

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. Schumpelt¹⁾ 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-

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

oxyd so schwach basischer Natur ist, daß der Zerfall des Formiatmoleküls schon bei so niederen Temperaturen erfolgen kann, daß der Formaldehyd nicht weiter zerfallen muß. M. Goldschmidt¹⁾ erhielt dementsprechend aus dem schon bei etwa 200° zerfallenden Zinnformiat gute Ausbeuten an Formaldehyd; doch ist dieses Salz verhältnismäßig schwierig darzustellen.

Gelegentlich der früheren Mitteilung²⁾ wurde die Ansicht geäußert, daß in der Pflanze beim Assimilationsprozeß aus der aufgenommenen Kohlensäure zuerst Ameisensäure entsteht, die dann weiterhin über ihre Salze hinweg in Formaldehyd usw. übergeführt wird. Der zur Reduktion der Kohlensäure erforderliche Wasserstoff kann dabei aus einer lichtchemischen Zersetzung des Wassers stammen, während die äquivalente Menge Sauerstoff frei wird. Auch G. Bredig³⁾ ist, wie wir ausdrücklich hervorheben, schon früher zu dieser Auffassung gelangt und hat ein entsprechendes Assimilationsmodell entworfen.

Dagegen wendet R. Willstätter⁴⁾ ein, daß die Annahme nicht allein von sauren, sondern von irgend welchen frei vorkommenden und unter Umständen sich anhäufenden Zwischenprodukten, die sauerstoffreicher als Formaldehyd sind, im Widerspruch steht mit den Verhältnissen des assimilatorischen Gaswechsels, indem das Verhältnis zwischen absorbiertem Kohlendioxyd und entbundenem Sauerstoff auch bei gesteigerter Assimilation gleich 1 bleibt, wie es die Reaktion: $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2$ erfordern würde. Es ist deshalb nicht möglich, daß ein Zwischenglied der Desoxydation frei vorkommt, d. h. abgetrennt vom Chlorophyllkörper. Die Konstanz des assimilatorischen Koeffizienten sagt aus, daß das Reduktionsprodukt der Kohlensäure mit dem Chlorophyll verbunden bleibt, bis die ganze molekulare Sauerstoffmenge abgespalten ist, daß also erst dann ein neues Molekül Kohlensäure mit dem Chlorophyllmolekül in Reaktion treten kann, wenn das vorher aufgenommene Molekül vollständig zur Formaldehydstufe desoxydiert worden ist.

Es läßt sich aber durch die Bestimmung des assimilatorischen Koeffizienten nicht entscheiden, ob am Chlorophyll selbst in einem Hube die Umwandlung der Kohlensäure unter Energieaufnahme erfolgt oder in mehreren Stufen.

Demnach ist die intermediäre Bildung von Ameisensäure, sofern sie am Chlorophyll gebunden bleibt und dort weiter verändert wird, keineswegs ausgeschlossen, und unsere Ansicht ist nicht im Widerspruch mit Willstätters Ergebnissen, zumal da wir nicht ange-

¹⁾ Ch. Z. 31, 608; Deutsches Patent 12/0/188856.

²⁾ loc. cit. 303 [1916].

³⁾ Umschau 18, 362 [1914].

⁴⁾ B. 50, 1778 [1917].

nommen haben, daß die Ameisensäure oder ihre Salze losgetrennt vom lichtchemischen Apparat der Pflanze auftreten und sich anhäufen.

Jedenfalls ist bisher die künstliche Assimilation der Kohlensäure nur auf dem Wege über die Ameisensäure bezw. ihre Salze durchgeführt worden, und zwar, wie die folgende Mitteilung zeigen wird, mit so guten Ausbeuten, daß bei den äußerst niederen Herstellungskosten dieses Materials die technische¹⁾ Darstellung von Formaldehyd und Methylalkohol aus Kohlendioxyd bezw. Kohlenoxyd möglich ist.

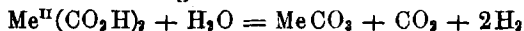
Als wesentlichstes Ergebnis wird der Nachweis hervorgehoben werden, daß niemals eine Reduktion der Ameisensäure durch zugeführten Wasserstoff oder sonst eine Umsetzung mit Kohlenoxyd bezw. zwischen diesem und Wasserstoff auf die im allgemeinen guten Ausbeuten einen merklichen Einfluß ausübt. Es handelt sich niemals ernstlich um eine Reaktion innerhalb der Gaszone, sondern nur um eine intramolekulare Umlagerung der Formiatmoleküle, die allerdings durch die Art des Erhitzens, den Wassergehalt und sonstige Beimengungen sehr stark beeinflußt werden kann.

Auch beim Überleiten von Ameisensäure-Dämpfen für sich oder im Gemisch mit anderen Gasen über Kontakte wirkt nur der intermediär als Formiat gebundene Teil ausschlaggebend auf die Ausbeute an den thermischen Assimilationsprodukten Formaldehyd, Methylalkohol usw.

Von diesen entsteht primär wohl ausschließlich der Formaldehyd nach:



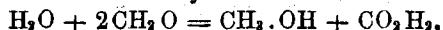
wobei es darauf ankommt, durch geeignete Versuchsbedingungen den Zerfall nach: $\text{Me}(\text{CO}_2\text{H})_2 = \text{MeCO}_2 + \text{CO} + \text{H}_2$ möglichst zu verhindern und die Umsetzung des Formiats mit Wasserdampf nach:



auszuschließen.

Der zunächst austretende Formaldehyd erfährt je nach der besonderen Natur des nun als Kontaksubstanz wirkenden Erhitzungsrückstandes mannigfaltige Veränderungen, von denen die Umlagerung in Methylalkohol und Ameisensäure die wichtigste ist.

Ob diese entsprechend der bekannten alkalischen Spaltung sich unmittelbar am Formaldehyd selbst vollzieht nach:

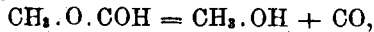


ist sehr fraglich, weil nicht nur die Formiate starker Basen wie Calcium-, Strontium-, Barium-, Lithiumformiat Methylalkohol geben,

¹⁾ Die diesbezüglichen Patente sind schon vor längerer Zeit angemeldet.

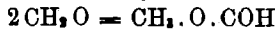
sondern auch, und zwar in viel besserer Ausbeute, das Zinkformiat und besonders das Thoriumformiat.

Bei beiden stammt der Methylalkohol wahrscheinlich überwiegend aus Methylformiat, das sowohl für sich nach:



als auch infolge hydrolytischer Spaltung Methylalkohol gibt.

Der Übergang von Formaldehyd in Methylformiat nach:



an geeigneten Kontaktstoffen, wie z. B. an erhitztem Kupfer, ist von C. Mannich¹⁾ nachgewiesen worden, und wir konnten in der Tat aus 100 g Zinkformiat 3.3 ccm reines Methylformiat isolieren.

Bei den Formiaten starker Basen tritt der Formaldehyd nur in geringer Menge auf, und statt seiner erscheinen neben Methylalkohol Aceton, Furfurol, empyreumatische Stoffe und Kohle, wie sie als Produkte der trockenen Destillation von glyoxylsauren und anderen oxyfetsauren Salzen zu erwarten sind.

