

wahrnimmt. Die Versuche zur Isolierung des Hormons sind bisher als vollkommen gescheitert zu bezeichnen, und der Eifer auf diesem Gebiet ist abgeflaut.

Viele Köpfe und Hände sind aber gerade jetzt am Werk, das oder vielleicht die Hormone der weiblichen Geschlechtsdrüse zu entdecken, und ständig werden neue Präparate nach den verschiedensten Verfahren hergestellt und angepriesen. Man findet das Hormon überall im Körper, da es ja natürlich auch im Blute kreist, und im komplizierten Mechanismus der weiblichen Geschlechtsorgane ist es bisher immer noch nicht geglückt, die Produktionsstätte sicher und genau anzugeben. Früher arbeitete man daher den Mutterkuchen, die Placenta, auf das Hormon hin auf, heute gibt man dem Saft reifer Follikeln den Vorzug, da er das am leichtesten zugängliche Ausgangsmaterial ist. Vielleicht erweist sich später einmal das Corpus luteum in einem bestimmten Stadium der Entwicklung als Produktionsstätte und würde dann viel mehr Hormon liefern können. Andererseits wird neuerdings behauptet<sup>22)</sup>, daß das Corpus luteum ein Antibrunsthormon erzeugt, während das Hormon, das man natürlicherweise zunächst in den weiblichen Geschlechtsorganen sucht, den Ovulationszyklus auslösen müßte. Ob es wirklich ein Brunst- und ein Gegenbrunsthormon gibt, wird sich allerdings noch erweisen müssen.

Die nächste Frage beim weiblichen Geschlechtshormon ist die, aus welchen Lösungsmitteln es frei von Ballaststoffen zu erhalten ist. Nachdem die ersten Untersucher vor 10–15 Jahren immer betont hatten, daß das Hormon nicht wasserlöslich sei, und auch heute noch verschiedene Forscher auf dem gleichen Standpunkt stehen<sup>23)</sup>, wurde von mehreren Seiten die Wasserlöslichkeit des Stoffes energisch behauptet<sup>24)</sup>. Wenn es wirklich gelungen ist, die Hormonlösungen zu dialysieren, so wäre die Wasserlöslichkeit natürlich erwiesen.

Wenn schon das Produktionsorgan und die Löslichkeit des Brunsthormons so unklar ist, so ist es nicht verwunderlich, daß die verschiedensten Wege zu seiner Isolierung eingeschlagen wurden. Die meisten Präparate sind in Alkohol oder Öl, teilweise auch in mehr oder weniger durch andere Lösungsmittel verunreinigtem Wasser gelöst im Handel oder in Anwendung. Sie erweisen sich im Tierversuch fast alle, darunter auch die, die ich selbst nach den verschiedensten Verfahren aus Follikelsaft von Rindern gewonnen habe, als wirksam. Auf die Forschungen von amerikanischer Seite hin benutzt man dabei als Testobjekt die kastrierte weiße Maus und stellt fest, wann bei ihr das Brunststadium einsetzt. Das ist einwandfrei durch den

<sup>22)</sup> A. Biedl, Vortrag in Bonn am 10. 6. 1927.

<sup>23)</sup> M. Hartmann u. H. Isler, Biochem. Ztschr. 175, 46 [1926] u. Klin. Wehschr. 5, 2152 [1926]; J. O. Ralls, C. N. Jordan u. E. A. Doisy, Journ. biol. Chemistry 69, 357 [1926].

