

schöne, farblose Krystalle, die von 65–67° schmolzen. Der in der Lösung gebliebene Teil gab nach dem Einengen auf Zusatz von Äther eine weitere Krystall-Abscheidung. Die eingedampfte Mutterlauge roch nach mehr-tägigem Stehen an der Luft deutlich nach Benzaldehyd.

Die erste Krystallisation des zwischen 65–67° schmelzenden Körpers wurde analysiert.

0.1225 g Sbst.: 40.6 ccm N (20°, 758 mm).

$C_2H_6ON_2$  (74.1). Ber. N 37.80. Gef. N 37.85.

Es handelt sich augenscheinlich um Glycin-amid. Auch der Schmelzpunkt stimmt mit dem in der Literatur angegebenen überein.

#### Einwirkung von Anilin auf [*N*-Benzyliden-glycin]-essigsäure-anhydrid.

3.5 g (1 Mol) Acetylverbindung wurden in der 30-fachen Menge Tetrachlorkohlenstoff gelöst und mit 3.0 g (2 Mol) frisch destilliertem Anilin am Rückflußkühler 5 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach 2 Stdn. hatte sich eine dicke Krystallkruste abgeschieden. Diese wurde zur Vervollständigung der Krystallisation 15 Stdn. stehen gelassen, dann abgesaugt, mit Tetrachlorkohlenstoff mehrere Male ausgewaschen und auf Filtrierpapier abgepreßt. Die Ausbeute betrug 2.1 g (theor. 3.3 g). Zur Reinigung wurde der Körper aus Alkohol umkrystallisiert. Er schmolz bei 186–188° (korr.).

Eine weitere Menge (0.3 g) des gleichen Körpers wurde nach dem Einengen der Lösung in Tetrachlorkohlenstoff auf Zusatz von Petroläther erhalten. Der aus Alkohol mehrmals umkrystallisierte Körper wurde analysiert.

0.2310 g Sbst.: 0.5310 g  $CO_2$ , 0.1293 g  $H_2O$ . — 0.1875 g Sbst.: 23.8 ccm N (21°, 758 mm).

$C_{10}H_{12}O_2N_2$  (192.1). Ber. C 62.47, H 6.30, N 14.58. Gef. C 62.69, H 6.26, N 14.43.

Es handelt sich demnach um Aceturanilid.

Nach dem Absaugen des Petroläthers im Vakuum-Exsiccator wurde ein sirupöser Rückstand, der größtenteils aus unverändertem Anilin und vielleicht auch aus essigsäurem Anilin bestand, erhalten. Der Sirup wurde mit Petroläther extrahiert und das Lösungsmittel verdampft. Hierbei schied sich Benzal-anilin ab, das nach dem Umkrystallisieren aus Äther bei 48° schmolz und sich mit einem zum Vergleich aus Anilin und Benzaldehyd hergestellten Präparat als identisch erwies.

Bei einem anderen Versuche wurde Alkohol zu dem eingengten Filtrat des Aceturanilids gegeben. Hierbei nahm die Lösung grüne Farbe mit dunkelroter Fluoreszenz an, und es schied sich ein in Alkohol schwer löslicher, sirupöser Körper ab, der nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte.

#### 248. C. Paal und Walter Poethke: Über die katalytische Spaltung und Oxydation der Ameisensäure.

[Aus d. Laborat. für Angew. Chemie u. Pharmazie d. Universität Leipzig.]  
(Eingegangen am 28. Mai 1926.)

Versuche über die Oxydation organischer Verbindungen unter Verwendung von Palladium als Katalysator, über die noch berichtet werden soll, gaben uns Veranlassung das Verhalten der Ameisensäure und ihrer Salze in wäßriger Lösung bei Zimmer-Temperatur mit und ohne

Zusatz von überschüssigem Alkali in Anwesenheit sehr geringer Palladium-Mengen bei Ausschluß von Sauerstoff und in Gegenwart desselben kennen zu lernen.

Die katalytische Spaltung der Ameisensäure ist schon seit mehr als 50 Jahren bekannt. Berthelot<sup>1)</sup> fand, daß beim Leiten gasförmiger Ameisensäure über auf 170° erhitztes Platin die Säure in Kohlendioxyd und Wasserstoff zerfällt. Deville und Debray<sup>2)</sup> beobachteten, daß Rhodium, Iridium und Ruthenium diesen Zerfall der Säure schon bei Zimmer-Temperatur katalytisch beschleunigen, während Palladium und Platin sich bei ihren Versuchen als wirkungslos erwiesen. In der Folge sind dann von Sabatier und Mailhe<sup>3)</sup> zahlreiche Metalle und Metalloxyde auf ihr Verhalten gegen Ameisensäure untersucht worden. Sie stellten fest, daß der Zerfall der Säure mit Palladium von 110° ab, mit Platin von 120° ab beginnt, während andere Metalle und Metalloxyde sich erst bei noch höheren Temperaturen als wirksam erwiesen, und daß die Spaltung der Säure je nach der Wahl des Katalysators nicht nur nach der Formel:  $\text{CH}_2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ , sondern auch unter Bildung von Kohlenoxyd und Wasser (bei Verwendung von  $\text{TiO}_2$ ) und, allerdings nur in geringem Maße, auch nach der Gleichung:  $2\text{CH}_2\text{O}_2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  stattfinden kann.

Daß Palladiumschwarz Ameisensäure schon bei gewöhnlicher Temperatur in Kohlendioxyd und Wasserstoff spaltet, ist zuerst von Zelinsky<sup>4)</sup> und dann von H. Wieland<sup>5)</sup> beobachtet worden. Beide Forscher fanden, daß der Zerfall der Säure in die beiden Gase unter dem Einfluß des fein verteilten Metalls anfänglich ziemlich rasch verlief, aber bald nachließ, und daß der Prozeß trotz Anwendung relativ großer Palladium-Mengen nicht quantitativ vor sich geht. In ihrer Abhandlung über „Die katalytische Zersetzung der Ameisensäure durch Rhodium“ erwähnen Bredig und Blackadder<sup>6)</sup> nebenbei, daß es ihnen gelungen sei, in derselben Weise wie das Rhodium auch Gold, Platin und Palladium für die Spaltung der Säure zu aktivieren. Nähere Angaben über die Spaltungs-Versuche mit den letztgenannten Metallen fehlen sowohl in dieser Abhandlung, als auch in der Dissertation von Blackadder.

Auch K. A. Hofmann<sup>7)</sup> hat gelegentlich seiner Untersuchungen über „Die Reduzierbarkeit der Ameisensäure“ u. a. die katalytische Wirkung von auf porösem Ton niedergeschlagenem Palladium auf die Säure geprüft und gefunden, daß Zusatz von Natriumformiat die Spaltung in Kohlendioxyd und Wasserstoff begünstigt, und daß dabei das Palladium an Wirksamkeit die anderen Metalle der Platingruppe übertrifft.

In neuerer Zeit haben E. und Fr. Müller<sup>8)</sup> u. a. über den katalytischen Zerfall wäßriger Lösungen eines Gemisches von Ameisensäure und Natriumformiat unter dem Einfluß von Palladiummohr, Palladooxyd und Palladochlorid berichtet. Die beiden Pallado-Verbindungen wurden dabei durch die Säure zu elementarem Palladium reduziert. Die beiden Forscher beobachteten bei ihren Versuchen, je nach dem Gehalt des Gemisches an Formiat, einen mehr oder minder starken Zerfall in die beiden Gase, der aber stets nach relativ kurzer Zeit, nach 2, 5, bzw. 30 Min., rasch abfiel.

1) A. ch. [4] 18, 42 [1869].

2) B. 7, 1033 [1874].

3) C. r. 152, 1212 [1911].

4) B. 44, 2309 [1911].

5) B. 45, 684 [1912].

6) Ph. Ch. 81, 393 [1913].

7) B. 51, 1389 [1918].

8) Z. El. Ch. 30, 493 [1924].

Auf Grund der leichten katalytischen Spaltbarkeit der Ameisensäure in Gegenwart von Metallen der Platingruppe, speziell des Palladiums, ist auch ihre leichte katalytische Oxydierbarkeit schon bei gewöhnlicher Temperatur zu erwarten. Versuche hierüber sind in der Literatur nicht erwähnt, abgesehen von denen H. Wielands (l. c.) über die sauerstoff-lose katalytische Oxydation des Kohlenoxyds, zu deren Erklärung die katalytische Bildung von Ameisensäure als Zwischenprodukt aus Kohlenoxyd und Wasser von Wieland angenommen wird.