Die Temperaturen, bei denen die Gasentwicklung aus den Formiaten deutlich und anhaltend wird, sind im allgemeinen um so höhere, je stärker basisch das betreffende Oxyd ist. Es wurden die folgenden Zersetzungstemperaturen ermittelt:

Formiat von Kupfer = 170°, Blei 195–200°, Nickel 210°, Zink 240–245°, Eisen (Ferrosalz) 245–250°, Mangan 295–300°, Uranyl 317°, Barium 325°, Calcium 335°, Magnesium 340–345°, Strontium 355°, Lithium 355°, Natrium 355°, Kalium 375°.

Bei längerem Erhitzen erleiden übrigens die Formiate schon unterhalb der angegebenen Temperaturen Zersetzung, so daß die hier mitgeteilten Zahlen nicht absolut genau sein können.

Am geeignetsten für die Überführung in Formaldehyd und Methylalkohol erwies sich das Zinkformiat, das wir in dieser Hinsicht am gründlichsten untersuchten.

Zersetzung von Zinkformiat.

Bei den früheren²⁾ orientierenden Versuchen wurden die Formiate zur Vergrößerung der Oberfläche mit Quarzsand gemischt und in Anlehnung an die von Lieben³⁾ für die Zersetzung von Calciumformiat gegebene Vorschrift möglichst rasch mit offener Flamme auf 450–500° erhitzt. Diese Arbeitsweise ist ungünstig wegen der ungleichmäßigen Erwärmung und der stellenweisen Überhitzung der Substanz, wodurch die wertvollen Produkte, zumal der Formaldehyd, teilweise zerstört werden.

¹⁾ B. 49, 585 [1916].

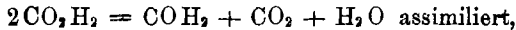
²⁾ B. 49, 303 [1916].

³⁾ A. 167, 293.

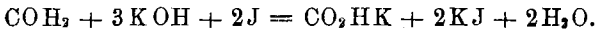
Neuerdings erhitzten wir die Formiate meist in einem Fraktionierkolben mittels eines genau regulierten Metallbades oder im Rohr durch elektrische Widerstandsheizung. Stets wurde zur schnellen Entfernung der Produkte ein Gasstrom durchgeleitet, und diese wurden in Vorlagen mit Wasser aufgefangen. Die Analyse der Destillate ist in der vorhergehenden Mitteilung ausführlich beschrieben worden. Die Ergebnisse sind aus der Tabelle auf S. 1403 zu entnehmen. Dabei ist die %-Ausbeute an Formaldehyd aus der Anzahl der zur Titration verbrauchten ccm $\frac{1}{10}$ -Jod nach dem Ansatz berechnet:

$$\frac{n \text{ ccm } \frac{1}{10}\text{-Jod} \cdot 100}{\text{theoretischer Jodverbrauch}}$$

Der theoretische Jodverbrauch beträgt für 2 g Mol. Ameisensäure = 2×46 g nach der Gleichung:



20000 ccm $\frac{1}{10}$ -Jod, weil nur der Formaldehyd in alkalischer Lösung unter den früher mitgeteilten Bedingungen Jod verbraucht, indem er zu Formiat oxydiert wird nach:

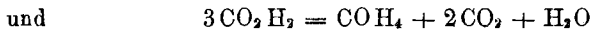
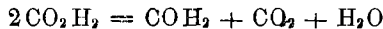


Die prozentuale Ausbeute an Gesamt-Assimilationsprodukten wurde nach dem Ansatz:

$$\frac{g \text{ assimilierte Ameisensäure} \cdot 100}{g \text{ verbrauchte Ameisensäure}}$$

berechnet, wobei die g assimilierte Ameisensäure aus dem Permanganatverbrauch nach Abzug der unzersetzt übergegangenen Ameisensäure folgen in dem Verhältnis: 1 g Mol. Ameisensäure = 46 g wird zu Kohlensäure oxydiert durch 4000 ccm $\frac{1}{2}$ -KMnO₄-Lösung.

Die Gesamtausbeute ist demnach so berechnet, als bestände sie in Ameisensäure, die aber nicht mehr frei vorhanden, sondern nach den Gleichungen:



in Formaldehyd und Methylalkohol bzw. deren weitere Produkte übergegangen ist. Diese Berechnungsweise bietet den Vorzug, daß sie einheitlich durchführbar und unabhängig von den bei manchen Formiaten komplizierten weiteren Umsetzungen ist.

Im Folgenden hat man unter Gesamtausbeute in erster Linie Formaldehyd, Methylformiat, Methylalkohol zu verstehen, soweit Zinkformiat, Bleiformiat und andere leicht zersetzbare Formiate vorliegen. Bei schwer zersetzbaren Formiaten, wie Lithium-, Calcium-, Magnesiumformiat, besteht die Gesamtausbeute aus Methylalkohol, Aceton, Furfurol und empyreumatischen Produkten.

Tabelle 1.

	Art des Erhitzens	Art der Verteilung	Zusammensetzung des Gasstromes	zersetzte Ameisensäure	unzersetzte Ameisensäure	% Ausbeute an Formaldehyd	% Ausbeute an Gesamt-Assimilationsprodukten	% der in Gas verwandelten Ameisensäure	Verhältnis CO : H ₂ im entweichenden Gas
1	schnell auf 280°	fein gepulvert auf Asbest	N ₂ trocken	4.71	0.10	26.2	40.8		
2	allmählich auf 300°	»	Luft trocken	4.69	0.12	23.3	41.7		
3	schnell auf 300°	»	CO ₂ trocken	4.57	0.24	25.3	38.5	42	1.07
4	sehr schnell auf 330°	»	CO ₂ trocken	2.25	0.15	14.7	59.6		
5	»	»	CO + H ₂ gleiche Volumina trocken	4.66	0.15	24.5	38.4		
6	»	»	H ₂ wenig H ₂ O	5.90	0.10	23.1	38.6		
7	»	»	N ₂ wenig H ₂ O	4.61	0.20	21.0	36.2		
8	»	»	H ₂ wenig H ₂ O sehr langsamer Gasstrom	5.94	0.06	10.6	41.9		
9	allmählich auf 280°	»	CO ₂ trocken sehr langsamer Gasstrom	9.19	0.43	11.4	39.3		
10	»	»	CO ₂ trocken sehr langsamer Gasstrom	3.29	0.08	10.2	43.1	41.6	0.82
11	allmählich auf 255°	»	CO ₂ wenig H ₂ O	4.09	0.72	25.2	36.4	37.7	0.24
12	allmählich auf 300°	»	H ₂ wenig H ₂ O	5.80	0.20	24.7	36.1		
13	schnell auf 270°	»	CO ₂ viel H ₂ O	1.30	3.51	5.4	7.3	90	0.05
14	allmählich auf 270°	»	CO ₂ ziemlich viel H ₂ O	3.56	1.25	18.0	27.7		
15	schnell auf 265°	grob kristallin	CO ₂ trocken	2.97	0.03	6.0	20.7	42	0.98
16	»	»	H ₂ trocken	5.85	0.15	7.8	21.7		
17	»	»	CO ₂ wenig H ₂ O	5.63	0.37	12.7	29.2		
18	»	»	H ₂ wenig H ₂ O	2.88	0.12	11.8	29.3		
19	allmählich auf 260°	»	CO ₂ trocken	4.79	0.02	16.3	24.4	43	0.94
20	allmählich auf 300°	»	N ₂ wenig Wasser	18.67	0.57	13.5	24.2		
21	allmählich auf 280°	»	H ₂ wenig H ₂ O	5.85	0.15	17.5	27.1		
22	schnell auf 257°	»	H ₂ viel H ₂ O	5.47	0.53	6.0	7.3		
23	»	»	CO ₂ viel H ₂ O	1.00	2.00	4.3	4.3	91.4	0.03

Wegen der hydrolytischen Spaltung von Methylformiat ist es erforderlich, die Titration spätestens einen Tag nach der Destillation vorzunehmen, sonst wird die hydrolytisch allmählich abgespaltene Ameisensäure irrtümlicherweise als frei übergegangene bestimmt.