<sup>24)</sup> B. Zondek, Klin. Wehschr. 5, 1218 [1926]; E. Laqueur, Naturwiss. 15, 419 [1927]; A. Biedl, s. oben.

mikroskopischen Befund des Scheidenabstriches zu erkennen. Beim Menschen ist es bisher noch nicht zuverlässig geglückt, z. B. die ausbleibende Menstruation durch eines der Präparate hervorzurufen. Nach privater Mitteilung eines amerikanischen Gelehrten ist es in einem Falle gelungen, durch monatelanges tägliches Einspritzen sehr großer Dosen eines von E. A. Doisy hergestellten Präparates die fehlende Menstruation auszulösen. Die bisher fehlenden sekundären Geschlechtsmerkmale erschienen, der gesamte geistige Stand des Mädchens hob sich, das Hormonpräparat beseitigte, kurz gesagt, den Infantilismus weitgehend. Allerdings müßten wir in der Aufarbeitung oder gar Synthese des Stoffes sehr viel weiter sein, wenn solche Behandlungen allgemein möglich werden sollten. Nach den heutigen Verfahren, deren genauere Beschreibung zu weit führen würde, ist nämlich so viel kostbares Ausgangsmaterial und langwierige chemische Arbeit dazu erforderlich, daß die Kosten nicht zu bezahlen wären.

E. Laqueur schätzte die Zahl von Rindern, die man zur Darstellung eines Grammes Hormon nach seinem Verfahren braucht, auf eine halbe Million. Solange man aber nicht wenigstens soviel Stoff in Händen hat, daß man chemisch damit arbeiten kann, ist an ein wirkliches Weiterkommen nicht zu denken. Zwar sind schon von zwei ganz verschiedenen Seiten<sup>25)</sup> während des Krieges und vor kurzem Analysen von wirksamen Ovarialhormonpräparaten veröffentlicht worden, auch stimmen sie untereinander sehr gut überein, aber sie bedürfen weiterer Bestätigung mit größerem Material. Wenn 82% Kohlenstoff und 11% Wasserstoff angegeben werden, so würde das auf einen cholesterinähnlichen Stoff hindeuten. Andererseits gibt E. Laqueur an, daß seine Präparate weder Cholesterin- noch Eiweißreaktionen geben. Überhaupt ist der Stoff in chemischer Beziehung nur negativ charakterisiert: er enthält weder Schwefel noch Stickstoff usw. Aber alle Forscher sind sich einig, daß er gegen Reduktion, Alkalien, Hitze und Druck sehr beständig, nur gegen Oxydation empfindlich sei. Es sieht also fast so aus, als ob es sich um einen überraschend einfachen Körper handeln müßte. Bis man klarer in dieser Frage sehen und den Stoff wird herstellen können, wird jedenfalls noch sehr viel Arbeit nötig sein.

Es wäre bedauerlich, wenn wir in Deutschland bei den Forschungen über so lebenswichtige Stoffe, wie die Hormone, allmählich ganz ins Hintertreffen geraten würden. Fast sieht es so aus, wenn man die moderne Literatur verfolgt. Um so begrüßenswerter ist es darum, daß der Verein Deutscher Chemiker von der Tagung in Essen aus an die Parlamente und Ministerien die bekannte Eingabe<sup>26)</sup> betreffend Förderung der Biochemie gerichtet hat. Hoffen wir, daß dieser Notschrei deutscher Wissenschaft nicht ungehört verhallt! [A. 97.]

<sup>25)</sup> E. Herrmann, Mon. Geburtsh. u. Gyn. 41, 1 [1915]; M. Hartmann u. H. Isler, Biochem. Ztschr. 175, 46 [1926].

<sup>26)</sup> Ztschr. angew. Chem. 40, 689 [1927].

## Die katalytische Herstellung von Formaldehyd.

Von Prof. Dr. BERNHARD NEUMANN und Dipl.-Ing. PEDRAG BILJCEVIC.

Institut für chem. Technologie der Techn. Hochschule Breslau.

(Eingeg. 5. August 1927.)

Eine erfolgreiche Herstellung von Formaldehyd aus Kohlenoxyd und Wasserstoff mit Hilfe katalytischer Substanzen würde sicherlich nicht nur wissenschaftliches Interesse beanspruchen, sondern könnte auch technisch von Bedeutung sein. Die bisherigen Versuche haben aber nur sehr widersprechende Ergebnisse

gezeigt, so daß sich ein abschließendes Urteil über die Möglichkeit einer solchen Darstellungsweise, die genügende Ausbeuten verbürgen würde, nicht geben läßt.