Bei unseren nachfolgend zu beschreibenden Versuchen, die alle bei Zimmer-Temperatur stattfanden, haben wir die katalytische Spaltung der Ameisensäure, um die sekundäre Reaktion einer katalytischen Oxydation zu vermeiden, unter Ausschluß von Sauerstoff ausgeführt. Wir ließen sehr geringe Mengen von Palladium (bei allen Versuchen 0.02 g) auf wäßrige Lösungen von freier Ameisensäure, von Natriumformiat in neutraler und alkalischer Lösung und auf die Lösung eines Gemisches von Ameisensäure und Natriumformiat einwirken und konnten feststellen, daß sich der Katalysator in allen Fällen wirksam erwies mit Ausnahme des Versuchs mit Natriumformiat in Gegenwart von freiem Alkali, welches die Katalyse vollständig aufhebt.

Die gleiche Beobachtung haben seinerzeit Bredig und Blackadder bei ihren Versuchen mit aktiviertem Rhodium gemacht (l. c., S. 407). In neuester Zeit konnten W. Traube u. W. Lange<sup>9)</sup> auch für Palladiumschwarz den Nachweis liefern, daß es Ameisensäure bzw. Natriumformiat in Gegenwart eines Gemisches von überschüssiger Natronlauge und Äthylalkohol nicht zu spalten vermag.

Zu unseren Oxydationsversuchen haben wir nicht Luft, sondern reinen Sauerstoff verwendet. Wir fanden, daß bei der Oxydation wäßriger Lösungen von Ameisensäure und Natriumformiat dieses viel rascher oxydiert wird als die Säure, während umgekehrt bei Ausschluß von Sauerstoff der katalytische Zerfall der freien Säure schneller vor sich geht als der des Formiats.

Mit der naheliegenden Annahme, daß der Oxydation die katalytische Spaltung der Säure bzw. ihres Salzes vorangehe, stehen diese Beobachtungen nicht im Einklang, denn man hätte erwarten dürfen, daß die Reaktionsgeschwindigkeiten bei der Spaltung und bei der Oxydation in gleichem Sinne verlaufen würden, weil der bei der Spaltung freiwerdende Wasserstoff sofort durch das mit Sauerstoff beladene Palladium in Wasser verwandelt werden müßte, so daß dieser sekundäre Vorgang keine nennenswerte Verlangsamung der Reaktion zur Folge haben dürfte<sup>10)</sup>.

Im Anschluß an die Oxydation des Natriumformiats sind zwei Versuche über die Oxydation des Calciumformiats in wäßriger Lösung angeführt, die der eine von uns im Zusammenhange mit einer anderen Untersuchung schon vor 5 Jahren in Gemeinschaft mit A. Proß<sup>11)</sup> angestellt hat. Wir konnten feststellen, daß dieses Salz in Gegenwart sehr kleiner Palladium-

<sup>9)</sup> B. 58, 2779 [1925].

<sup>10)</sup> vergl. Paal und Hartmann, J. pr. [z] 80, 337 [1909], sowie Paal und Schwarz, J. pr. [z] 93, 106 [1916].

<sup>11)</sup> Aus der ungedruckten Dissertation von A. Proß: „Katalytische Oxydation des Kohlenoxyds“, Leipzig 1921.

mengen (0.01 g) vollständig zu Calciumcarbonat, Kohlendioxyd und Wasser oxydiert wird.

### Beschreibung der Versuche.

Als Katalysator diene auf Bariumsulfat niedergeschlagenes Palladium.

Um das Sulfat in möglichst feiner Verteilung zu erhalten, haben wir es bei Zimmertemperatur hergestellt und den gut ausgewaschenen, in Wasser suspendierten Niederschlag mit der 1% Pd entsprechenden Menge Palladochlorid-Lösung und mit etwas mehr als der zur Umsetzung in Palladohydroxyd erforderlichen Natriumcarbonat-Lösung bis zur Entfärbung der Flüssigkeit unter ständigem Schütteln digeriert. Das Palladohydroxyd schlägt sich als an den Bariumsulfat-Partikelchen haftender Überzug in Gel-Form nieder<sup>12)</sup>.

Die Versuche wurden in einer Ente<sup>13)</sup> ausgeführt, die durch ein Gabelrohr einerseits mit der Quecksilber als Sperrflüssigkeit enthaltenden Gasbürette, andererseits mit einem Gasometer (für die Oxydationsversuche) verbunden war<sup>14)</sup>. Während des Tages wurde die Ente durch einen Hegershoffschen Schüttelapparat in Bewegung gesetzt, über Nacht blieb der Apparat in Ruhe. Die Reduktion des auf dem Katalysator-Träger niedergeschlagenen Palladohydroxyds zu elementarem Palladium geschah vor jedem Versuch in der Schüttelente in der schon früher beschriebenen Weise<sup>15)</sup>. Durch diese bei niederer Temperatur stattfindende Reduktion behält das Palladium die große Oberflächen-Entwicklung des auf dem Bariumsulfat niedergeschlagenen, gelförmigen Palladohydroxyds und wird dadurch besonders wirksam.

#### A. Katalytische Spaltung von Ameisensäure und Natriumformiat.

Um einer Oxydation der Ameisensäure vorzubeugen, wurden die Versuche in einer Stickstoff-Atmosphäre ausgeführt. Nach Einbringen des Palladohydroxyd-Katalysators in die Ente und nach dessen Reduktion durch Wasserstoff wurde dieser mittels eines Stromes von Stickstoff verdrängt, der durch alkalische Pyrogallol-Lösung geleitet worden war. Hierauf wurde die mit Stickstoff gefüllte Ente unter Vermeidung von Luftzutritt mit der Quecksilber enthaltenden Gasbürette verbunden, die Ameisensäure- bzw. Natriumformiat-Lösung in bekannter Weise in die Ente eingesaugt, nach Einstellen der Bürette auf Atmosphären-Druck der Schüttelapparat in Gang gesetzt und von Zeit zu Zeit das entwickelte Gasvolumen an der Bürette abgelesen.

#### Spaltung der Ameisensäure.

I. Versuch. In die mit 2 g BaSO<sub>4</sub>-Katalysator = 0.02 g Pd beschickte und mit Stickstoff gefüllte Ente wurden 25 ccm einer 0.2-norm. wäßrigen Lösung von Ameisensäure = 0.23 g CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eingesaugt und mit 1 ccm Wasser nachgespült (t = 22°, B = 751.5 mm). Da während des zweieinhalb Tage dauernden Versuchs Temperatur und Barometerstand geringe Schwankungen zeigten, so sind bei diesen und allen folgenden Versuchen die abgelesenen Gasvolumina, um vergleichbare Werte zu haben, auf die der

<sup>12)</sup> Die Darstellung derartiger, Palladium oder Platin enthaltender, sehr wirksamer Katalysatoren ist in den von dem einen von uns ausgearbeiteten D. R. P. Nr. 236488 und Nr. 256500, sowie in den „Berichten“ 44, 1013 [1911], 46, 3069, 4010 [1914], beschrieben worden.

<sup>13)</sup> B. 44, 1013 [1911].

<sup>14)</sup> B. 51, 720 [1918].

<sup>15)</sup> B. 46, 3070 [1914].

betreffenden Anfangs-Temperatur und dem Barometerstand entsprechenden Volumina umgerechnet worden.

Zeit in Min. ....	5	10	15	30	45	60	90	120	150	180	210	240
Entwickelte Gas-												
menge in ccm ...	6.1	11.6	16.6	28	37.8	45.6	58.5	71	80.4	89.6	97.2	102.6
Min. ....				270	300	360	420					
ccm ....				107	111	117.8	124.3.					

Über Nacht blieb der Apparat in Ruhe. Während dieser Zeit betrug die Volumzunahme 30 ccm.

Zeit in Min. ....	—	480	540	600	660	720	780	960
Gasmenge in ccm ....	154.3	162.4	165.8	168	170.4	173.9	176.5	180.7.

Über Nacht betrug die Volumzunahme 11.7 ccm.

Min. ....	—	1020	1080	1140	1200	1260	1320
ccm ....	192.4	196	196.8	197.7	199.4	201.4	202.5.

Nach 2 $\frac{1}{2}$  Tagen, während welcher Zeit 22 Stdn. geschüttelt worden war, hatte sich der Spaltungsvorgang so verlangsamt, daß der Versuch abgebrochen wurde.