Bei der Beurteilung dieser Ergebnisse ist zunächst zu bedenken, daß die Fehler der Ausbeute-Bestimmungen 3—4 % betragen können, weil insbesondere bei schneller Zersetzung größerer Substanzmengen und nicht sehr langsamem Gasstrom das Methylformiat unabsorbiert entweichen kann.

Unter Berücksichtigung dieser Fehlergrenze ergibt sich zunächst, daß die Natur des zugeleiteten Gases mit Ausnahme des Wasserdampfes keinen Einfluß auf die Ausbeuten an Formaldehyd und Methylalkohol bezw. Gesamtausbeute ausübt. Kohlensäure, Wasserstoff, Stickstoff, Luft sind indifferent, so daß eine Reduktion oder Oxydation des Formiats von außen her nicht eintritt. Auch Kohlenoxyd beteiligt sich nicht an der Reaktion im Gegensatz zu der Behauptung des amerikanischen Patentes 915 946, wonach man durch Überleiten von Kohlenoxyd oder Wasserstoff über die im Zerfall begriffenen Formiate, darunter auch Zinkformiat, die Ausbeuten an Formaldehyd verbessern könne. Bei den hier angewendeten Temperaturen sind die genannten Gase viel zu wenig reaktionsfähig, um sich irgendwie am Umsatz beteiligen zu können. Dieser vollzieht sich lediglich innerhalb des Formiates selbst.

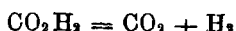
Anders verhält sich der Wasserdampf. In den geringen Konzentrationen, mit denen er beim Waschen der zugeleiteten Gase mit Wasser von Zimmertemperatur in die Gase eintritt, übt er bei feiner Verteilung des Formiats und bei schnellem Erhitzen einen schwachen, schädigenden Einfluß, cf. 1 mit 7.

Liegt das Formiat in grob kristalliner Form vor, so wirkt dieser geringe Wassergehalt des Gasstromes entschieden günstig auf die Ausbeute an Formaldehyd wie auch auf die Gesamtausbeute, cf. 15, 16 mit 17, 18, wenn die Zersetzungstemperatur schnell erreicht wird, anderenfalls ist kein deutlicher Einfluß nachzuweisen, cf. 19, 20, 21.

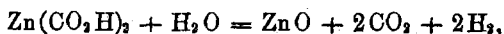
Diese im ganzen günstige Wirkung kleiner Wasserdampf-Konzentrationen beruht wohl nur auf der Auflockerung der Oberfläche des Formiats (die, wie sich nachher zeigen wird, von großer Bedeutung ist) durch Aufnahme und Abgabe von Wasser.

Große Mengen Wasserdampf, wie sie beim Durchleiten des zugeführten Gases durch Wasser von 80° beigemischt werden, sind sehr schädlich, cf. 13, 22, 23, und leiten fast den ganzen Umsatz (zu 90 %) im Sinne der Wasserstoff-Entwicklung entweder in der Weise, daß die

hydrolytisch abgespaltene Ameisensäure (beachte die reichlichen Mengen übergelender Ameisensäure) in der bekannten Reaktion:



zerfällt, oder so, daß das Wasser auf das Formiat selbst wirkt nach:



also im selben Sinne, wie Ätzalkalien den Zerfall der Alkaliformiate in Wasserstoff und Carbonate bewirken.

Von großem Einfluß ist der Verteilungszustand des Formiats, indem die großen Krystalle, siehe ab 15, unter allen Umständen bedeutend weniger Formaldehyd und Gesamtausbeute geben als die fein gepulverte, auf Asbest verteilte Substanz, siehe 1—14. Dies hängt damit zusammen, daß der primär austretende Formaldehyd äußerst empfindlich gegen Kontaktwirkungen ist. Bei großer Oberfläche gelangt er schnell in den Gasraum und wird, abgesehen von der Umlagerung in Methylformiat und Methylalkohol, vor weiterer Zersetzung bewahrt. Bei dichtem Zustand des Formiats wirkt dessen Zerfallsprodukt, nämlich das Zinkoxyd, auf die aus dem Innern heraus tretenden Formaldehyddämpfe zerstörend, indem unter Aldol-Kondensation und schließlich Wasserabspaltung empyreumatische und humusartige, selbst kohlige Produkte entstehen.

Die abnorm hohe Ausbeute bei 4 hängt mit der kleinen Substanzmenge zusammen, die noch dazu in feinsten Verteilung sehr schnell zersetzt wird, so daß die schädliche Kontaktwirkung ganz zurücktritt. Die Schnelligkeit des Gasstromes ist angesichts der eben berührten Empfindlichkeit des Formaldehyds für dessen Ausbeute von großer Bedeutung. Läßt man, wie dies in der Regel geschah, etwa 1 ccm Gas in der Sekunde den Querschnitt von 1 qcm passieren, dann gelangt der primär austretende Formaldehyd so schnell in die kühleren Regionen des Gasraumes, daß wenig Zeit zu Umlagerungen bleibt, und er tritt demgemäß, neben Methylalkohol bzw. Methylformiat, als Hauptprodukt hervor. Bei sehr langsamem Gasstrom (siehe 8, 9 und 10) wird er größtenteils in Methylalkohol umgewandelt. Dabei verhalten sich Wasserstoff und Kohlensäure ganz gleich, also indifferent, und eine Reduktion von Formaldehyd durch Wasserstoff zu Methylalkohol kommt hier nicht in Frage.

Die Schnelligkeit, mit der die Wärme innerhalb der oben bezeichneten Temperaturgrenzen von außen dem Formiat zugeführt und damit die Geschwindigkeit der Zersetzung erhöht wird, hat weder auf die Gesamtausbeute, noch auf die erhaltene Formaldehydmenge einen Einfluß bei feinst verteilter Substanz. Liegt diese aber in groben Krystallen vor, so nimmt der Formaldehyd bei schnellem Erhitzen ab,

weil er an der relativ hoch erhitzten äußeren Schicht des zerfallenen Formiats schneller umgewandelt wird als sonst (siehe 15 mit 18 gegen 19 mit 21).

Aus diesem Grunde ist es beim Arbeiten mit größeren Substanzmengen, wo unvermeidlich die Kontaktwirkung des zerfallenen Formiats auf den Formaldehyd begünstigt wird, erforderlich, die Temperatur nur langsam von 230° an bis schließlich 300° steigen zu lassen und dabei einen beschleunigten, indifferenten, schwach feuchten (siehe oben) Gasstrom durchzuleiten.