Bei einer näheren Betrachtung der Aufgabe, durch Synthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff Formaldehyd herzustellen, ergeben sich allerdings schon Bedenken,

ob die möglicherweise auftretenden Schwierigkeiten zu überwinden sein werden. Sind doch schon die Produkte, die bei der katalytischen Umsetzung von Kohlenoxyd und Wasserstoff, je nach der Natur des Katalysators und der sonstigen Bedingungen, auftreten, außerordentlich verschieden. Es können erhalten werden: 1. Methan, 2. Methylalkohol, 3. höhere Alkohole neben verschiedenen sonstigen Verbindungen wie Säuren, Ketonen, Aldehyden, Estern, 4. gasförmige und flüssige Kohlenwasserstoffe verschiedenster Art. Wahrscheinlich handelt es sich dabei um eine je nach dem Katalysator sich verändernde Konkurrenz von Teilreaktionen, die entweder nebeneinander verlaufen oder aufeinander folgen können.

Man kann vielleicht annehmen, daß sich in jedem Falle zuerst Formaldehyd durch Anlagerung bildet, der dann weiter durch katalytische Hydrierung, Dehydrierung, Oxydation oder Kondensation in eine unübersehbare Fülle von verschiedenen Verbindungen verwandelt werden kann. Als erstes faßbares Reaktionsprodukt tritt unter bestimmten Bedingungen Methylalkohol auf. Es ergibt sich also die Aufgabe, zu versuchen, einen Katalysator und die entsprechenden Bedingungen zu finden, damit die Reaktion nur bis zum Formaldehyd führt, und andere Neben- und Folgereaktionen ausgeschlossen werden. Von vornherein läßt sich aber über die Natur des Katalysators nichts voraussagen, da wir leider bis heute über die Wirkung eines Katalysators bei bestimmten chemischen Reaktionen kaum etwas im voraus bestimmen können. In homogenen Systemen leistet vielfach die Zwischenreaktionshypothese gute Dienste. Bei katalytischen Vorgängen in Gasen bei Gegenwart fester Kontaktsubstanzen spielen aber die Vorgänge an den Grenzflächen der verschiedenen Phasen, die spezifischen Eigenschaften der Oberfläche, Adsorptionsvorgänge, Diffusionsgeschwindigkeiten usw. vielfach eine so große Rolle, daß man fast allein auf Probieren angewiesen ist.

Die Versuche, aus Kohlenoxyd und Wasserstoff Formaldehyd herzustellen, sind, wie die Literatur<sup>1)</sup> zeigt, außerordentlich zahlreich.

Die eine Gruppe von Forschern versucht die Vereinigung der beiden Gase zu Formaldehyd mit Hilfe dunkler elektrischer Entladungen zu bewerkstelligen. Hierzu gehören die Versuche von Brodie<sup>2)</sup>, welcher im Endgase über 2% Formaldehyd erzielt haben will. Ebenso haben Losanitsch und Jovitschitsch<sup>3)</sup>, de Hemptinne<sup>4)</sup> und Löb<sup>5)</sup> bei ihren Versuchen Formaldehydbildung feststellen können. Nach Solvay<sup>6)</sup> soll es Slosse auf diese Weise gelungen sein, sogar einen Zucker herzustellen. Besonders eingehende Versuche, Formaldehyd synthetisch aus Kohlenoxyd und Wasserstoff mit Hilfe elektrischer Entladungen herzustellen, haben zuletzt v. Wartenberg, Muchlinski und Riedler<sup>7)</sup> angestellt, und zwar unter besonders umfangreicher Variation des Druckes von  $\frac{1}{2}$  bis 30 Atm., der Temperatur von 0–100°, der Spannung und der Frequenz. Es konnten aber auch nicht mehr als Spuren von Formaldehyd erhalten werden.

Kürzlich hat A. L. Marshall<sup>17)</sup> versucht, die synthetische Bildung von Formaldehyd aus Kohlenoxyd und Wasserstoff

<sup>1)</sup> Eine ausführliche Zusammenstellung der einschlägigen Literaturstellen findet sich in den „Gesammelten Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle“; herausgegeben von Fr. Fischer. 1925, Bd. 7, S. 51 u. f., daher genügen hier die kurzen Hinweise.