Die Volumzunahme, auf Normalvolumen (0°, 760 mm) reduziert, betrug 180 ccm. Beim katalytischen Zerfall der Säure nach der Gleichung:  $\text{CH}_2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + \text{H}_2$  entstehen gleiche Volumina der beiden Gase. Bei unserem Versuch ist jedoch auch die Löslichkeit des Kohlendioxyds in der 26 ccm betragenden Flüssigkeit in Rechnung zu ziehen. Die Ente enthielt zu Beginn des Versuchs 164 ccm Stickstoff, der durch das sich entwickelnde Gasmisch (202.5 ccm, 22°) mehr und mehr aus der Ente verdrängt wurde, so daß am Ende des Versuchs der Gasinhalt der Ente neben wenig Stickstoff überwiegend aus Kohlendioxyd und Wasserstoff bestanden haben muß. Da die Menge des Kohlendioxyds im Gasmisch nicht ermittelt worden war, so läßt sich der Partialdruck des Kohlendioxyds nur annähernd zu 0.4 Atm. schätzen, woraus sich für das in den am Ende des Versuchs nur sehr wenig Ameisensäure enthaltenden 26 ccm Wasser gelöste Kohlendioxyd ungefähr ein Volumen von 10 ccm berechnet, so daß im ganzen 190 ccm (0°, 760 mm) des Gasmisches aus der Säure entstanden sind.

Zur Bestimmung der noch vorhandenen unzersetzten Ameisensäure wurden aus der Ente 10 ccm Flüssigkeit entnommen und titriert. Der Verbrauch an 0.1-n. NaOH betrug 2.55 ccm, entspr. 0.0305 g Ameisensäure in der ganzen, 26 ccm betragenden Flüssigkeit.

Demnach sind 0.1995 g Säure = 86.74% der angewandten Menge katalytisch gespalten worden. Das Volumen des bei der Spaltung daraus entstandenen Gemisches der beiden Gase berechnet sich zu 193.7 ccm (0°, 760 mm), in befriedigender Übereinstimmung mit dem gefundenen Volumen von 190 ccm.

### Spaltung von Natriumformiat.

#### II. Der Versuch wurde genau wie der vorstehende ausgeführt.

20 ccm einer 0.34 g Natriumformiat enthaltenden Lösung (äquivalent 0.23 g Ameisensäure), wurden mit 2 g Katalysator (= 0.02 g Pd) in einer Stickstoff-Atmosphäre geschüttelt.  $t = 21^\circ$ ,  $B = 746.5$  mm.

Min. ....	5	15	30	45	60	120	180	240	300	360	420	480
Gas in ccm..	0.6	2.4	5.6	8.6	11.6	17.4	23	28	30.6	33	34.7	35.5.

Die Volum-Zunahme über Nacht betrug 5.6 ccm.

Min. ....	—	495	540	600	720	840
Gas in ccm..	41.1	42.5	43.3	44.2	46.1	47.1.

Bis zum übernächsten Tage wurde nur noch 1 ccm Gas entwickelt, bei weiterem Schütteln blieb dann das Volumen konstant.

Zur Bindung etwa vorhandenen freien Kohlendioxyds wurden 3 ccm *n*-NaOH eingesaugt. Es trat keine Volum-Kontraktion ein.

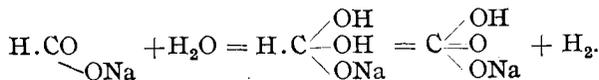
Das entwickelte Gasvolumen von 48.1 ccm (21°, 746.5 mm) entspricht einem Normalvolumen von 42.8 ccm. Durch Heben und Senken des Niveaurohres wurden die Gase in der Ente und Bürette gleichmäßig gemischt. Ihr Volumen betrug 256 ccm. In 80 ccm des Gasgemisches wurde der Wasserstoff durch Absorption nach der Methode von Paal und Hartmann<sup>16)</sup> bestimmt und 14.1 ccm (0°, 760 mm) gefunden. Hieraus berechnen sich 45.1 ccm H (0°, 760 mm) für die ganze entwickelte Gasmenge.

Die vom Katalysator abfiltrierte und auf 100 ccm aufgefüllte Lösung enthielt noch unverändertes Natriumformiat neben Natriumcarbonat und etwas freier Natronlauge. Die Bestimmung des Natriumformiates erfolgte nach der oxydimetrischen Methode von Jones<sup>17)</sup>. 20 ccm des Filtrats verbrauchten 10.74 ccm einer 0.1-*n*. KMnO<sub>4</sub>-Lösung. Daraus berechnet sich der Gehalt an Natriumformiat in der ganzen Lösung zu 0.1826 g (äquivalent 0.1235 g CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Von den angewandten 0.34 g Natriumformiat sind somit 0.1574 g (äquivalent 0.1065 g CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) = 46.3 % Formiat katalytisch zersetzt worden.

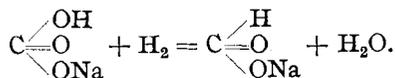
Das Kohlendioxyd wurde durch Titration mit 0.1-*n*. HCl und Phenol-phthalein in der Wärme bestimmt. 20 ccm erforderten 10.52 ccm der Säure. Zwecks Ermittlung des freien Alkalis wurden weitere 20 ccm des Filtrats mit ausgekochter Bariumchlorid-Lösung versetzt und nach dem Erkalten die Natronlauge bestimmt. Zur Neutralisation waren 1.04 ccm 0.1-*n*. HCl erforderlich. Dem vorhandenen Carbonat entsprechen somit 10.52—1.04 = 9.48 ccm 0.1-*n*. HCl = 0.02086 g CO<sub>2</sub> und für die ganze Lösung 0.1043 g CO<sub>2</sub>. In den zugesetzten 3 ccm *n*-NaOH sind, einer besonderen Bestimmung zufolge, 0.0022 g CO<sub>2</sub> vorhanden, die von der gefundenen Kohlendioxyd-Menge in Abzug zu bringen sind. Aus dem katalytisch zerfallenen Formiat haben sich somit 0.1021 g CO<sub>2</sub> gebildet, die als Natriumbicarbonat in der Lösung vorhanden waren. Aus der Menge des gespaltenen Natriumformiates = 0.1574 g (siehe oben) berechnen sich 0.1018 g CO<sub>2</sub>. Beide Werte stehen also unter sich in guter Übereinstimmung. Das Volumen des durch Titration bestimmten Kohlendioxyds beträgt 51.5 ccm (0°, 760 mm), dem ein gleiches Volumen Wasserstoff entsprechen müßte. Tatsächlich gefunden wurden 45.1 ccm H (0°, 760 mm).

Die Differenz ist auf Diffusionsverluste während der zweieinhalb-tägigen Versuchsdauer zurückzuführen. Die Prüfung der Lösung auf eventuell entstandenes Oxalat verlief negativ.

Der katalytische Zerfall des Natriumformiates bei Zimmertemperatur muß daher unter intermediärer Entstehung eines sauren Orthoformiates nach folgender Gleichung verlaufen sein:



Diese Reaktion bildet somit eine Umkehrung der von Bredig und Carter<sup>18)</sup> ausgeführten Umwandlung von Natriumbicarbonat in Natriumformiat mittels Wasserstoffs unter Druck (30–60 Atmosph.) und bei erhöhter Temperatur (70–95°):



<sup>16)</sup> B. 43, 243 (1910).

<sup>17)</sup> Treadwell, Lehrb. d. analyt. Chemie, 9. Aufl., II, 535.

<sup>18)</sup> B. 47, 541 (1914).

### Versuch zur Spaltung von Natriumformiat in alkalischer Lösung.

III. Im Anschluß an den vorstehenden Versuch haben wir auch das Verhalten des Palladium-Katalysators gegen eine Lösung von Natriumformiat in Gegenwart freien Alkalis untersucht.

15 ccm einer wäßrigen Lösung von Natriumformiat, die genau 0.34 g des Salzes enthielt, wurden mit 5 ccm einer 1.022-n. Natronlauge (= 0.2044 g NaOH) gemischt und in die mit Stickstoff gefüllte und 2 g des Katalysators enthaltende Ente eingesaugt. Nach 2-stdg. Schütteln war noch keine Änderung des Gasvolumens zu bemerken. Auch beim Stehen über Nacht und weiterem Schütteln am anderen Tage war das Gasvolumen konstant geblieben.

Unter den von uns gewählten Bedingungen hindert also freies Alkali den katalytischen Zerfall des Formiats vollständig.

