

Frl. H. Rheinheimer, die mich bei Ausführung dieser Arbeit vorzüglich unterstützte, spreche ich meinen besten Dank aus.

Weitere Fortsetzungen der Arbeiten über »die katalytische Hydrogenisation organischer Verbindungen mit unedlen Metallen bei Zimmertemperatur« werden die Einwirkung hoher Temperaturen auf die Aktivität der Träger-Katalysatoren und Studien über den Einfluß der Art und Stellung des Halogens auf den Ersatz des Halogens durch Wasserstoff in organischen Halogenverbindungen bei der katalytischen Hydrogenisation bringen.

198. Kurt H. Meyer und Ludwig Orthner:
Synthese des Formamids aus Kohlenoxyd und Ammoniak.
 [Mitteil. aus d. Chem. Laborat. d. Akademie d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 30. April 1921.)

Die Synthese des Formamids aus Kohlenoxyd und Ammoniak ist öfters versucht worden, aber meistens ohne Erfolg. Nur Losanitsch und Jovitschitsch¹⁾ berichten, daß sich Kohlenoxyd und Ammoniak, zu gleichen Volumen gemischt, im Ozonisorator unter dem Einfluß der stillen elektrischen Entladung zu Formamid vereinigen, das durch den »Geruch«, sowie durch die Eigenschaft, bei gelindem Erwärmen mit Alkalien Ammoniak zu entwickeln, identifiziert wurde. Daneben entstand durch Anhydrisierung Blausäure. Später hat Slosse²⁾ ein Gemisch von 1 Vol. Kohlenoxyd und 2 Vol. Ammoniak ebenfalls der stillen Entladung ausgesetzt, erhielt jedoch kein Formamid, sondern nur Harnstoff.

Versuche, Kohlenoxyd und Ammoniak ohne Einfluß der Elektrizität zu Formamid zu vereinigen, haben bis jetzt zu keinem Resultat geführt. Kuhlmann³⁾ erhielt aus den beiden Komponenten bei Gegenwart von Platinschwamm Ammoniumcyanid. Nach D. R.-P. 78573 vom Jahre 1893 gelingt es, Ammoniumformiat zu erhalten durch Leiten eines Gemisches von Kohlenoxyd und Ammoniak durch Röhren, die mit porösen Körpern gefüllt und auf 80—150° erhitzt sind. Jackson und Northall-Laurie⁴⁾ geben an, daß beim Überleiten des Gasmisches über Platin kein Formamid, sondern Ammoniumcyanat, das sich in Harnstoff umlagert, Ammoniumcarbonat und in geringer Menge Ammoniumcyanid entstehen. Und ebensowenig hat Stähler⁵⁾ durch Einwirkung von wasserfreiem flüssigen Ammoniak bei Gegenwart von Natriumamid auf hochkomprimiertes Kohlenoxyd

¹⁾ B. 30, 135 [1897].

²⁾ Bull. Acad. roy. Belgique 35, 547 [1898].

³⁾ A. 38, 62 [1841].

⁴⁾ Soc. 87, 433 [1905].

⁵⁾ B. 47, 580, 909 [1914].

Formamid erhalten, sondern er konnte nur Blausäure, Kohlensäure und Ameisensäure nachweisen.

Bei höherer Temperatur entstehen, wie aus einem Patent von Beindl¹⁾ hervorgeht und wie noch besonders kürzlich Mailhe²⁾ in einer ausführlichen Untersuchung gezeigt hat, Blausäure bezw. Cyanammonium.

Bekanntlich läßt sich nun Formamid bei gewöhnlichem Druck nicht ganz unverändert destillieren, sondern zerfällt bei Siedetemperatur, also bei etwa 200°, in geringem Betrage in Kohlenoxyd und Ammoniak³⁾. Daneben tritt in geringer Menge Blausäure und sekundär Ammoniumformiat auf. Diese niedere Zerfalltemperatur ermutigte uns zu dem Versuche, die Synthese aus Kohlenoxyd und Ammoniak unter Druck zu bewerkstelligen. Zuvor wurde jedoch folgende Überschlagsberechnung der Gleichgewichtskonstante

$$K = \frac{P_{CO} \cdot P_{NH_3}}{P_{H.CO.NH_2}}$$
 nach dem Nernstschen Theorem durchgeführt, um zu erkennen, ob überhaupt Formamid im Gleichgewichte mit Kohlenoxyd und Ammoniak bei 200° existenzfähig ist. Hrn. Privatdozent Dr. K. Herzfeld sind wir für seine gütige Mithilfe bei der Berechnung zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

Die für die Berechnung notwendige Kenntnis der Bildungswärme von Formamid aus Kohlenoxyd und Ammoniak kann aus der Verbrennungswärme des Formamids (flüssig) = 134 900 cal.⁴⁾ berechnet werden, da die Verbrennungswärme von Kohlenoxyd = 68 200 cal.⁵⁾ und Ammoniak = 90 650 cal.⁶⁾ bekannt sind:

Nach der Gleichung



ergibt sich unter Benutzung der obigen Werte:

$$68\,200 + 90\,650 = 134\,900 + x$$

$$x = 23\,950 \text{ (cal.)}$$

Dieser Wert für die Bildungswärme des Formamids (flüssig) muß auf Formamid (dampfförmig) umgerechnet werden, da die folgende Rechnung für ein homogenes System angestellt wird.