<sup>2)</sup> Brodie, Ann. Chim. **174**, 284 [1874].

<sup>3)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**, 136 [1897].

<sup>4)</sup> Bull. Acad. Roy. Belg., Classe Sciences, **34**, 269 [1897].

<sup>5)</sup> Ztschr. Elektrochem. **11**, 745 [1905].

<sup>6)</sup> Bull. Acad. Roy. Belg., Classe Sciences, **35**, 547 [1898].

<sup>7)</sup> Ztschr. angew. Chem. **37**, 458 [1924].

<sup>17)</sup> Journ. physical Chem. **30**, 1634 [1926].

durch photochemische Sensibilisierung mittels eines gekühlten Quecksilberbogens zu begünstigen. Der praktische Erfolg war äußerst gering.

Die größte Anzahl der Autoren dagegen versuchte die Vereinigung der beiden Gase durch Kontaktsubstanzen zu erreichen. Jahn<sup>8)</sup> benutzte Palladiumschwamm und erhielt Spuren von Formaldehyd. Auch Gautier<sup>9)</sup> erhielt mit trockenem Kohlenoxyd und Wasserstoff beim Durchleiten durch ein Porzellanrohr bei 400–900° nur Spuren von Formaldehyd; auch ein weiterer Versuch von Gautier<sup>10)</sup> mit einem mit Wasserdampf gesättigten Gasgemische bei Verwendung von Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Kontaktsubstanz bei 250–300° ergab nur Spuren von Formaldehyd. Dagegen konnten Bone und Smith<sup>11)</sup> weder mit trockenem Gasgemisch über Porzellanstücken bei 460–480° noch mit Wasserdampf gesättigten Gasen bei 1050° Formaldehyd erhalten. Dreyfuß<sup>12)</sup> ließ sich Platinmohr und Nickel-Bimsstein als Katalysator schützen. Lush<sup>13)</sup> verwandte als Katalysator fein verteiltes Nickel oder Kupfer mit einem Wasser anlagernden Stoff, z. B. Tonerde, bei 300–400° unter gleichzeitiger Sättigung mit Wasserdampf. Neben Formaldehyd entstand viel Methan. Er gibt an, daß die Ausbeute an Formaldehyd sich durch Druck verbessern lasse. Auch Heinemann<sup>14)</sup> will Formaldehyd erhalten haben aus Kohlenoxyd, Wasserstoff und Wasserdampf bei 240–250°, wenn als Katalysator fein verteiltes Kupfer oder Nickel, niedergeschlagen auf Porzellan, Asbest, Bimsstein, Holzkohle, verwendet wurde.

Einen ganz anderen Katalysator, nämlich auf dunkle Rotglut erhitztes Calciumhydrid, benutzten Reich und Serpek<sup>15)</sup>, wobei sie mehr als 16% Ausbeute an Formaldehyd erhalten zu haben angeben.

Einen anderen, von den früheren Vorschlägen ebenfalls ganz abweichenden Weg schlägt Church<sup>16)</sup> ein. Er leitet ein molekulares Gemisch von Kohlenoxyd, Salzsäure und Wasserstoff über ein auf 200–300° erhitztes Katalysatorgemisch aus Kupferchlorür, Kupfer, Eisen oder Nickel. Church behauptet, daß zwischen 200–300° die Umsetzung zu Formaldehyd „sensiblement totale“ verlaufe. Der Gedankengang des Autors dürfte wohl dahin zielen, daß sich zuerst als Zwischenprodukt Formylchlorid bilden soll, welches sich dann mit Wasserstoff zu Formaldehyd und Chlorwasserstoff umsetzen soll. Jaeger und Winkelmann<sup>17)</sup> haben später diesen Versuch wiederholt, dabei war aber nur so wenig Formaldehyd nachweisbar, daß mit Carbazolschwefelsäure nur eben eine Blaufärbung entstand.