### Spaltung eines Gemisches von Ameisensäure und Natriumformiat in wäßriger Lösung.

IV. Der Versuch bildet die unmittelbare Fortsetzung des vorbergehenden, der ergebnislos verlaufen war. In die Ente wurden 0.462 g Ameisensäure, in 5 ccm Wasser gelöst, eingesaugt, wodurch die im Versuch III zugesetzten 5 ccm Natronlauge (= 0.2044 g NaOH) unter Bindung von 0.2351 g Ameisensäure in 0.3475 g Natriumformiat übergeführt wurden, so daß nunmehr die Ente eine wäßrige Lösung von 0.6875 g Natriumformiat und 0.2269 g freie Ameisensäure enthielt.

Schon während des Einsaugens der Ameisensäure-Lösung wurden 4.6 ccm Gas entwickelt. Nachdem der Schüttelapparat in Gang gesetzt worden war, nahm die katalytische Spaltung einen sehr raschen Verlauf ( $t = 21^{\circ}$ ,  $B = 755.5$  mm).

Min. ....	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
Entw. Gas in ccm.	54.6	83.9	110.2	132.5	151.4	170.4	186.8	201.2	212.4	222.4
Min. ....	55	60	75	90	105	120	135	150		
ccm .....	230.4	234	242	246.8	250	252.4	254.8	257.2.		

Nachdem schon mehr Gas entwickelt worden war, als der in der Lösung vorhandenen freien Ameisensäure entsprach, wurde der Versuch abgebrochen. Vor dem Öffnen blieb die Ente noch eine Stunde in Ruhelage, dabei entstanden noch 4.2 ccm Gas. Die Gesamtmenge des gemessenen Gases beträgt, auf Normalvolumen reduziert, 238.6 ccm. Aus den bei Versuch I angeführten Gründen konnte der Partialdruck des Kohlendioxyds in dem in der Ente vorhandenen Gemisch von Wasserstoff und Kohlendioxyd neben wenig Stickstoff nur schätzungsweise zu 0.4 Atmosphären angenommen werden. Unter dieser Annahme beträgt die Menge des in der wäßrigen Flüssigkeit gelösten Kohlendioxyds rund 9 ccm. Der Katalysator wurde von der Lösung abfiltriert, ausgewaschen und das Filtrat auf 100 ccm aufgefüllt. Die Lösung enthielt neben unverändertem Natriumformiat auch Natriumbicarbonat, so daß also neben dem quantitativen Zerfall der freien Ameisensäure auch ein Teil des Formiats die in Versuch II beschriebene Spaltung erfahren hat.

Bei der Bestimmung der als Salz vorhandenen Ameisensäure verbrauchten 10 ccm des Filtrats 17.14 ccm der 0.1-n.  $\text{KMnO}_4$ -Lösung, entsprechend einer Gesamtmenge von 0.5828 g Natriumformiat = 0.3942 g  $\text{CH}_2\text{O}_2$ . Es sind somit neben der freien Säure noch 0.1047 g Natriumformiat = 15.2 % des vorhandenen Salzes katalytisch in Natriumbicarbonat und Wasserstoff zerfallen. Diese Spaltung wäre noch weiter gegangen, wenn der Versuch nicht abgebrochen worden wäre.

Zur Titration des entstandenen Bicarbonats in 30 ccm des Filtrats waren 4.62 ccm 0.1-n. HCl erforderlich. Dies ergibt, auf die Gesamtmenge der Lösung berechnet, 0.12936 g

$\text{NaHCO}_3 = 0.1047$  g Natriumformiat. Die so berechnete Menge an gespaltenem Formiat steht in Übereinstimmung mit der obigen, aus der Titration des unzersetzten Formiats abgeleiteten Menge.

Berechnet man aus den analytisch ermittelten Mengen der zerfallenen Ameisensäure und des gespaltenen Formiats das daraus entstandene Volumen des Gasgemisches, so findet man für die 0.227 g Ameisensäure ein Volumen von 220.3 ccm  $\text{CO}_2 + \text{H}_2$  (0°, 760 mm), wozu noch der aus dem zersetzten Formiat entwickelte Wasserstoff = 34.5 ccm (0°, 760 mm) kommt, also im ganzen 254.8 ccm Gasgemisch. Gemessen wurden unter Berücksichtigung des in der Flüssigkeit gelösten Kohlendioxyds 248 ccm. Es ergibt sich somit zwischen dem berechneten und dem direkt gefundenen Gasvolumen nahe Übereinstimmung.

In der nebenstehenden Abbildung I ist der Verlauf der Versuche AI, II und IV graphisch dargestellt. Die ausgezogenen Kurven

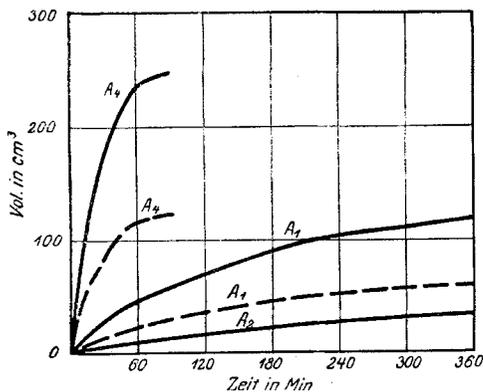


Fig. I.

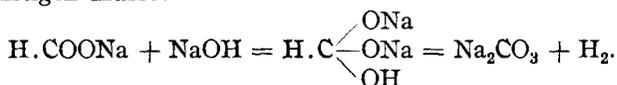
Es ist deshalb ein einheitliches Maß in der Weise gewählt worden, daß die bei der Ameisensäure-Spaltung erhaltenen Werte für die entwickelten Gasmengen halbiert wurden. Die gestrichelten Kurven  $A_1$  und  $A_4$  entsprechen diesem Verhältnis und sind nun unmittelbar mit der Kurve des Natriumformiats  $A_2$ , das bei der Spaltung nur 1 Mol. Gas liefert, vergleichbar. Unsere Versuche zeigen die starke katalytische Wirkung sehr kleiner Palladiummengen mit großer Oberflächen-Entwicklung auf den Zerfall der freien Ameisensäure, deren Spaltungs-Geschwindigkeit durch Zusatz von Natriumformiat noch sehr gesteigert wird (s.  $A_1$  und  $A_4$ ). Nach den ersten 10 Min. beträgt z. B. das Verhältnis der entwickelten Gasvolumina bei freier Säure und Gemisch 1 : 7. Etwas langsamer vollzieht sich der Zerfall des Natriumformiats in neutraler Lösung, während es in alkalischer Lösung völlig stabil ist.

Die Wirksamkeit des Palladiums in der von uns verwendeten Form und Menge tritt besonders hervor, wenn man sie mit den von anderen Forschern zur katalytischen Spaltung der Säure benutzten Palladiummengen vergleicht. So fand z. B. Zelinsky (l. c.), daß 1 g Palladiumschwarz, also das 50-fache der von uns verwendeten Quantität, aus 20 g wasser-freier Ameisensäure in 140 Min. nur 103 ccm Gas entwickelte. Wieland (l. c.) ließ 0.32 g Palladiumschwarz auf 2 ccm 20-proz. Ameisensäure einwirken und erhielt in wenigen Minuten 30 ccm Gas, worauf die Wirkung rasch abnahm. Bessere Resultate

erzielten E. und Fr. Müller (l. c.), deren Versuche bei 15<sup>0</sup> und 100<sup>0</sup> an- gestellt worden waren, und die stets 0.1 g Palladium, also das 5-fache der von uns verwendeten Menge, auf ein Gemisch von Säure und Formiat einwirken ließen.

Auch Bredig und Blackadder (l. c., S. 393 und 394) erwähnen, daß Palladiumschwarz durch Liegen an der Luft, wobei es Sauerstoff aufnimmt, aktiviert wird und dann eine starke, aber rasch abnehmende, katalytische Wirkung auf Ameisensäure entfaltet und ferner, daß Palladium auch durch Vorbehandlung mit Schwefelsäure ähnlich wie Rhodium aktiviert werden kann. Wie unsere Versuche zeigen, bedarf es unter den von uns gewählten Bedingungen einer derartigen Aktivierung des Palladiums nicht, denn die Pd(OH)<sub>2</sub>-Katalysatoren wurden durch gasförmigen Wasserstoff reduziert und kamen überhaupt nicht mit Sauerstoff oder Schwefelsäure in Berührung.