Die molare Verdampfungswärme λ des Formamids wird analog ähnlich konstituierten Verbindungen zu 7000 cal. angenommen, und so ergibt sich für die Bildungswärme von Formamid (dampfförmig) der Wert:

¹⁾ D. R.-P. 216263 [1909].

²⁾ Mailhe und Godon, Bl. [4] 27, 737 [1920].

³⁾ Freer und Sherman, Am. 20, 223 [1898].

⁴⁾ Stohmann, J. pr. [2] 52, 60 [1895].

⁵⁾ Berthelot und Matignon, C. r. 116, 1333 [1893].

⁶⁾ Thomsen, J. pr. [2] 21, 449 [1880].

$$\begin{aligned} \text{Bildungswärme dpf.} &= 23\,950 - i \\ &= 16\,950 \text{ (cal.).} \end{aligned}$$

Es ist nun, wenn man p in Atmosphären rechnet:

$$\begin{aligned} \log K &= \log p_{\text{CO}} + \log p_{\text{NH}_3} - \log p_{\text{H.CO.NH}_2} \\ &= -\frac{16\,950}{4.57 T} + \left[\frac{8}{2} \frac{R T}{4.57 T} + \frac{8}{2} \log T - 2.454 \right] \text{ (Ammoniak)}^1 \\ &\quad + \left[\frac{7}{2} \frac{R T}{4.57 T} + \frac{7}{2} \log T - 0.04 \right] \text{ (Kohlenoxyd)}^2 \\ &\quad - \left[\frac{8}{2} \frac{R T}{4.57 T} + 1.75 \log T + 3 \right] \text{ (Formamid)}^3 \\ &= -\frac{3501}{T} - 2.454 - 0.04 - 3 + \frac{7}{2} \frac{R T}{4.57} + 5.75 \log T \\ &= -\frac{3501}{T} + 5.75 \log T - 3.962. \end{aligned}$$

Zur Berechnung nehmen wir:

$$\log K = -\frac{3501}{T} + 5.75 \log T - 4.$$

Es ergeben sich nun für verschiedene Temperaturen folgende Werte für

$$K = \frac{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{NH}_3}}{p_{\text{H.CO.NH}_2}}.$$

t°	T abs.	K
127	400	159
177	450	2 819
200	473	8 318
227	500	33 120

Bei 227° ist also Formamid bereits praktisch gänzlich zerfallen.

Somit war der Weg zur Untersuchung vorgezeichnet. Es mußte durch Auswahl der Katalysatoren die Reaktionsgeschwindigkeit günstig beeinflußt werden, um die Reaktionstemperatur herabzusetzen, und ferner war bei der ungünstigen Lage des Gleichgewichts nur bei Erhöhung der Konzentration, d. h. bei hohem Druck, eine meßbare Ausbeute zu erwarten.

¹⁾ Die chem. Konstanten für Kohlenoxyd und Ammoniak sind der Arbeit von Langen, Z. El. Ch. 25, 25 [1919] entnommen.

²⁾ Der Ausdruck für Formamid ist nach der Nernstschen Näherungsformel berechnet.

Versuche, in denen Formamid-Dampf mit Hilfe eines Stickstoff-Stromes durch ein auf genaue Temperatur erhitztes Rohr geleitet und das entstandene Kohlenoxyd und Ammoniak gasanalytisch bezw. titrimetrisch bestimmt wurden, zeigten, daß bei Abwesenheit von Katalysatoren die Zersetzung bedeutend langsamer verläuft als bei Gegenwart von Tonscherben, Eisenoxyd, gebranntem Kalk, Tonerde usw. im Zersetzungsrohr. Eine spezifische Wirkung eines dieser Katalysatoren haben wir bis jetzt nicht beobachten können. Als niederste Zersetzungstemperatur ergab sich etwa 180—190°. Aus obigen Daten erhellt, daß bei synthetischen Versuchen eine Temperatur von 180—200° gewählt werden muß, weil unterhalb 180° die Reaktionsgeschwindigkeit, oberhalb 200° die Ausbeute zu klein werden.