Die eben genannten Autoren wiederholten auch die Versuche von Gautier, aus denen hervorzugehen schien, daß die Anwesenheit von Wasserdampf zum Gelingen der Reaktion notwendig sei. Sie variierten die Bedingungen in der verschiedensten Weise, und zwar auch hinsichtlich der Menge und der Strömungsgeschwindigkeit des Wasserdampfes, sie erhielten auch Formaldehydausbeuten bis zu 1,5%, konnten aber über diese Menge nicht hinauskommen. Die günstigste Temperatur lag bei etwa 450°; die Wirkung des Wasserdampfes scheint sich in der Weise zu vollziehen, daß durch ihn die zur Reduktion notwendige Hydratisierung des Kohlenoxyds eintritt. Jaeger und Winkelmann versuchten auch weiter noch die Reduktion dadurch zu befördern, daß sie sowohl den Wasserstoff wie das Kohlenoxyd im naszierenden Zustande anwandten, aber ohne Erfolg.

In noch anderer Weise versuchten Tropsch, Schellenberg und v. Philippovich<sup>18)</sup> die Reduktion des Kohlenoxyds zu beeinflussen, indem sie zunächst ein Gasgemisch aus 1 Vol. Kohlenoxyd und 3 Vol. Wasserstoff gleichzeitig mit Ammoniakgas über einen Nickel-Katalysator unter Versuchsbedingungen leiteten, bei denen Kohlenoxyd quantitativ zu Methan hätte reduziert werden müssen. Der dabei primär entstehende Formaldehyd sollte dabei durch Ammoniak

<sup>8)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**, 989 [1889].

<sup>9)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences **150**, 1567 [1910].

<sup>10)</sup> Ebenda **151**, 358 [1910].

<sup>11)</sup> Journ. chem. Soc., London, **83**, 1087 [1903].

<sup>12)</sup> Engl. Pat. 157 047 [1917]. <sup>13)</sup> Ebenda 180 016 [1921].

<sup>14)</sup> Ebenda 179 951 [1922].

<sup>15)</sup> Helv. chim. Acta **3**, 139 [1920].

<sup>16)</sup> Franz. Pat. 519 649 [1919].

<sup>17)</sup> Abh. Kohle **7**, 55 [1925]. <sup>18)</sup> Ebenda **7**, 63.

als Hexamethylentetramin abgefangen werden. In den Reaktionsprodukten wurde aber weder letzteres noch Formaldehyd gefunden. Eine weitere Versuchsreihe wurde mit einem alkalisierten Nickel-Katalysator ausgeführt. Da sich nämlich bei der Bildung von Synthol an alkalisierten Eisenkontakten unter Druck aus Kohlenoxyd und Wasserstoff zuerst wahrscheinlich Formaldehyd bildet, der dann durch das Alkali in Methylalkohol umgewandelt wird, so war nicht ausgeschlossen, daß in dieser Richtung vielleicht eine Formaldehydbildung zu erreichen gewesen wäre. In den Reaktionsprodukten ließen sich aber weder Formaldehyd noch Methylalkohol nachweisen.

Fischer und Jaeger<sup>19)</sup> haben weiter die Reduktion des Kohlenoxyds mit Wasserstoff im kalt-warmen Rohr an einer erhitzten Eisenspirale, und zwar unter Verwendung eines Hochdruckautoklaven, versucht. Sie erhielten dabei aber auch nur deutlich nachweisbare Spuren von Formaldehyd. Die Verwendung einer mit Alkali bestrichenen Spirale verschlechterte die Ausbeute an Formaldehyd.