Daß der Formaldehyd das primäre Produkt der Zersetzung von Zinkformiat ist, erkennt man, abgesehen von dem oben besprochenen Einfluß der Zeitdauer und des Verweilens in der Reaktionsmasse, besonders deutlich, wenn man 10 g fein gepulvertes, krystallisiertes Zinkformiat in einem mit Wasser von 15° gewaschenen Kohlensäurestrom durch ein Metallbad langsam von 230° auf 260° bringt. Ehe noch nennenswerte Mengen an Gasen oder Methylalkohol austreten, zeigt sich in dem Ableitungsrohr schon ein weißer Anflug von polymerem Formaldehyd, der beim Erwärmen schmilzt und dann als einfacher Formaldehyd flüchtig geht.

Zum Nachweis von Methylformiat wurden 100 g Zinkformiat in einem Destillierkolben mittels Metallbads auf 260–280° erhitzt und die Produkte zunächst in Wasser von 0°, dann in einer auf –20° abgekühlten trockenen Vorlage aufgefangen, die daraus entweichenden Gase wurden bei –80° vollständig kondensiert. Durch fraktionierte Destillation konnte so aus den trockenen Vorlagen reines Methylformiat vom spez. Gew. 0.9742 (17°) und vom Sdp. 32.5° in einer Ausbeute von 3.3 ccm = 3.21 g gewonnen werden.

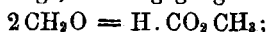
Da 100 g Zinkformiat, $\text{Zn C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$, höchstens 15.8 g Methylformiat bilden können, beträgt somit die Ausbeute 20.3 % der Theorie.

Bei den oben angegebenen Analysen der Destillate wird das Methylformiat vom alkalischen Permanganat ebenso oxydiert wie Methylalkohol und Ameisensäure, so daß in der prozentischen Gesamtausbeute auch das Methylformiat mit enthalten¹⁾ ist. Ob außer Formaldehyd und Methylformiat auch freier Methylalkohol aus dem zerfallenden Zinkformiat entweicht, wurde nicht besonders festgestellt; das in Wasser aufgefangene Destillat enthält jedenfalls auch freien Methylalkohol sowie freie Ameisensäure, deren Menge, wie die Tabelle 1

¹⁾ Sofern die Titration spätestens 24 Stdn. nach der Destillation erfolgt, weil sonst das Methylformiat in der wäßrigen Flüssigkeit allmählich hydrolysiert wird und teilweise als freie Ameisensäure in Rechnung kommt.

zeigt, bei hohem Wassergehalt des durchgeleiteten Gases infolge der Hydrolyse des Formiats sehr beträchtlich ist (cf. 13, 14, 22, 23).

Das Methylformiat ist ein sekundäres Produkt, das aus dem Formaldehyd durch Umlagerung¹⁾ hervorgegangen ist nach:



außerdem treten in untergeordneter Menge noch andere, nämlich empyreumatische Stoffe auf, die nicht näher untersucht worden sind.

Zusätze der verschiedensten Art wirken im allgemeinen nachteilig auf die Ausbeute an Formaldehyd usw., indem sie diesen unter Bildung von Kohlenoxyd, Wasserstoff, Methan, Wasser zersetzen.

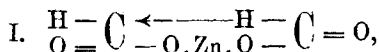
So drückt ein Zusatz von 20 % Zinkvanadinat oder von 20 % Zinkmolybdänat die Gesamtbeute auf 19 bzw. 15 % herab; Zinkwolframat in gleicher Menge ändert die Gesamtausbeute nur wenig (29 %); aber alle drei vermindern sehr stark die Menge des übergehenden Formaldehyds. Infusorienerde oder Quarzsand verhalten sich nahezu indifferent, desgleichen Zuckerkohle. Tonerde, desgleichen Aluminiumformiat drückt die Ausbeuten an Formaldehyd und Methylalkohol fast auf Null herab. Fein verteiltes metallisches Nickel oder Nickelformiat zerstören den Formaldehyd vollständig und lassen auch von der Gesamtausbeute nur 1–2 % übrig, indem fast der ganze Umsatz zu Kohlenoxyd und Wasserstoff neben 4 % Methan führt; Verhältnis $\text{CO}:\text{H}_2 = 0.87$. Hierbei stört das Nickel nicht den an sich günstigen Verlauf der Zinkformiat-Zersetzung, sondern es wirkt auf den austretenden Formaldehyd zerlegend. Dies läßt sich durch folgenden Versuch beweisen: Man erhitzt 10 g Zinkformiat gepulvert mit Asbest in langsamem, trockenem Kohlendioxidstrom allmählich auf 260°. Die Ausbeute erreicht 0.2 g Formaldehyd und 0.4 g Methylalkohol (einschließlich Methylformiat). Der Versuch wird wiederholt mit der Abänderung, daß hinter das Zinkformiat 4 g Nickelformiat, auf Asbest verteilt, geschaltet werden. Die Ausbeute an Formaldehyd und Methylalkohol ist kaum mehr bestimmbar und fast gleich Null. Auch wenn man eine abgemessene Menge Formalinlösung als Dampf bei 250° über fein verteiltes metallisches Nickel leitet, erfolgt vollkommene Zersetzung; Methylalkohol wird so nur teilweise gespalten. In beiden Fällen erscheinen neben Wasserdampf nur die permanenten Gase Kohlenoxyd, Methan und Wasserstoff. Auch Kupferformiat sowie das beim Erhitzen daraus entstandene feinverteilte Kupfermetall drücken die Formaldehyd-Ausbeute aus Zinkformiat auf 1 % und noch weiter herunter, die Gesamtausbeute an Assimilationsprodukten sinkt auf etwa 10 %.

¹⁾ cf. C. Mannich, B. 49, 585 [1916].

Lithiumformiat und die anderen Alkaliformiate schädigen namentlich die Ausbeute an Formaldehyd (nur 3 % erhalten), weil sie eine Sinterung der Masse bewirken, die das rasche Entweichen des Formaldehyds verhindert und damit den Umlagerungen zu empyreumatischen Produkten Zeit gewährt. In ähnlicher Weise wirken auch Chlorzink, sowie alle leicht schmelzbaren Zusätze nachteilig.

Innerer Vorgang des Zerfalls von Zinkformiat.

Die Bildung von Formaldehyd aus dem Zinkformiat bei Temperaturen von etwa 240° an ist, wie oben auseinandergesetzt wurde, die primäre Reaktion, aus der durch weitere Veränderung von Formaldehyd die anderen Produkte, zumal Methylformiat und Methylalkohol stammen; sie beruht auf der Verschiebung eines Wasserstoffatoms im Sinne der Formulierung:



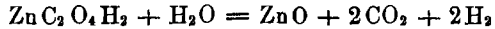
wodurch Formaldehyd und Zinkcarbonat bezw. Zinkoxyd und Kohlendioxyd entstehen.

Neben dieser schätzungsweise bis zu 60 % verlaufenden Reaktion findet zu etwa 40 % des gesämten Umsatzes bei Ausschluß von Wasser der Zerfall des Formiats in Zinkoxyd, Kohlendioxyd sowie Kohlenoxyd und Wasserstoff statt. Man könnte zunächst annehmen, daß die letzteren Produkte, die merklich genau im Verhältnis $\text{CO:H}_2 = 1$ austreten, aus zerfallendem Formaldehyd stammten nach dem Schema $\text{CH}_2\text{O} = \text{CO} + \text{H}_2$; doch ist hierfür die Temperatur zu niedrig, zumal wenn der Formaldehyd schnell entweichen kann. Auch müßte dieser Zerfall des Formaldehyds durch die Änderungen der Versuchsbedingungen (cf. Tabelle 1) in ähnlichem Maße beeinflußt werden wie seine sonstigen Umsetzungen. Bei Ausschluß von Wasser ist dies aber nicht der Fall, und durch die Anwesenheit von Wasser wird die gasliefernde Reaktion in viel stärkerem Maße qualitativ verschoben, als die Ausbeute an Formaldehyd verändert wird.