Die katalytische Spaltung neutraler Natriumformiat-Lösung in Berührung mit palladinierten Tonsplittern ist schon vor mehreren Jahren von K. A. Hofmann (l. c., S. 1395) beobachtet worden, der fand, daß hierbei „deutliche Wasserstoff-Entwicklung“ stattfindet. Dieser Forscher<sup>19)</sup> nimmt an, daß ein Zusatz von freiem Alkali zur Natriumformiat-Lösung den katalytischen Zerfall des Salzes unter intermediärer Bildung eines basischen Orthoformiats begünstigen müsse:



Unser negativ verlaufener Versuch AIII spricht gegen diese Auffassung, womit nicht gesagt sein soll, daß bei Anwendung sehr großer Palladiummengen nicht doch auch in alkalischer Lösung eine Spaltung erzielt werden kann, die aber jedenfalls ungleich langsamer verlaufen wird als in neutraler Formiat-Lösung (vergl. auch Bredig und Blackadder, l. c., S. 407, sowie W. Traube und W. Lange, l. c.).

### B. Katalytische Oxydation von Ameisensäure und von Natrium- und Calciumformiat.

Die Versuchsanordnung war die unter A beschriebene. Bei allen Versuchen (mit Ausnahme von Versuch V und VI) wurden je 2 g des 1% Palladium enthaltenden Katalysators (= 0.02 g Pd) verwendet. Das auf Bariumsulfat als Katalysator-Träger niedergeschlagene Palladohydroxyd wurde in der Ente im Wasserstoff-Strom reduziert, der Wasserstoff durch Stickstoff verdrängt und dieser durch Sauerstoff ersetzt, die Ente mit der Quecksilber enthaltenden Gasbürette verbunden und dann die betreffende Lösung eingesaugt, worauf der Schüttelapparat in Gang gesetzt wurde. Über Nacht blieb der Apparat in Ruhe.

#### Oxydation von freier Ameisensäure.

I. Versuch: In die mit 2 g Katalysator (0.02 g Pd) beschickte Ente wurden 25 ccm einer 0.2-n. wäßrigen Ameisensäure-Lösung (= 0.23 g CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) eingesaugt, mit 1 ccm Wasser nachgespült und geschüttelt (21<sup>0</sup>, 748.5 mm).

Zeit in Min. . . . .	5	15	30	60	120	180	240	300	360
Vol.-Zunahme in ccm .	2	2.8	4	6.2	9.3	12	14.8	16.3	16.9.

<sup>19)</sup> B. 51, 1398 [1918].

Über Nacht fand eine weitere Volumzunahme von 3.9 ccm statt.

Min. ....	—	390	420	480	840
ccm .....	20.8	32.2	36.4	38	38.4.

Über Nacht blieb das Volumen konstant. Bei 2-stdg Schütteln wurde am folgenden Tage noch 1 ccm Gas entwickelt, demnach im ganzen 39.4 ccm (21°, 748.5 mm).

Es wurden dann zur Lähmung des Katalysators 0.0065 g Kaliumcyanid in 6 ccm Wasser, zur Bindung des entstandenen Kohlendioxyds 10 ccm *n*-Natronlauge und zum Nachspülen 5 ccm Wasser in die Ente eingesaugt. Die Volumabnahme betrug 103.7 ccm (21°, 748.5 mm). Da während des Versuchs eine Volumzunahme von 39.4 ccm (21°, 748.5 ccm) stattgefunden hatte, so ergibt sich daraus ein Sauerstoff-Verbrauch von 103.7—39.4 = 64.3 ccm (21°, 748.5 mm) = 58.6 ccm Normalvolumen.

Nach der Gleichung:  $2\text{CH}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  muß die Oxydation unter Volumzunahme vor sich gehen, und zwar werden für je 1 Volum verbrauchten Sauerstoffs 2 Volumina Kohlendioxyd gebildet, so daß theoretisch die Volumzunahme dem Volumen des verbrauchten Sauerstoffs gleich sein müßte, wenn nicht die Löslichkeit des entstandenen Kohlendioxyds in der wäßrigen Ameisensäure in Frage käme, und zwar wird die Löslichkeit mit dem steigenden Partialdruck des entstehenden Kohlendioxyds stetig zunehmen. Daraus erklärt sich die Differenz zwischen der gemessenen Volumzunahme und dem Volumen des verbrauchten Sauerstoffs. Die in den 26 ccm der Flüssigkeit gelöste Menge Kohlendioxyd ließ sich nicht berechnen, da mit Rücksicht auf die weitere Versuchs-Ausführung der Partialdruck nicht bestimmt werden konnte.

Die nach dem Abfiltrieren des Katalysators und Auffüllen auf 100 ccm erhaltene Lösung enthielt neben freier Natronlauge und Natriumcarbonat auch noch eine geringe Menge unveränderter Ameisensäure als Formiat. Bei der Titration desselben verbrauchten 40 ccm des Filtrats 0.47 ccm einer 0.1-*n*.  $\text{KMnO}_4$ -Lösung, woraus sich für die gesamte unangegriffene Säure  $0.0027 \text{ g} = 1.17\%$  der angewandten Ameisensäure berechnen.

Die Bestimmung des Kohlendioxyds in der schon angegebenen Weise ergab 0.2109 g. Von den 0.23 g angewandter Ameisensäure sind somit 0.2273 g = 98.83% oxydiert worden, die bei der Oxydation 0.2174 g = 109.8 ccm  $\text{CO}_2$  (0°, 760 mm) liefern müßten, zu deren Entstehung 54.9 ccm Sauerstoff (0°, 760 mm) erforderlich sind.

Die durch Titration direkt ermittelte Kohlendioxyd-Menge = 0.2109 g = 106.5 ccm (0°, 760 mm), entsprechend 53.25 ccm Sauerstoff (0°, 760 mm), ist etwas geringer. Die Differenz zwischen dem aus der verbrauchten Ameisensäure berechneten und dem durch Titration gefundenen Wert für das entstandene Kohlendioxyd ist wahrscheinlich auf Diffusionsverlust während der 2 $\frac{1}{2}$ -tägigen Versuchsdauer zurückzuführen. Differenz = 0.0065 g = 3.3 ccm  $\text{CO}_2$ .

### Oxydation von Natriumformiat.

II. 25 ccm einer 0.2007-normalen wäßrigen Natriumformiat-Lösung = 0.3412 g (äquivalent 0.2308 g  $\text{CH}_2\text{O}_2$ ) wurden in die mit 2 g des Katalysators (0.02 g Pd) beschickte Ente eingesaugt, mit 1 ccm Wasser nachgespült und geschüttelt (20°, 746 mm).

Zeit in Min. ....	5	10	15	20	30	60	120	180
Vol.-Abnahme in ccm	23	41	46	47.8	50	53.3	56.8	56.8.

Um das entstandene Bicarbonat zu neutralisieren und etwa infolge hydrolytischer Spaltung entstandenes Kohlendioxyd zu binden, wurden 5 ccm *n*-NaOH und 5 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  in die Ente eingesaugt.

Min. ....	190	195	210	240	270
ccm .....	59.4	61.4	62	62.4	62.4.

Der Sauerstoff-Verbrauch betrug 62.4 ccm (20°, 746 mm) = 56.7 ccm (0°, 760 mm).

Da die Oxydation nach der Gleichung:  $2\text{CHO}_2\text{Na} + \text{O}_2 = 2\text{NaHCO}_3$  erfolgt, so tritt bei der Oxydation des Formiats nicht wie bei der der Ameisensäure eine Volumzunahme, sondern eine Abnahme ein, die der Menge des verbrauchten Sauerstoffs entspricht.

Der Katalysator wurde abfiltriert, mit ausgekochtem Wasser gewaschen und das Filtrat auf 100 ccm aufgefüllt. Die Lösung enthielt etwas unverändertes Formiat neben Natriumcarbonat und Natronlauge. 20 ccm des Filtrats verbrauchten bei der Titration des Formiats 1.7 ccm der 0.1-n.  $\text{KMnO}_4$ -Lösung. Hieraus berechnet sich die Gesamtmenge des Formiats zu 0.0289 g = 8.4 % des angewandten Salzes, von dem 0.3123 g = 91.6 % oxydiert worden sind.

20 ccm der Lösung wurden mit Salzsäure heiß gegen Phenol-phthalein titriert, wobei 19.22 ccm der 0.1-n. HCl verbraucht wurden. Weitere 20 ccm des Filtrats wurden mit ausgekochter Bariumchlorid-Lösung versetzt und die freie Natronlauge bestimmt. Es wurde 0.1 ccm der 0.1-n. HCl verbraucht. Dem vorhandenen Carbonat entsprechen somit 19.12 ccm der Säure. Daraus berechnet sich für das ganze Filtrat ein Gehalt von 0.2103 g  $\text{CO}_2$ . Die während der Oxydation zugesetzten 5 ccm *n*-NaOH enthielten einer besonderen Bestimmung zufolge 0.004 g  $\text{CO}_2$ , so daß aus dem Formiat 0.2063 g Kohlendioxyd in Form von Natriumbicarbonat entstanden sind.