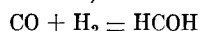
Nebenher soll noch darauf hingewiesen werden, daß auch mehrfach Versuche angestellt worden sind, Formaldehyd durch partielle Verbrennung von Methan herzustellen. Dabei sei besonders auf die Untersuchung von E. Berl und H. Fischer<sup>20)</sup> verwiesen. Die Ausbeuten waren aber sowohl bei der Verbrennung mit Luftsauerstoff wie mit Schwefeltrioxyd auch nur unbedeutend. v. Wartenberg, Muchlinski und Riedler<sup>21)</sup> haben die Oxydation von Methan auch mit Ozon zu erreichen versucht. Die günstigste Ausbeute unter den verschiedensten Bedingungen an Formaldehyd betrug 2%, bezogen auf Methan-Kohlenstoff, während Berl und Fischer mit Luft maximal 1,8%, mit Schwefeltrioxyd 0,5% erhalten hatten.

v. Wartenberg, Muchlinski und Riedler haben auch versucht, Formaldehyd durch Reduktion von Phosgen mit Wasserstoff zu gewinnen; auch hierbei war das Resultat unbefriedigend.

Die bisherigen Bemühungen, synthetisch aus Kohlenoxyd und Wasserstoff Formaldehyd in annehmbarer Ausbeute zu gewinnen, sind also durchweg fehlgeschlagen. Das ist Anlaß genug, zu untersuchen, was eigentlich theoretisch zu erwarten ist.

### Theoretisches.

Messungen über die Bildungswärme des Formaldehyds sind nicht sehr zahlreich. Während man bisher nach Delépine annahm, die Bildungswärme



sei ganz schwach endotherm ( $-0,7$  Kal.), haben neuere Messungen von v. Wartenberg<sup>22)</sup> erwiesen, daß sie recht erheblich endotherm ist, nämlich  $-22,1$  Kal. Das ändert natürlich auch stark die Aussichten auf eine aussichtsreiche Bildungsmöglichkeit aus den beiden Gasen. v. Wartenberg sagt selbst hierzu: „Es ist demnach schon ohne weiteres klar, daß rein thermisch erst bei Temperaturen Formaldehyd im Gleichgewicht zu erwarten ist, wo er längst instabil in andere Produkte zerfällt.“

Benutzt man diese neueste Zahl der Bildungswärme v. Wartenbergs zur Berechnung der Gleichgewichtskonstante  $K_p$  der Reaktion



nach der Nernstschen Näherungsformel:

$$\log K_p = -\frac{W'}{4,571 T} + \Delta n \cdot 1,75 \log T + \Sigma i'$$

so ergibt sich folgendes: Da bei der Reaktion ein Mol verschwindet, ist  $\Delta n = 1$ . Die „konventionellen“ chemischen Konstanten<sup>23)</sup>  $i'$  sind für  $\text{H}_2 = 1,6$  für  $\text{CO} = 3,5$ . Da die Konstante  $i'$  für  $\text{HCOH}$  nicht bekannt ist, so wurde der Wert 3 hierfür eingesetzt.

<sup>19)</sup> Abh. Kohle 7, 68.

<sup>20)</sup> Ztschr. angew. Chem. 36, 297 [1923].

<sup>21)</sup> Ebenda 37, 457 [1924]. <sup>22)</sup> Ebenda 37, 457 [1924].

<sup>23)</sup> Eucken, Grundr. phys. Chem. 1924, 297.

1) für  $T = 500^\circ (= 227^\circ \text{C})$

berechnet sich  $K_p$  wie folgt:

$$\begin{aligned} \log K_p &= -\frac{22100}{4,57 \cdot 500} + 1,75 \cdot \log 500 + 2,1 \\ &= 9,7 + 4,72 + 2,1 = 16,52 \\ K_p &= 3,3 \cdot 10^{16} \end{aligned}$$

2) für  $T = 2000^\circ (= 1727^\circ \text{C})$

$$\begin{aligned} \log K_p &= -\frac{22100}{4,57 \cdot 2000} + 1,75 \log 2000 + 2,1 \\ &= 2,42 + 5,78 + 2,1 = 10,30 \\ K_p &= 2 \cdot 10^{10} \end{aligned}$$

Hieraus ist ersichtlich, daß die Konstante

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2}}{p_{\text{HCOH}}}$$

nicht nur bei niederen, sondern auch noch bei sehr hohen Temperaturen einen außerordentlich großen Wert besitzt.