So genügen schon die geringen Wasserdampf-Konzentrationen, wie sie die zugeführten Gase beim Durchleiten durch Wasser von gewöhnlicher Temperatur aufnehmen, um zwar nicht die Menge des gasliefernden Umsatzes wesentlich zu verschieben, aber die Zusammensetzung wird gründlich verändert (cf. 11 in Tabelle 1), denn das Verhältnis CO:H_2 sinkt von 1 auf 0.24, d. h. die Kohlenoxydmenge nimmt ab und die des Wasserstoffs nimmt zu.

Leitet man 5 Stdn. lang bei 245—255° schwach feuchtes Kohlendioxyd über das Zinkformiat, so erhält man bei 25—30 % Formaldehyd- und etwa 40 % Gesamtausbeute fast nur Wasserstoff und nur

wenige Prozente von Kohlenoxyd. Der Rückstand gibt alsdann kein Gas mehr ab und enthält auch fast keine Ameisensäure mehr. Die Ausbeute an Wasserstoff beträgt alsdann 47–48 % der nach der Gleichung:



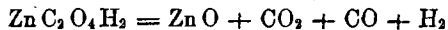
erwarteten Menge. Die übrigen etwa 50 % sind wie bei Ausschluß von Wasser in Formaldehyd usw. übergegangen.

Das Verschwinden von Kohlenoxyd unter dem Einfluß von geringen Konzentrationen an Wasserdampf und das Auftreten entsprechender Mengen Wasserstoff kann nicht auf die Reaktion:



zurückgeführt werden; denn auch hierfür ist die Temperatur viel zu niedrig, zumal da das Kohlenoxyd, wenn es zunächst frei auftreten könnte, sehr schnell in den kühlen Gasraum von höchstens 150° Temperatur gelangen und so vor weiterer Veränderung bewahrt bleiben müßte. Zudem beträgt die Konzentration des Wasserdampfes im Gasraum höchstens 1–2 %, was viel zu wenig ist, um hier einen fast vollständigen Umsatz in Kohlendioxyd und Wasserstoff zu ermöglichen. Auch ergaben besondere Versuche, daß unter denselben Bedingungen zugeleitetes Kohlenoxyd restlos wieder aus dem Kontakt entweicht.

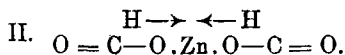
Man muß deshalb annehmen, daß neben der zum Formaldehyd führenden Reaktion I eine zweite verläuft, die nach der Gleichung:



gleiche Volumina Wasserstoff und Kohlenoxyd liefert, so lange nicht Wasserdampf störend eingreift.

Dieser Vorgang ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der vorhergehenden Mitteilung auf die lockere Bindung des Formiat-Wasserstoffs und auf die sehr hohe Bildungstendenz des Wasserstoffmoleküls zurückzuführen. In der Ameisensäure sind im selben Molekül 2 Wasserstoffatome vorhanden, darum zerfällt sie bei höherer Temperatur oder unter dem Einfluß von Katalysatoren besonders leicht nach: $\text{CO}_2\text{H}_2 = \text{CO}_2 + \text{H}_2$.

Im Zinkformiat sind ebenfalls 2 Wasserstoffatome, aber an zwei Ameisensäurereste gebunden vorhanden, und sie werden deshalb weniger vollständig als in der freien Ameisensäure zum Wasserstoffmolekül führen nach der Formulierung:



Der Rest zerfällt dann weiter in Zinkoxyd, Kohlendioxyd und Kohlenoxyd. Hieraus erklärt sich einerseits die im Verhältnis zum Zerfall freier Ameisensäure verminderte Gasbildung aus Zinkformiat

sowie andererseits das konstante Verhältnis 1, in welchem Kohlenoxyd und Wasserstoff neben dem Formaldehyd usw. auftreten.

Der Einfluß geringer Konzentrationen Wasserdampf wird alsdann darauf zurückgeführt werden müssen, daß bei sehr langsamem Verlauf des Formiat-Zerfalls die der absoluten Menge nach mehr als äquivalenten Mengen Wasser genügen, um den labilen, nach Austritt des Wasserstoffs bleibenden Rest OC—O.Zn.O—CO zu Kohlendioxyd vollständig zu oxydieren unter abermaliger Bildung eines Wasserstoffmoleküls.

Verläuft bei höherer Temperatur die Formiat-Zersetzung schnell, dann ist der Umsatz mit dem Wasserdampf unvollständig, und es entweicht, wie viele besondere Versuche ergaben, ein Gemisch vom Verhältnis $\text{CO:H}_2 = 0.4\text{—}0.6$.

Leitet man aber viel Wasserdampf zum Zinkformiat, so ist dessen Konzentration von etwa 10 % hoch genug, um auch bei schneller Zersetzung des Formiats den Umsatz zu fast reinem Wasserstoff zu ermöglichen, cf. 13 und 23 der Tabelle 1.

Außerdem wirkt konzentrierter Wasserdampf noch auf das Formiat selbst und hydrolysiert dieses weitgehend zu Ameisensäure (cf. 13, 14, 22, 23 der Tabelle 1), wie die verhältnismäßig großen Mengen übergegangener Säure beweisen. Je nach der Art des Erhitzens wird dann die freie Ameisensäure im Sinne der bekannten Reaktion $\text{CO}_2\text{H}_2 = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ in verschiedenem Maße gespalten.

So kommt es, daß beim Zuleiten von sehr feuchtem Kohlendioxyd das Formiat zu etwa 90 % in Wasserstoff, Kohlendioxyd und Zinkoxyd zerfällt, fast ohne daß Kohlenoxyd auftritt.

Zersetzung von Lithiumformiat.

Wie schon früher¹⁾ mitgeteilt worden ist, zerfällt Lithiumformiat beim raschen Erhitzen unter Ausstoßen dicker, weißer Dämpfe von empyreumatischem Geruch und starker Kohleabscheidung im Rückstand. Infolge der hohen Temperatur von mindestens 350°, bei der das Lithiumformiat gespalten wird, und wegen der stark basischen Natur des Oxyds tritt Formaldehyd nur in sehr untergeordneten Mengen auf — die Morphin-Schwefelsäure-Reaktion erscheint nicht rosa bis rotviolett, sondern rotbraun —, statt dessen erscheinen Aceton, Methylalkohol, Furfurol, wohl auch Brenztraubensäure, Empyreuma und Kohle, ähnlich wie wenn man Lithiumglyoxylat erhitzt.