Daraus ergibt sich, daß von den angewandten 0.3412 g Formiat 0.3188 g = 93.43 % oxydiert worden sind, ein Wert, der befriedigend mit dem übereinstimmt, welcher aus der durch Titration ermittelten Menge des unverändert gebliebenen Formiats abgeleitet wurde (= 91.6 %).

Aus der gefundenen Kohlendioxyd-Menge berechnet sich der zur Oxydation erforderliche Sauerstoff zu 52.5 ccm (0°, 760 mm), also um 4.2 ccm weniger als an der Gasbürette abgelesen worden war, wovon ungefähr 1 ccm auf den in der Flüssigkeit gelösten Sauerstoff entfällt.

### Oxydation von Natriumformiat in alkalischer und neutraler Lösung.

III. Nachdem Versuch AIII ergeben hatte, daß die katalytische Spaltung des Natriumformiats durch Zusatz von Natronlauge vollständig gehemmt wird, war es von Interesse den Vorgang in Gegenwart von Sauerstoff zu beobachten.

20 ccm einer 0.25-n. Natriumformiat-Lösung = 0.34 g (äquivalent 0.23 g  $\text{CH}_2\text{O}_2$ ) und 5 ccm *n*-NaOH (= 0.2 g) wurden in die Ente eingesaugt und mit 1 ccm Wasser nachgespült (21°, 746 mm).

Min. ....	5	10	15	30	60	120
Vol.-Abnahme in ccm ...	2.4	2.8	3.2	4.2	5.2	6

Wie ersichtlich, findet nur eine ganz geringfügige, langsam verlaufende Oxydation statt. Durch den verbrauchten Sauerstoff wurden nur 0.02 g Formiat oxydiert.

IV. Es wurden nun 25 ccm einer 0.2-n. Ameisensäure-Lösung und 1 ccm Wasser eingesaugt, welche durch die schon beim vorhergehenden Versuch zugesetzte Natronlauge neutralisiert wurde, so daß nunmehr 0.68 g Natriumformiat, abzüglich 0.02 g Formiat, das in Versuch III oxydiert worden war, in neutraler Lösung vorhanden waren. Nach Beginn des Schüttelns setzte sofort eine anfänglich sehr rasch verlaufende Oxydation ein.

Min. ....	130 <sup>20)</sup>	135	140	145	150	180	240
ccm ....	6	64	101.6	112.2	113.6	115.8	116.8.

<sup>20)</sup> Vom Abschluß des Versuchs III bis zum Beginn des Schüttelns im IV. Versuch verliefen 10 Min., während welcher Zeit das Volumen des verbrauchten Sauerstoffs (6 ccm) konstant geblieben war.

Über Nacht wurden weitere 3.6 ccm Sauerstoff verbraucht.

Min. ....	—	270	300	310	330
ccm .....	120.4	121	123.4	126.4	127.2.

Nach der 270. Minute wurden 10 ccm *n*-NaOH und 2 ccm Wasser eingesaugt und weiter geschüttelt. Nach 330 Min. blieb das Volumen konstant und änderte sich nach weiterem 3-stdg. Schütteln nicht mehr.

Der Sauerstoff-Verbrauch betrug 115.5 ccm (0°, 760 mm).

Der Katalysator wurde abfiltriert und das Volumen der Lösung auf 250 ccm gebracht. 75 ccm davon verbrauchten 1.25 ccm 0.1-*n*. KMnO<sub>4</sub>-Lösung, entsprechend einer Gesamtmenge von 0.0142 g = 2.1 % Natriumformiat. Es sind somit von den vorhandenen 0.68 g des Salzes 0.6658 g = 97.9 % oxydiert worden. Weitere 25 ccm der Lösung dienten zur Bestimmung des entstandenen Natriumcarbonats und Bicarbonats. Bei der Titration der erhitzten Lösung (Indicator: Phenol-phthalein) mit 0.1-*n*. HCl wurden 19.98 ccm verbraucht. Der Gehalt an Bicarbonat wurde durch Zugabe von 25 ccm der Lösung zu einem Gemisch von BaCl<sub>2</sub>-Lösung und 10 ccm 0.1-*n*. NaOH und nachfolgende Titration mit 0.1-*n*. HCl ermittelt. Es wurden bis zur Entfärbung des Phenol-phthaleins 9.65 ccm verbraucht. 10 ccm der 0.1-*n*. NaOH erforderten nach Zusatz von BaCl<sub>2</sub> zur Neutralisation 9.9 ccm 0.1-*n*. HCl, so daß zur Neutralisation des Bicarbonats 0.25 ccm der Säure erforderlich waren. Der gebundenen Kohlensäure entsprechen somit 20.23 ccm 0.1-*n*. HCl. Hieraus berechnet sich für die Gesamtmenge des Filtrats ein Gehalt von 0.445 g Kohlendioxyd.

Die verwendete *n*-NaOH enthielt 0.0108 g Kohlendioxyd, so daß aus dem Formiat 0.4342 g CO<sub>2</sub> entstanden sind, entsprechend 0.67104 g Natriumformiat = 98.67 %, in guter Übereinstimmung mit dem Werte, der sich nach Abzug des unveränderten Formiats von der Gesamtmenge ergeben hatte (siehe oben).

Aus dem nach beiden Verfahren ermittelten Gehalt an oxydiertem Formiat berechnet sich der zur Oxydation erforderliche Sauerstoff zu 109.7 ccm bzw. 110.5 ccm (0°, 760 mm), während 115.5 ccm (0°, 760 mm) (siehe oben) gemessen wurden.

### Oxydation von Calciumformiat.

(Nach Versuchen von A. Proß.)

Für die beiden folgenden Versuche dienten als Katalysatoren auf Calciumcarbonat niedergeschlagenes Palladohydroxyd, das vor dem Versuche im Wasserstoff-Strom zum Metall reduziert worden war, und ein nach Paal und Amberger<sup>21)</sup> dargestelltes Präparat von kolloidem Palladium mit 48 % Pd. Der Calciumcarbonat-Katalysator enthielt 1 % Pd.

V. In die mit Sauerstoff gefüllte und mit einer ebenfalls Sauerstoff enthaltenden Gasbürette verbundene Schüttelente wurde 1 g des Calciumcarbonat-Katalysators (0.01 g Pd), in wenig Wasser suspendiert, eingesaugt und dann noch eine wäßrige Lösung von 0.2 g Calciumformiat und so viel Wasser nachgesaugt, daß das Flüssigkeitsvolumen 11 ccm betrug, worauf sofort geschüttelt wurde (24°, 760 mm).

Min. ....	5	10	15	25	45	720
Vol.-Abnahme in ccm	1	4	5	5.5	6	8.

Nach Verlauf von 12 Stdn. wurde der Versuch abgebrochen, der Gasinhalt in Ente und Bürette (Quecksilber als Sperrflüssigkeit) durch wiederholtes Heben und Senken des Niveaurohres möglichst gleichmäßig gemischt und hierauf der Ente 50 ccm Gas für die Analyse entnommen. Es enthielt 10 ccm Kohlendioxyd, 39.1 ccm Sauerstoff und 0.9 ccm nicht absorbierbaren Gasrest (Stickstoff). Der Gasinhalt in der Ente und Bürette betrug 156 ccm, in dem daher 31.2 ccm Kohlendioxyd (24°, 760 mm) = 27.88 ccm (0°, 760 mm) enthalten waren. Weitere 2 ccm mußten, dem Partialdruck des Kohlendioxyds bei 24° entsprechend, in der Flüssigkeit gelöst sein. Diese wurde verlustlos aus der Ente heraus-

<sup>21)</sup> B. 37, 124 [1904], 38, 1398 [1905].

gespült, vom Katalysator abfiltriert und nachgewaschen. Beim Kochen des Filtrats fiel Calciumcarbonat aus, das, abfiltriert und gegläht, einen Rückstand von 0.008 g CaO ergab, der in der Katalysator-Flüssigkeit als Calciumbicarbonat = 0.02314 g enthalten gewesen sein müßte. Daraus berechnen sich  $0.0126 \text{ g CO}_2 = 6.3 \text{ ccm (0}^\circ, 760 \text{ mm)}$ .

