

**288. Erich Müller und Herbert Hentschel:  
Die Zersetzung der Ameisensäure durch ultraviolettes Licht.  
(Vorläufige Mitteilung).**

(Eingegangen am 23. Juli 1926.)

In einer Reihe von Mitteilungen<sup>1)</sup>, die sich mit der katalytischen Zersetzung der Ameisensäure in wäßriger Lösung in Kohlensäure und Wasserstoff beschäftigen, konnte gezeigt werden, daß der Dispersitätsgrad der Platinmetalle ganz wesentlich für ihre katalytischen Wirkungen ist. Eine besonders kräftige Wirkung konnte dadurch erzielt werden, daß die Platinmetalle in Gestalt ihrer Verbindungen mit der Ameisensäure zusammengebracht wurden, weil hierbei die Metalle, durch letztere reduziert, vermutlich alle Dispersitätsgrade, vom atomaren beginnend, mehr oder weniger schnell durchlaufen müssen. Entsprechend der dadurch bedingten zeitlichen Aggregation sank auch die Zersetzungs-Geschwindigkeit der Ameisensäure mit der Zeit, und wenn durch ein Schutzkolloid, wie Gelatine, die Aggregations-Geschwindigkeit vermindert wurde, konnte auch die Abnahme der Katalyse, die Erlahmung, hintangehalten werden. Die Untersuchungen von Paal und Poethke<sup>2)</sup> weisen erneut auf den Einfluß des Dispersitätsgrades des Katalysators auf den Umfang der Katalyse hin.

Auch ihnen gelang, wie uns schon früher, die Zersetzung der Ameisensäure mit Palladium bei gewöhnlicher Temperatur. Sie erwähnen, daß E. und Fr. Müller bei ihren Versuchen einen mehr oder minder starken Zerfall in die beiden Gase beobachteten, der aber stets nach relativ kurzer Zeit, nach 2, 5 bzw. 30 Min., rasch abfiel. Tatsächlich war bei unseren Versuchen die maximale Anfangs-Geschwindigkeit 30—75 ccm/Min. bei gewöhnlicher Temperatur und Ameisensäure-Formiat-Gemischen, bei Paal und Poethke nur 11 ccm, nach 150 Min. bei uns noch 3 ccm, bei ihnen noch 1.7 ccm, allerdings bei  $\frac{1}{5}$  der von uns angewandten Palladium-Menge. Jedenfalls deutet der langsamere Abfall in der Reaktions-Geschwindigkeit von einem nicht so hohen Anfangswert bei Paal und Poethke darauf hin, daß der Dispersitätsgrad ihres Katalysators zu Beginn nicht so groß war wie bei uns, daß er sich aber länger erhielt, weil zufolge der besonderen Herstellungsart eine Koagulation der dispersen Teilchen verhindert oder erschwert wurde. Dieser Einfluß einer Aggregations-Verzögerung ist nach unseren Versuchen mit Osmium nur zu erwarten, wo ohne Gelatine die Zersetzungs-Geschwindigkeit der Ameisensäure in 200 Min. von 60 auf 6, mit Gelatine von 40 auf nur 30 ccm/Min. herunterging.

Die katalytische Wirkung der hochdispersen Metalle wurde von uns als eine mechanische aufgefaßt. Wenn die Ameisensäure unter dem Einfluß eines Katalysators zerfällt, so ist sie metastabil. Daß sie ohne einen solchen beständig ist, wurde darauf zurückgeführt, daß der notwendige stufenweise Zerfall über eine Zwischenverbindung führt, die als chemischer Polarisator wirkt. Die besondere Art der Elektronen-Bindung der Atome in letzterer kann in die beim Wasserstoff und bei der Kohlensäure vorhandene nur durch einen bestimmten Anstoß erfolgen. Diesen Anstoß sollten die katalytisch wirkenden Metalle herbeiführen, wenn ihre Teile klein genug sind, um in das

<sup>1)</sup> Z. El. Ch. **28**, 307 [1922], **29**, 395 [1923], **30**, 493 [1924].

<sup>2)</sup> C. Paal und W. Poethke, B. **59**, 1511 [1926].

Kraftfeld der Molekel des Zwischenkörpers einzudringen und somit die Elektronen auf neue Bahnen zu lenken.

Diese Auffassung legte den Gedanken nahe, zu versuchen, ob Lichtwellen befähigt sind, eine analoge Wirkung auszuüben.

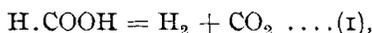
Tabelle 1.

Lösung: 20 ccm, enthaltend 101 g H.COOH/Liter.

Versuchsdauer in Minuten	Gas ccm	ccm/Min.	Zusammensetzung in %			% H <sub>2</sub> zur Reduktion verwendet.
			CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	
0—40	51.2	1.38	19.8	64.8	15.4	76.4
41—80	47.0	1.18	19.7	65.3	15.0	77.0
81—120	45.7	1.14	19.6	64.5	15.9	75.3
121—160	48.1	1.20	18.8	65.1	16.1	75.3
161—200	45.1	1.13	19.4	64.4	16.2	74.8
201—240	43.1	1.08	19.2	64.1	16.7	73.9
241—280	40.8	1.02	19.1	63.8	17.1	73.2
281—320	40.0	1.00	19.2	62.9	17.9	71.5
321—360	38.0	0.95	20.3	61.3	18.4	70.0
361—400	36.3	0.91	19.5	61.8	18.7	69.7

Wir setzten deshalb wäßrige Lösungen von Ameisensäure dem Einfluß ultravioletter Strahlen aus. Die Lösung wurde in einem mit Rückfluß-Kühler versehenen Quarz-Kolben zum gelinden Sieden erhitzt und die entwickelten Gase über Quecksilber aufgefangen. Die Bestrahlung erfolgte durch eine unmittelbar neben dem Kolben aufgestellte Quecksilber-Bogenlampe.

Wie die Versuchsdaten in Tabelle 1 lehren, bewirkt die Bestrahlung in der Tat eine andauernde Zersetzung der Ameisensäure mit beträchtlicher Geschwindigkeit. Indessen verläuft dieselbe nicht allein nach der Gleichung:



nach welcher die beiden Gase in gleichen Mengen entstehen müßten. Vielmehr fehlt ein gewisser Prozent-Gehalt an Wasserstoff, der zur Reduktion der Ameisensäure verwendet sein muß. Und weiter lehrt das Auftreten von Kohlenoxyd, daß gleichzeitig die Reaktion:



stattgefunden haben muß.

Formaldehyd und Methylalkohol konnten als etwaige Reduktionsprodukte der Ameisensäure nicht nachgewiesen werden. Dagegen bildete sich mit dauernder Bestrahlung mehr und mehr eine gelblichweiße, weiche, nichtkrystalline Masse, die auf der Flüssigkeit schwamm und deren Identifizierung bisher nicht gelang.

Ob die Zersetzung in der wäßrigen Lösung oder in dem über ihr befindlichen Dampf vor sich geht, soll noch untersucht werden.

Wenigstens zum Teil hat hiernach das ultraviolette Licht dieselbe Wirkung auf die Ameisensäure wie die Platinmetalle. Dieser Umstand scheint geeignet, die aufgestellte Hypothese über den Mechanismus des katalytischen Zerfalls nach Gleichung 2 zu stützen, wiewohl wegen der mit der Strahlung zugeführten Energie auch andere Deutungs-Möglichkeiten gegeben sind.