Genauere Angaben über den quantitativen Verlauf dieses Zerfalls finden sich in der folgenden Tabelle 2. Dabei sind die %-Ausbeuten wie beim Zinkformiat auf die verbrauchte Ameisensäure bezogen nach

¹⁾ B. 49, 309 [1916].

dem früher gegebenen Ansatz. Unter Aceton sind alle Produkte zu verstehen, die in alkalischer Lösung Jod verbrauchen, und die Berechnung ist auf Grund der Gleichung angestellt, daß 1 ccm $\frac{n}{10}$ -Jod = 0.000967 g Aceton entspricht, was dem Übergang in Acetat und Jodoform gleichkommt. Jodoform entsteht auch leicht nachweisbar bei dieser jodometrischen Titration in gelben Krystallen. Die Gesamtausbeute umfaßt alle durch alkalische Permanganatlösung oxydierbaren Stoffe des Destillats, darunter namentlich auch den Methylalkohol. Die abgeschiedene Kohle wurde nicht bestimmt.

Tabelle 2.

Zersetzung von Lithiumformiat, fein gepulvert, auf Asbest verteilt.

	Art des Erhitzens	angewandte g Ameisensäure	Ausbeute an		Gas- entwicklung %	Verhältnis CO : H ₂	Zugeführter Gasstrom
			Aceton %	Gesamt %			
1	schnell auf 385° schließlich auf 500°	3.80	13.0	27.6			CO ₂ , kein Wasser
2	vorsichtig auf 374° schließlich auf 500°	7.60	6.0	15.6	66.3	4.7	CO ₂ , kein Wasser
3	schnell auf 385° schließlich auf 500°	3.80	13.4	34.6	54.8	9	CO ₂ , wenig Wasser
4	mit rußendem Brenner schnell erhitzt schließlich auf 500°	6.57	13.1	30.9	37.8	10	CO ₂ , wenig Wasser, das Lithiumformiat war mit der doppelten Menge Quarzpulver ge- mischt
5	schnell auf 400° schließlich auf 500°	3.80	19.1	35.4			H ₂ , wenig Wasser
6	schnell auf 400° schließlich auf 500°	3.80	18.8	30.1			H ₂ , viel Wasser
7	langsam auf 270° schließlich auf 500°	4.48	7.3	23.4			CO ₂ , wenig Wasser
8	langsam auf 380° schließlich auf 500°	3.80	9.5	22.0	60.7	9	CO ₂ , wenig Wasser
9	»	4.8	8.1	18.9		9	CO ₂ , viel Wasser

Man sieht hieraus, daß das Lithiumformiat um etwa 10 % niedrigere Ausbeuten an flüchtigen Assimilationsprodukten liefert als das Zinkformiat. Berücksichtigt man aber die reichlich abgeschiedene Kohle, die jedenfalls aus zersetzten Kohlehydraten stammt, so wird der Unterschied wohl ausgeglichen.

Sehr bedeutenden Einfluß hat hier die Art des Erhitzens. Je langsamer die Wärme zugeführt wird, umso mehr nehmen die gasförmigen Produkte überhand, und zwar auf Kosten von Aceton, Methylalkohol usw.

Der Wassergehalt des zugeleiteten Gases erhöht die Gesamtausbeute (cf. 1 gegen 3 und 2 gegen 8 der Tabelle), viel Wasserdampf wirkt schädlich (cf. 5 gegen 6 und 8 gegen 9), und zwar auch hier wie bei Zinkformiat infolge von hydrolytischer Abspaltung freier Ameisensäure, die dann lediglich in Gase gespalten wird. Wasserstoff scheint gegenüber der Kohlensäure günstig zu wirken (cf. 3 und 5), aber wohl nur deshalb, weil er nicht wie diese die Abspaltung der freien Ameisensäure befördert.

Unter den entwickelten Gasen überwiegt zum wesentlichen Unterschied vom Zinkformiat das Kohlenoxyd den Wasserstoff um das 9—10-fache, sofern etwas Wasserdampf vorhanden ist. Die Reaktion $2\text{LiCO}_2\text{H} + \text{CO}_2 = \text{Li}_2\text{CO}_3 + 2\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ verläuft demnach 4—5-mal so rasch als die Reaktion $2\text{LiCO}_2\text{H} = \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{CO} + \text{H}_2$. Über den Einfluß von fein verteiltem Nickel oder Kupfer siehe B. 49, 312 [1916].

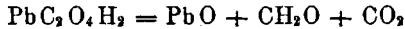
Zersetzung von Bleiformiat.

Wegen der niedrigen Zerfallstemperatur von etwa 200° gibt das Bleiformiat vorzüglich reinen Formaldehyd und sehr viel Methylalkohol neben verhältnismäßig wenig Wasserstoff und Kohlenoxyd, wie die Tabelle 3 zeigt.

Tabelle 3.
Zerfall von Bleiformiat.

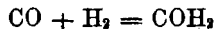
	Art des Erhitzens	Verteilung des Formiats	Geschwindigkeit und Zusammensetzung des Gasstromes	Ausbeute		Gasentwicklung %	Verhältnis CO : H ₂
				Formaldehyd %	Gesamt %		
1	Schnell mit rußendem Brenner	mit Quarzsand gemischt	mittel, CO ₂ trocken	3.5	30		
2	»	»	H ₂ trocken	5	38		
3	Metallbad langsam ab 240°	»	CO ₂ trocken	4	29.9		0.16
4	»	»	H ₂ trocken	4.3	32.0		
5	Schnell mit rußendem Brenner	»	CO ₂ feucht	5.1	45.0	30	0.15
6	»	»	H ₂ feucht	5.6	48.0		
7	Metallbad langsam ab 250°	mit Asbest feinst verteilt	CO ₂ feucht	3.6	40.3		
8	»	»	schnell CO + H ₂ feucht	7.5	38.9		
9	»	»	schnell CO ₂ , viel Wasser	6.8	12.5		0.06

Dabei ist die %-Ausbeute wie bisher berechnet auf die nach der Gleichung:



theoretisch mögliche Umsetzung.

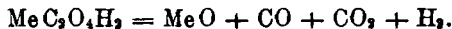
Hier zeigt sich zum Unterschied von Zink- und Lithiumformiat ein günstiger Einfluß von Wasserstoff auf die Ausbeuten an Assimilationsprodukten; doch rührt dieser nicht von einer reduzierenden Wirkung auf die Ameisensäure oder auf die daraus entstehenden Stoffe her, sondern er besteht einfach darin, daß der Wasserstoff das beim Zerfall zunächst entstandene Bleioxyd reduziert. Dieses wirkt bei Ausschluß von Wasserstoff auf den Formaldehyd und Methylalkohol oxydierend und geht so unter Verminderung der Ausbeuten teilweise in lockeres Blei oder in das fragliche Bleisuboxyd über. Durch Zufuhr von Wasserstoff wird diese Schädigung zurückgedrängt zugunsten der Ausbeuten. Wohl in derselben Weise wirkt Wasserdampf in mäßiger Konzentration förderlich, während ein Überschuß davon ebenso wie in den vorausgehenden Fällen die Ameisensäure in erheblichem Grade hydrolytisch abspaltet und als solche zum Zerfall gelangen läßt (cf. 9 der Tabelle). Kohlenoxyd beteiligt sich nicht an der Reaktion, cf. 8 der Tabelle, wie denn überhaupt niemals im Laufe dieser ausführlichen Untersuchung eine Bildung von Formaldehyd nach der theoretischen Gleichung:



in nennenswertem Maße beobachtet werden konnte.

Schnelles Erhitzen gibt durchweg bessere Ausbeuten als langsame Temperatursteigerung, vermutlich deshalb, weil die Produkte rascher der oxydierenden Wirkung von Bleioxyd entzogen werden.