Zur Synthese benutzten wir ein Druckrohr aus Gußstahl von 40 cm Länge, 30 mm lichter Weite und 12 mm Wandstärke, das auf beiden Seiten durch Stahlconus-Dichtungen verschlossen werden konnte. Der eine Deckel trug eine bis tief in das Innere des Druckrohres hineinragende, blind endigende Stahlröhre zur Aufnahme eines Thermo-Elementes, das andere Ende war unter Zwischenschaltung mehrerer Rossignol-Ventile durch kupferne Druckcapillaren mit einem Manometer und einer Stahlflasche mit verdichtetem Kohlenoxyd verbunden. In das Druckrohr füllten wir Tonscherben, gaben 30 ccm flüssiges Ammoniak hinein, schalteten das Rohr sofort an die Kohlenoxyd-Flasche, preßten Kohlenoxyd von 125 Atm. darauf und erwärmten 12 Stdn. auf 200° im elektrischen Ofen. Das Manometer fiel allmählich von 230 Atm. auf 170 Atm. Das Druckrohr wurde gekühlt, der Druck abgelassen, die an den Wänden und den Tonscherben haftende, durch gelöstes Eisen rötlich gefärbte Flüssigkeit mit Methylalkohol gesammelt und nach Abdampfen des Methylalkohols im Vakuum destilliert. Es wurden 0.9 g reines Formamid erhalten vom Sdp. 108° bei 12 mm, Schmp. —2°, kenntlich außerdem an der Fällung seines Silbersalzes mit alkoholischem Silbernitrat sowie an der Ammoniak-Entwicklung mit Alkalien.

Die Mischprobe mit reinem Formamid »Kahlbaum« erstarrte bei —2.5°. Der Versuch wurde mehrmals und genau mit dem gleichen Erfolge wiederholt. Neben Formamid waren außerdem nachweisbar: Ammonium-carbonat, -formiat und -cyanid.

Aus der Druckabnahme ergibt sich, daß bei 200° flüssiges Formamid im Gleichgewicht mit 170 Atm. Kohlenoxyd und Ammoniak ist, entsprechend 85 Atm. Ammoniak und 85 Atm. Kohlenoxyd, da gleichmolekulare Mengen angewandt waren. Bei 200° ist der Dampfdruck des Formamids eine Atmosphäre, und so ergibt sich die Gleichgewichtskonstante

$$K = \frac{\text{Pco. PNH}_2}{\text{Ph. CO. NH}_2} = \frac{85 \cdot 85}{1} = 7225,$$

was mit der berechneten Gleichgewichtskonstante (8318 bei 200°, vergl. Tabelle auf S. 1707) gut übereinstimmt.

199. Kurt H. Meyer und Heinrich Hopff: Über die Konstitution des Cyanwasserstoffes.

[Aus d. Chem. Laboratorium der Akademie d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 30. April 1921.)

Trotz vieler Arbeiten sind wir über die Konstitution des Cyanwasserstoffes noch nicht im klaren.

Der erste, der sich mit der Frage nach der Konstitution der Blausäure ausführlich beschäftigte, war Gautier¹⁾, der durch die Entdeckung der Isonitrile angeregt wurde, auch für Cyanwasserstoff die Isonitril-Formel zu diskutieren, um sie allerdings als unwahrscheinlich zu verwerfen. Später suchte Konrad Laar²⁾ die verschiedenartigen Reaktionen der Blausäure und ihrer Salze durch seine Oscillationshypothese der Tautomerie zu erklären. Beide Formen sollen im Gleichgewichte miteinander stehen und unmeßbar rasch ineinander übergehen. Auf Grund der Molekularrefraktion gasförmigen Cyanwasserstoffes erteilte Brühl³⁾ der Blausäure die Nitril-Formel; allerdings konnte er nur gasförmige Blausäure mit flüssigen Nitrilen vergleichen, während ihm die Daten über die Isonitrile anscheinend nicht zur Verfügung standen. In einer sehr ausführlichen Untersuchung hat dann Nef⁴⁾ die Isonitril-Formel für die Blausäure und ihre Salze aufgestellt; als Hauptgründe für die Carbylamin-Formel der freien Säure führte er ihre Ähnlichkeit mit der Knallsäure, sowie die Tatsache ihrer Säurenatur an, die bei Bindung des Wasserstoffs an den Kohlenstoff nicht erklärlich wäre. Der Nefschen Auffassung hat sich Kieseritzki⁵⁾ angeschlossen, der die geringe elektrolytische Dissoziation des Quecksilbercyanids nur durch Annahme eines Quecksilber-Stickstoff-Salzes, also $\frac{\text{Hg}}{2} \cdot \text{N:C}$, deuten zu können glaubt. Aber gerade die gleiche Tatsache wird von Ley und Kissel⁶⁾ im umge-

¹⁾ A. ch. [4] 17, 113 [1869].

²⁾ B. 18, 652 [1885].

³⁾ B. 26, 809 [1893]; Ph. Ch. 16, 519 [1895].

⁴⁾ A. 287, 267, 351 [1895].

⁵⁾ Ph. Ch. 28, 406 [1899].

⁶⁾ B. 32, 1357 [1899].