Das Filtrat vom ausgefallenen Calciumcarbonat, das unangegriffenes Calciumformiat enthalten müßte, hinterließ nach dem Eindampfen einen minimalen Rückstand, in dem sich Ameisensäure nicht nachweisen ließ. Die Zersetzung des Calciumformiats war somit quantitativ verlaufen, entweder nach der Gleichung:  $\text{Ca(HCO}_2)_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2$ . Der freiwerdende Wasserstoff war dann sofort katalytisch oxydiert worden. Oder bei unmittelbarer Oxydation:  $\text{Ca(HCO}_2)_2 + \text{O}_2 = \text{Ca(HCO}_3)_2$ , müßte das in der konzentrierten Lösung entstandene, unbeständige Calciumbicarbonat ebenfalls so gut wie vollständig in Calciumcarbonat und Kohlendioxyd zerfallen. Nach vorstehenden Gleichungen müssen aus 0.2 g Calciumformiat 34.23 ccm  $\text{CO}_2$  (0°, 760 mm) entstehen. Das analytisch ermittelte Volumen an Kohlendioxyd beträgt 36.18 ccm (0°, 760 mm) = 27.88 + 2 + 6.3 ccm (siehe oben), in hinreichender Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert.

VI. Der Versuch wurde wie der vorhergehende und in demselben Apparat ausgeführt. Als Katalysator dienten 0.0208 g des kolloiden Palladium-Präparats (= 0.01 g Pd), in 6 ccm Wasser gelöst. Das Hydrosol und eine Lösung von 0.2 g Calciumformiat wurden nacheinander in die Ente eingesaugt und mit soviel Wasser nachgespült, daß das Volumen der Lösung wie im Versuch V 11 ccm betrug (23°, 760 mm). Während des Schüttelns wurden in den ersten 40 Min. 5 ccm Sauerstoff verbraucht, das Volumen blieb dann nach weiteren 12 Stdn. konstant. In 50 ccm des Gasinhalts waren der Analyse zufolge 11 ccm Kohlendioxyd enthalten. Da das Gasvolumen in der Ente und Bürette 150 ccm betrug, sind darin 33 ccm Kohlendioxyd (23°, 760 mm) enthalten, wozu noch 2.14 ccm  $\text{CO}_2$ , die in der Flüssigkeit gelöst waren, kommen = 35.14 ccm (23°, 760 mm) = 31.51 ccm  $\text{CO}_2$  (0°, 760 mm).

Eine Prüfung der Katalysator-Flüssigkeit auf Calciumformiat verlief negativ. Es war also bei diesem Versuche das Formiat quantitativ oxydiert worden.

Die Differenz zwischen dem theoretisch berechneten Wert an Kohlendioxyd = 34.23 ccm (0°, 760 mm) und dem analytisch ermittelten = 31.51 ccm (0°, 760 mm) ist zweifellos auf das während der Reaktion entstandene Bicarbonat zurückzuführen, das bei diesem Versuch nicht bestimmt worden war.

Nach dem Ergebnis der beiden Versuche muß der Zerfall bzw. die Oxydation des Calciumformiats im Sinne einer der bei Versuch V angegebenen Gleichungen erfolgen. Da zur mittelbaren oder unmittelbaren Oxydation des Formiats 1 Mol. Sauerstoff erforderlich ist, während gleichzeitig 1 Mol. Kohlendioxyd frei wird, so müßte theoretisch das Gasvolumen während des Versuchs konstant bleiben. In beiden Versuchen konnte jedoch ein geringer Gasverbrauch gemessen werden, der einerseits durch die Löslichkeit des Kohlendioxyds in der wäßrigen Lösung, andererseits durch etwas gelöstes Calciumbicarbonat bedingt ist. Tatsächlich stimmt in Versuch V die an der Bürette abgelesene Volumabnahme von 8 ccm überein mit den 2 ccm gelöstem Kohlendioxyd und den 6.3 ccm  $\text{CO}_2$ , die als Bicarbonat in der Flüssigkeit vorhanden waren.

Den Verlauf der Oxydations-Versuche I, II, III und IV veranschaulicht die umstehende Kurventafel (Fig. II). Die ausgezogenen Kurven bezeichnen die an der Gasbürette von Zeit zu Zeit abgelesenen Gasvolumina.

Bei der Oxydation der freien Ameisensäure (Kurve B<sub>1</sub>) wird für 1 Mol. der Säure  $\frac{1}{2}$  Mol. Sauerstoff verbraucht und 1 Mol. Kohlendioxyd in Freiheit gesetzt. Die Differenz entspricht daher einer Volumzunahme, die wegen der Löslichkeit des Kohlendioxyds in der wäßrigen Flüssigkeit nicht ganz  $\frac{1}{2}$  Mol. Gas entspricht. Die abgelesenen Gasvolumina sind daher zu niedrig, und die

Kurve verläuft ein wenig zu flach. Bei der Oxydation des Natriumformiats in neutraler Lösung (Kurven  $B_2$  und  $B_4$ ) verschwindet dagegen unter Bildung von Natriumbicarbonat  $\frac{1}{2}$  Mol. Sauerstoff. I.  $\text{CH}_2\text{O}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . II.  $\text{NaHCO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{NaHCO}_3$ . Den langsamen Verlauf der Oxydation des Natriumformiats in

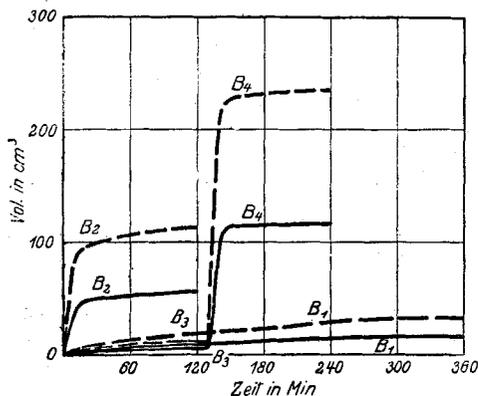


Fig. II.

alkalischer Lösung zeigt Kurve  $B_3$  an. Wird jedoch das Alkali durch Ameisensäure neutralisiert (Versuch BIV), so setzt sofort eine rasch verlaufende Oxydation ein, wie dies die an Kurve  $B_3$  anschließende, steil ansteigende Kurve  $B_4$  veranschaulicht. Bemerkenswert erscheint der langsame Verlauf der Oxydation der freien Ameisensäure im Vergleich zu der viel rascher vor sich gehenden Oxydation äquivalenter Mengen von Natriumformiat. Aus einer Betrachtung der Kurven der

Versuche BII und BIV, bei denen mit gleichen Katalysator-Mengen, aber mit verschiedenen, im Verhältnis von 1 : 2 stehenden Mengen von 0.2-n. Natriumformiat-Lösung gearbeitet wurde, geht hervor, daß in den ersten 10 Min. die Reaktions-Geschwindigkeiten annähernd im gleichen Verhältnis 1 : 2 stehen (s. Kurven  $B_2$  und  $B_4$ ).

Da bei der Oxydation von Ameisensäure und Natriumformiat auf je 1 Mol. der Säure bzw. des Salzes nur je  $\frac{1}{2}$  Mol. Gas frei bzw. gebunden wird, so sind die die Reaktions-Geschwindigkeiten veranschaulichenden Kurven nicht unmittelbar vergleichbar mit denen der entsprechenden Spaltungsversuche AI und AII. Um einen direkten Vergleich zu ermöglichen, sind in den gestrichelten Kurven die beobachteten Gasvolumina verdoppelt worden, so daß also einem Mol. der Säure bzw. des Salzes auch 1 Mol. Gas entspricht, wie dies auch die gestrichelten Kurven der entsprechenden Spaltungsversuche (siehe Fig. I) zur Anschauung bringen. Vergleichbar sind die gestrichelten Kurven  $A_1$  mit  $B_1$  und  $A_2$  mit  $B_2$  und  $B_4$ . Dem Versuch A IV (katalytische Spaltung eines Gemisches von Ameisensäure und Formiat = Kurve  $A_4$ ) steht kein entsprechender Oxydationsversuch gegenüber. Im gleichen Verhältnis steht auch die gestrichelte Kurve  $B_3$  zur ausgezogenen Kurve  $B_3$ . Für den korrespondierenden Versuch A III (Versuch der Spaltung des Formiats in alkalischer Lösung), existiert keine Kurve, weil sich unter diesen Bedingungen das Palladium ganz passiv verhält.