In den austretenden, durch Lauge nicht absorbierbaren Gasen überwiegt der Wasserstoff das Kohlenoxyd bei weitem, woraus zu schließen ist, daß die Reaktion $\text{PbC}_2\text{O}_4\text{H}_2 = \text{Pb} + 2\text{CO}_2 + \text{H}_2$ stark bevorzugt ist gegenüber der sonst maßgebenden:



Hinsichtlich der übrigen Formiate sei auf die frühere Mitteilung verwiesen. Neu untersucht wurden noch die folgenden:

Thalloformiat gibt im feuchten Kohlendioxydstrom für 10 g Substanz nur 2 mg Formaldehyd, 90 mg Methylalkohol usw. und grauen Rückstand von teilweise metallischem Thallium. $\text{CO}:\text{H}_2 = 0.05$ bis 0.11.

Cadmiumformiat desgleichen unter Reduktion zu Metall nur 4 mg Formaldehyd, 40 mg Methylalkohol usw. $\text{CO}:\text{H}_2 = 0.05$.

Kobaltformiat desgleichen unter Reduktion zu Metall nur Spuren von Methylalkohol oder dergl. Es verhält sich somit dem Nickelformiat durchaus ähnlich. $\text{CO:H}_2 = 0.36$.

Chromiformiat gibt unter gleichen Bedingungen für 10 g Substanz 2 mg Formaldehyd, 14 mg Methylalkohol usw. ohne weitere Reduktion. $\text{CO:H}_2 = 0.85$.

Aluminiumformiat gibt keinen Formaldehyd, keinen Methylalkohol. Dies stimmt mit der Beobachtung überein, daß Tonerde oder Aluminiumformiat als Zusatz zum Zinkformiat dessen Ausbeute an Formaldehyd usw. vernichtet.

Stannioformiat¹⁾ liefert in guter Ausbeute reinen Formaldehyd, fast keinen Methylalkohol unter Reduktion zu grauem Zinn. $\text{CO:H}_2 = 0.35$.

Bei Formiaten von höherer Zersetzungstemperatur tritt der Formaldehyd zurück, und es erscheinen neben Methylalkohol Empyreuma und Aceton.

Die Formiate der Yttererden geben noch sehr deutlich Formaldehyd, etwas Aceton, viel Methylalkohol, etwas Kohle und bis zu 27 % Gesamtausbeute.

Magnesiumformiat liefert wenig Formaldehyd, deutlich Aceton, ziemlich viel Methylalkohol, etwas Empyreuma und Kohle mit höchstens 25 % Gesamtausbeute destillierbarer Produkte.

Calciumformiat gibt wenig Formaldehyd, deutlich Aceton, ziemlich viel Methylalkohol, ziemlich viel Empyreuma und Kohle mit höchstens 17 % Gesamtausbeute destillierbarer Produkte. $\text{CO:II}_2 = 1.1$ bis 1.5.

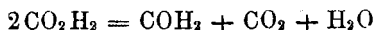
Manganformiat gibt wenig Formaldehyd, etwas Aceton, ziemlich viel Empyreuma und Kohle mit höchsten 30 % Gesamtausbeute flüchtiger Assimilierungsprodukte.

Überführung der Ameisensäure in Formaldehyd und Methylalkohol am chemisch umsetzbaren Kontakt.

In der vorhergehenden Mitteilung wurde gezeigt, daß Ameisensäure-Dämpfe an chemisch unveränderlichen Kontaktstoffen wie Asbest, Platinasbest, Nickelasbest, Tonerde, Kohle usw. fast ausschließlich in Kohlenoxyd und Wasserdampf oder Kohlendioxyd und Wasserstoff gespalten wird, sobald die Temperatur hoch genug ist, um überhaupt die Ameisensäure zur Reaktion zu bringen. Auch die Gegenwart von Wasserstoff änderte nichts an diesem durchaus ungünstigen Er-

¹⁾ M. Goldschmidt, Ch. Z. 31, 608.

gebnis. Die direkte Umwandlung der Ameisensäure in Formaldehyd nach:



läßt sich in praktisch auch nur annähernd befriedigendem Maße nicht erreichen, und eine Reduktion durch Wasserstoff nach:



findet gleichfalls nur in ganz untergeordnetem Grade statt.

Wählt man aber den Kontakt und die Reaktionstemperatur so aus, daß die Bildung von Formiaten ermöglicht wird, dann liefert deren nachfolgender Zerfall reichliche Mengen Formaldehyd und Methylalkohol, wie dies nach dem Vorausgehenden zu erwarten steht.

Am besten eignen sich hierfür die Oxyde von Zink und den seltenen Erden der Yttrium- und Didymgruppe, insbesondere Thorerde, in minderem Grade auch Kalk, Magnesia, Mangan- oder Eisenoxydul, und zwar stets am besten in der Form, wie sie aus den Formiaten nach Zersetzung bei möglichst niedriger Temperatur hinterbleiben.

Die Ameisensäure kann man entweder in der Weise zuführen, daß man sie flüssig auf die in einem Destillierkolben möglichst locker ausgebreiteten Oxyde bezw. Carbonate tropfen läßt, oder man bringt diese mit Asbest gemischt in einem kurzen Glasrohr unter und leitet den Dampf von 80° warmer Ameisensäure mittels trockenem Wasserstoff oder Kohlendioxyd bezw. Stickstoff hindurch. Die Natur des Gases spielt auch hier unmittelbar keine Rolle, insonderheit kommt eine Reduktion durch Wasserstoff bei den für die Ausbeute günstigen Temperaturen nicht in Betracht. Die Temperatur wird am besten so niedrig gehalten, wie sie für die fertigen Formiate eben hinreicht, um eine langsame Zersetzung zu bewirken.

Einen wesentlichen Unterschied gegenüber der Verwendung fertiger Formiate bietet diese Arbeitsweise insofern, als der aus dem immer wieder nachgebildeten Formiat austretende Formaldehyd größtenteils über eine nicht unbeträchtliche Oberfläche von erhitztem Carbonat oder Oxyd streichen muß und so die im vorausgehenden Teil geschilderte Umwandlung in Methylformiat, Methylalkohol, aldolartige Produkte und aus diesen in Aceton, Empyreuma und Furfurol meist viel vollständiger erfährt, als bei der Zersetzung von flach ausgebreitetem fertigem Formiat.

Im übrigen sind die Einflüsse von Zusätzen wie Kupferpulver, Zuckerkohle, Wolframat, Vanadinat, Molybdänat, Kieselerde dieselben wie bei den vorausgehenden Versuchen mit fertigem Formiat. Insbesondere wirken Tonerde oder Nickelpulver sehr schädlich und bewirken fast ausschließlich Zerfall in die gasförmigen Spaltungspro-

dukte der Ameisensäure. Auch Titandioxyd wirkt nachteilig auf die Ausbeute an Assimilationsprodukten.

