zitierte Angabe von Sabatier und Mailhe, daß für die Bildung von Formaldehyd nur eine Reaktion zwischen den Ameisensäure-Molekülen wirksam ist.

Blutkohle gibt auch nach vorheriger sorgfältigster Entgasung mit Ameisensäure-Dämpfen bei 260—270° aus 4 g Ameisensäure 0.005 g Formaldehyd und 0.041 g Methylalkohol mit einer Gesamtausbeute von 5 % assimilierter Ameisensäure, ganz unabhängig davon, ob Wasserstoff oder Kohlendioxyd zum Überleiten benutzt wurde. Diese verhältnismäßig günstige Wirkung der Blutkohle ist darauf zurückzuführen, daß dieses Material nicht zu den chemisch unveränderlichen Katalyten gehört, sondern zu den reaktionsfähigen Unterlagen. Allgemein können reine Katalyte, die sich chemisch nicht verändern, wohl die Einstellung eines Gleichgewichts beschleunigen, nicht aber dieses verschieben. Sobald aber der Katalyt mit dem reagierenden System in Verbindung tritt, muß er das Gleichgewicht selbst beeinflussen. Dies kann die Blutkohle infolge ihres Gehalts an Stickstoffverbindungen und anderen basischen anorganischen Bestandteilen, indem sie Ameisensäure salzartig bindet, so daß die Reaktion sich nicht mehr allein zwischen den freien Ameisensäure-Molekülen, sondern auch innerhalb der gebundenen Formiatmoleküle abspielt.

Erstere liefern fast ausschließlich die hier wertlosen Spaltungsprodukte nach den Reaktionen:

1.  $\text{CO}_2\text{H}_2 = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ,
2.  $\text{CO}_2\text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ .

Um die allein günstige Reaktion:  $2\text{CO}_2\text{H}_2 = \text{COH}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  erheblich zu fördern, muß man die Ameisensäure chemisch binden.

Ihre Salze sind in einem von der besonderen Natur des Metalles abhängigen, aber weit höheren Maße fähig, Formaldehyd, Methylalkohol usw. zu geben nach dem allgemeinen Schema:



Dies wird in der folgenden Mitteilung ausführlich dargelegt werden.

#### 143. K. A. Hofmann und Helge Schibsted: Darstellung von Formaldehyd und Methylalkohol aus Formiaten.

[Mitteilung aus dem Anorg.-chem. Lab. der Technischen Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 15. April 1918.)

Wie in der voranstehenden Abhandlung berichtet worden ist, kann man Ameisensäure und ihre Salze durch Wasserstoff unter den verschiedensten Bedingungen nur in sehr geringfügigem Maße zu Formaldehyd oder Methylalkohol reduzieren; auch die katalytische Spaltung führt nur zu untergeordneten Mengen dieser Produkte. Der Grund hierfür liegt in der Übersättigung an Wasserstoff, wie sie der Ameisensäure als dem Reduktionsprodukt von Kohlendioxyd eigen ist, und wie sie sich in dem Bestreben zum Zerfall  $\text{CO}_2\text{H}_2 = \text{CO}_2 + \text{H}_2$  kundgibt. Demgemäß wird gegen die weitere Aufnahme von Wasserstoff ein starker Widerstand geleistet, den auch hochgespannter Wasserstoff selbst in Gegenwart von Wasserstoff-Überträgern kaum überwinden kann.

Ersetzt man aber den Wasserstoff der Ameisensäure durch Salzbildung gegen Metallatome, so wird der zum Wasserstoff-Austritt treibende Faktor, nämlich die Bildung des stabilen Wasserstoff-Moleküls in dem Vorgang:  $\text{CO}_2\text{H}_2 = \text{CO}_2 + \text{H}_2$  gehemmt und damit die Möglichkeit zu anderen Umsetzungen gegeben. Fügt man freilich zu den Alkaliformiaten Ätzalkali hinzu, dann ist wieder die Bedingung zur intramolekularen Bildung des Wasserstoff-Moleküls gegeben, weil zwischendurch basische Formiate entstehen können:



worauf ja die bekannte Darstellung von besonders reinem Wasserstoff beruht. Schon früher haben K. A. Hofmann und K. Schumpelt<sup>1)</sup> gezeigt, daß die bis dahin nur am Calcium- und Magnesiumformiat bekannte thermische Bildung von Methylalkohol in erhöhtem Maße auch anderen Formiaten, zumal dem Lithiumformiat, eigen ist, und daß dabei Formaldehyd primär auftritt, wenn das salzbildende Metall-

<sup>1)</sup> B. 49, 303 [1916]; siehe dort auch die ältere Literatur.