Unter der Voraussetzung, daß der Oxydation der Ameisensäure und des Formiats die katalytische Spaltung (mit nachfolgender, rasch verlaufender Oxydation des freiwerdenden Wasserstoffs) vorausgeht, sollte man erwarten, daß die die Reaktions-Geschwindigkeiten bei den Oxydationsversuchen veranschaulichenden gestrichelten Kurven sich ungefähr mit denen der Spaltungsversuche decken würden (siehe Abbildung I und II). Gerade das Gegenteil trifft aber zu. Bei der Ameisensäure geht die Spaltung unter Ausschluß von Sauerstoff viel rascher vor sich, als bei der Oxydation, und zwar ungefähr im Verhältnis von 2 : 1 (vergl. gestrichelt  $A_1$  und  $B_1$ ).

Natriumformiat wird dagegen langsamer gespalten als Ameisensäure (gestrichelte Kurve A<sub>1</sub> und ausgezogene Kurve A<sub>2</sub>), dagegen wird das Formiat sehr rasch oxydiert (siehe Kurve A<sub>3</sub> und gestrichelte Kurve B<sub>2</sub> und B<sub>4</sub>), in der 120. Minute z. B. dreimal rascher als die Ameisensäure gespalten und sechsmal rascher als sie oxydiert wird.

Diese Beobachtungen legen den Schluß nahe, daß die katalytische Wirkung des Palladiums auf Ameisensäure und Formiate bei Ausschluß von Sauerstoff verschieden ist von der in Gegenwart desselben.

Im ersten Falle wirkt es als Dehydrogenisator, im zweiten Falle aber als Sauerstoff-Überträger direkt oxydierend. Auch die Ergebnisse der Versuche AIII und BIII sprechen für diese Auffassung. In sauerstoff-freier Atmosphäre wird Natriumformiat in alkalischer Lösung nicht angegriffen. In Anwesenheit von Sauerstoff findet dagegen eine allerdings langsam verlaufende Oxydation statt. Wenn der Oxydation die katalytische Spaltung vorausgehen müßte, sollte man erwarten, daß auch in Gegenwart von Sauerstoff sich der Katalysator indifferent verhalten würde. Daß in diesem Falle Oxydation eintritt, wird verständlich unter der Annahme, daß der durch das Palladium aktivierte Sauerstoff unmittelbar auf das Formiat einwirkt.

Eingangs ihrer schon erwähnten Abhandlung „Über die katalytische Spaltung der Ameisensäure durch Rhodium“ wiesen Bredig und Blackadder (l. c.) auf die interessante Analogie hin, die zwischen der spaltenden Wirkung des aktivierten Rhodiums als „anorganisches Ferment“ auf Ameisensäure und dem ähnlichen, von Popoff<sup>22)</sup> und Hoppe-Seyler<sup>23)</sup> beobachteten Zerfall des Calciumformiat auf biologischem Wege besteht. Popoff infizierte wäßrige Lösungen von Calciumformiat mit etwas Kloakenschlamm und fand in den bei der Gärung entstandenen Gasen überwiegend Wasserstoff neben Stickstoff aus der Luft. Der Luft-Sauerstoff war dabei verbraucht worden, während die Hauptmenge der entstandenen Kohlensäure in der Gärflüssigkeit als Calciumbicarbonat vorhanden war:  $\text{Ca}(\text{H}.\text{CO}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{H}.\text{CO}_2)_2 + 2\text{H}_2$ .

Hoppe-Seyler, der unter etwas anderen Versuchs-Bedingungen bei fast vollständigem Ausschluß der Luft arbeitete, fand bei der Analyse der entstandenen Gase, die durch Gärung des Calciumformiat unter dem Einfluß sehr kleiner Mengen von Kloakenschlamm entstanden waren, fast ausschließlich Kohlendioxyd und Wasserstoff im annähernden Verhältnis von 1 : 2, entsprechend der Gleichung:  $\text{Ca}(\text{H}.\text{CO}_2)_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$ .

Die von Bredig und Blackadder erwähnte Analogie zwischen der Rolle des Rhodiums als eines Ameisensäure spaltenden anorganischen Ferments und der durch die Mikroorganismen des Kloakenschlamm bewirkten Zersetzung des Calciumformiat ist insofern nicht vollständig, als die genannten Forscher, wie auch Zelinsky (l. c.), Wieland (l. c.) und E. und Fr. Müller (l. c.) bei ihren Versuchen die Metalle der Platingruppe auf freie Ameisensäure einwirken ließen, die als starkes Bakteriengift für die biologische Spaltung nicht wohl in Frage kommen kann. Bei unseren Versuchen tritt dagegen die Ähnlichkeit der Wirkung des Palladiums als anorganisches Ferment mit den von Popoff und Hoppe-Seyler erhaltenen Befunden bei der Zersetzung des Calciumformiat durch die Lebenstätigkeit der im Kloakenschlamm enthaltenen Mikroorganismen viel deutlicher hervor.

<sup>22)</sup> Pflügers Arch. **10**, 113 [1875].

<sup>23)</sup> ebenda **12**, 1 [1876].

So ist der in Versuch A II beschriebene Zerfall des Natriumformiats in Natriumbicarbonat und Wasserstoff völlig analog dem oben erwähnten Versuch von Popoff. Auch die in den Versuchen BV und VI beschriebene Oxydation des Calciumformiats unter Bildung von Calciumcarbonat und Kohlendioxyd erinnert an den vorerwähnten Gärversuch von Hoppe-Seyler, nur mit dem Unterschiede, daß in unseren Versuchen infolge Anwesenheit von Sauerstoff sich Wasserstoff nicht entwickeln kann. Auch für diesen Vorgang finden sich Beispiele in der Abhandlung von Popoff, der fand, daß bei seinen Gärversuchen in Gegenwart von Luft Wasserstoff erst dann in größerer Menge frei wird, wenn der Luft-Sauerstoff verbraucht ist. Schließlich kann auch die Beobachtung, daß die spaltende Wirkung des Palladiums auf Natriumformiat und auch dessen Oxydation durch freies Alkali völlig aufgehoben bzw. sehr verlangsamt wird (s. Versuch A III und B III), verglichen werden mit den Versuchsergebnissen von Popoff, der feststellt, daß schon der Zusatz kleiner Mengen von Natronlauge die Gärung vollständig hemmt.

#### 244. K. Weissenberg: Die geometrischen Grundlagen der Stereochemie (I. Mitteilung).

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Metallforschung in Berlin-Dahlem.]

(Vorgetragen in der Sitzung am 15. Februar 1926; eingegangen am 11. Mai 1926.)

Die Stereochemie sucht die Zusammenhänge zwischen den physikalisch-chemischen Eigenschaften der Substanzen und der räumlichen Anordnung ihrer Atome zu erforschen. Die bisherigen stereochemischen Vorstellungen waren dabei vorwiegend auf das in Dampf und Lösung beobachtete physikalisch-chemische Verhalten aufgebaut; der Krystallzustand blieb fast unberücksichtigt. Nun hat uns aber gerade die Krystallforschung — und besonders röntgenographische Untersuchungen — ein äußerst zuverlässiges Bild der räumlichen Atom-Anordnung vermittelt. Es stand bei einer Reihe von Fällen im strikten Widerspruch zu dem in Dampf und Lösung vermuteten:

So ergab die Röntgen-Analyse der Methan-Derivate vom Typus<sup>1)</sup>  $C\alpha_4$  überraschenderweise, daß die Konfiguration eines regulären Tetraeders zwar in den kubischen Krystallen von  $CB_4$  realisiert ist, daß sich aber das Methan-C-Atom beispielsweise im Pentaerythrit-Krystall  $C(CH_2.OH)_4$  in der Spitze einer geraden vierseitigen Pyramide befindet, deren Basis-Ecken von den vier Substituenten ( $CH_2.OH$ ) belegt sind<sup>2)</sup>. Dieser Befund ist für die Art des genannten Widerspruches kennzeichnend, da nach van't Hoff die reguläre Tetraeder-Konfiguration für  $C\alpha_4$  wenigstens in Dampf und Lösung universelle Geltung haben sollte<sup>3)</sup>.

Je weiter die Krystallforschung fortschritt, desto umfangreicher wurde das gegensätzliche Material. Durch die dergestalt verschärfte Lage war man

<sup>1)</sup> In  $C\alpha_4$  bedeutet  $\alpha$  ein beliebiges Radikal.

<sup>2)</sup> H. Mark und K. Weissenberg, *Z. f. Phys.* **17**, 301 [1923]; vergl. auch M. L. Huggins und St. B. Hendrichs, *Am. Soc.* **48**, 164 [1926].

<sup>3)</sup> Arch. Neerl. **9**, 445 [1874] und: Die Lagerung der Atome im Raum, III. Aufl., Braunschweig, Verlag Vieweg, 1908.