Günstig wirkt für die Ausbeute an Assimilationsprodukten ein Zusatz von Zinkstaub zu den Oxyden, so wie Zinkstaub allein sich auch gut eignet und bis zu 43 % Gesamtausbeute gibt, das ist etwa ebenso viel, als die fertigen Formiate bestenfalls liefern können. Der Zinkstaub wirkt hierbei reduzierend auf das Formiat, und es addiert sich die nach einigen Prozenten (siehe die vorausgehende Mitteilung) zu schätzende Ausbeute aus der Formiat-Reduktion zu der weit größeren aus dem Zerfall des Formiates stammenden. Da aber der Zinkstaub infolge dieser reduzierenden Wirkung in Zinkoxyd oder Zinkformiat übergehen muß, verschwindet er alsbald und mit ihm sein anfänglich fördernder Einfluß.

Weil die zugeführte freie Ameisensäure bei der Reaktionstemperatur des zwischendurch gebildeten Formiats stets in nicht unbeträchtlichem Grade zerfällt, ehe sie am Oxydkontakt zu Formiat gebunden wird, ist die Ausbeute an Assimilationsprodukten merklich geringer, als bei Verwendung fertiger Formiate, und es ist stets etwas Wasserdampf aus der zerfallenen Ameisensäure im Reaktionsraum vorhanden, so daß die Verhältnisse denen nahestehen, die weiter oben in Tabelle I mit schwach feuchten Gasen gegeben waren. Dies zeigt sich bei Zuführung eines Kohlendioxyd-Ameisensäure-Stromes zum Zinkkontakt zumal darin, daß Kohlenoxyd und Wasserstoff in einem Verhältnis von 0.02 bis 0.05 austreten.

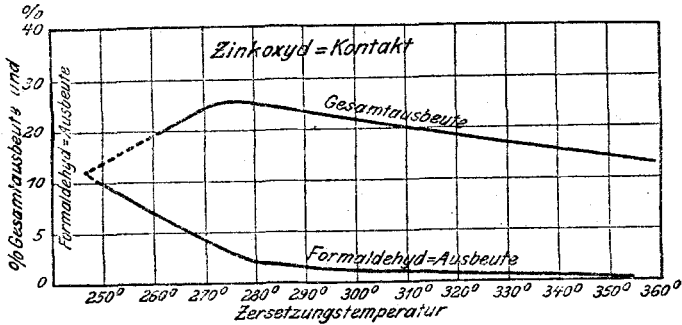
Leitet man die Dämpfe aus wäßriger Ameisensäure zum Kontakt, so macht sich die schädigende Einwirkung höherer Wasserdampfkonzentrationen auf die Ausbeuten an Formaldehyd, Methylalkohol usw. ebenso geltend, wie bei den fertigen zum Zerfall gebrachten Formiaten.

Ein nachträglicher Umsatz von Kohlenoxyd, Wasserdampf und Wasserstoff mit den oxydischen Kontaktmassen, wie ihn das amerikanische Patent 915946 bezweckt oder eine Formaldehyd- bzw. Ameisensäure-Bildung aus diesen Gasen kommt nicht in Frage; denn die bestgeeigneten Kontaktoxyde wie Zinkoxyd und die seltenen Erden bilden mit Kohlenoxyd unter den hier geltenden Umständen kein Formiat, und die erwähnten Gase sind bei den im Interesse einer brauchbaren Ausbeute innezuhaltenden niederen Temperaturen viel zu träge, um mit einander zu reagieren. Bei höheren Temperaturen gilt dann nur das für vorliegende Zwecke gleichgiltige Wassergasgleichgewicht.

Um bei den am besten geeigneten Kontakten, nämlich Zinkoxyd oder Thorerde, praktisch dieselben Ausbeuten an Formaldehyd,

Methylalkohol usw. zu erhalten, wie sie die fertigen Formiate geben können, sättigt man die Oxyde im Kontaktraum mit den durch Kohlendioxyd zugeführten Dämpfen von möglichst wasserfreier Ameisensäure bei etwa 200°, steigert dann die Temperatur auf 250—270°, bis die entstandenen Formiate größtenteils zersetzt sind, kühlt wieder gegen 200° ab, sättigt von neuem usw.

Die bei konstanter Temperatur mit dem eingehend untersuchten Zinkoxyd-Kontakt erhaltenen Ausbeuten sind in folgender Zeichnung wiedergegeben.



Man sieht, daß von 250° an mit steigender Temperatur die Ausbeuten an Formaldehyd sinken, während die Gesamtausbeuten zunächst wachsen, um von 275° an abzunehmen, weil alsdann der schädigende Einfluß des Wasserdampfes von der Temperatur zunehmend begünstigt wird.

Verlängert man die beiden Ausbeutekurven nach rückwärts, so treffen sie bei etwa 245° zusammen, d. h. bei dieser Temperatur wird nur Formaldehyd gebildet, indem die Gesamtausbeute gleich wird der Formaldehyd-Ausbeute.

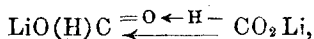
Hieraus folgt, daß der Formaldehyd auch hier das einzige primäre Assimilationsprodukt der Ameisensäure ist, und daß er bei höheren Temperaturen am Kontakt mehr und mehr in anderweitige Permanganat verbrauchende (siehe die Ausbeutebestimmungen am Anfang dieser Mitteilung) Stoffe übergeht, unter denen Methylformiat und Methylalkohol obenan stehen.

Genau die gleichen Verhältnisse zwischen den Ausbeuten und dieselben Abhängigkeiten von der Temperatur wurden gefunden, als die Ameisensäure statt durch Kohlendioxyd mittels Wasserstoffs oder Wassergases über den Zinkoxyd-Kontakt geleitet wurde.

Über die mit Lithiumcarbonat-Asbest erhaltenen Ausbeuten gibt die folgende Tabelle Aufschluß:

Temperatur	Gasstrom	H. COOH		Ausbeute an Aceton %	Gesamt- ausbeute %	Gasent- wicklung %
		über- getrieben g	zersetzt g			
380°	CO ₂	3.13	3.09	6.7	17.1	75.1
390°	CO ₂	4.40	4.38	9.9	23.0	68.0
400°	H ₂	6.1	6.1	11.5	30.3	—
420°	CO ₂	6.1	6.1	12.2	31.0	45.7

Daß auch hier der Formaldehyd ausschließlich primäres Reaktionsprodukt sei, erscheint mindestens fraglich¹⁾. Wahrscheinlicher ist die intermediäre Bildung von basischem Glyoxylat aus dem Formiat nach:



wozu ebenso wie bei der Formaldehyd-Bildung aus Zinkformiat die Wanderung eines beweglichen Wasserstoffatoms im Formiat den Anlaß gibt.

Gibt man zu der wäßrigen Lösung von Lithiumformiat, das bei 360° teilweise zum Zerfall gebracht worden ist, Kalkwasser im Überschuß, so fällt ein zunächst gequollener Niederschlag in allerdings nur geringer Menge aus, der nach dem Auswaschen die Reaktionen von basischem Calciumglyoxylat zeigt.

Sicheren Aufschluß hierüber wird die in Angriff genommene Untersuchung der Glyoxylate von Lithium und Zink hinsichtlich des thermischen Zerfalles geben.

Hier genügt der Nachweis, daß man von der Ameisensäure zu Formaldehyd usw. mit befriedigenden Ausbeuten nur auf dem Umwege über die Formiate gelangt.

Die hier in Betracht kommenden Verfahren sind, wie erwähnt, zum Patent angemeldet.

¹⁾ Vgl. die frühere Mitteilung von K. A. Hofmann und K. Schumpelt, B. 49, 309 [1916].