Rechnet man aus der Konstante  $K_p$  nach dem Massenwirkungsgesetz den Partialdruck des im Gleichgewicht sich befindenden Formaldehyds bei der betreffenden Temperatur aus, so findet man, daß er verschwindend klein ist.

Bezeichnet man in dem Ausdruck  $K_p = \frac{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{CO}}}{p_{\text{HCOH}}}$  den Bruchteil des Gesamtdruckes  $p$ , unter dem sich Formaldehyd im Gleichgewicht befindet, mit  $x$ , so ist:

$$x = \frac{p_{\text{HCOH}}}{p} \quad \text{und} \quad 1-x = \frac{p_{\text{H}_2} + p_{\text{CO}}}{p}$$

Bei Verwendung eines Gemisches aus gleichen Molen Wasserstoff und Kohlenoxyd ist:

$$p_{\text{H}_2} = p_{\text{CO}} = \frac{(1-x)p}{2}$$

Setzt man diese Werte in die Grundgleichung ein, so bekommt man:

$$K_p = \frac{(1-x)^2 \cdot p^2}{4 \cdot p \cdot x}$$

Das Glied  $(1-x)^2$  im Zähler kann man praktisch  $= 1$  setzen, da  $x$  hier nur eine sehr kleine Korrektur vorstellt; man bekommt dann:

$$K_p = \frac{p}{4 \cdot x}$$

oder

$$x = \frac{p}{4 K_p}$$

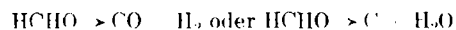
Setzt man in dem Ausdruck  $p = 1$ , d. h. man arbeitet unter Atmosphärendruck, so wird  $x$  unendlich klein. Das bedeutet, daß die gebildete Menge an Formaldehyd verschwindend gering ist.

Der letzte Ausdruck zeigt auch gleich, daß sich das Ergebnis nicht merklich ändert, wenn man den Gesamtdruck  $p$  viel höher wählen würde, da die Konstante  $K_p$  im Nenner einen so außerordentlich großen Wert besitzt. Die theoretischen Betrachtungen über die Bildungsmöglichkeit von Formaldehyd zeigen also, daß weder innerhalb der praktischen in Betracht kommenden Temperaturen, noch innerhalb praktisch anwendbarer Druckgebiete auch nur einigermaßen gute Ausbeuten zu erwarten sind, wenn die Gleichgewichtsverhältnisse sich auswirken.

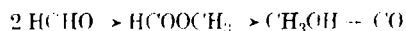
Hiernach bleibt nur noch eine schwache Hoffnung, nämlich, daß es vielleicht gelingen könnte, das Gleichgewicht zu stören, dadurch, daß man etwa die eine Komponente, nämlich den Formaldehyd, nach seiner Bildung sofort dem Gasgemisch zu entziehen versucht,

oder daß man den unter Umständen etwas trägen Zerfall des gebildeten Formaldehyds ausnützt, oder daß man das bei sehr hohen Temperaturen bestehende Gleichgewicht „einzufrieren“ versuchen würde. Einige solche Versuche sind aber auch schon ohne nennenswerten Erfolg gemacht worden.

Was den Zerfall des Formaldehyds betrifft, so kann er in folgender Weise vor sich gehen:



Hofmann und Schibstedt<sup>24)</sup> haben es aber wahrscheinlich gemacht, daß die Zersetzung eher in der Weise verläuft, daß sich aus 2 Mol Formaldehyd zunächst Methylformiat bildet, das dann weiter in Methylalkohol und Kohlenoxyd zerfällt:



Mannich und Geilmann<sup>25)</sup> und Dunlop<sup>26)</sup> ist es tatsächlich gelungen, bei der Zersetzung von Formaldehyd Methylformiat nachzuweisen. Daß die Zerfallserscheinungen je nach den Umständen aber noch viel komplizierter sein können, zeigen besonders deutlich die nachher noch näher besprochenen Untersuchungen von Tropsch und Roelen.

Was den Einfluß der verschiedenen Katalysatoren auf den Zerfall des Formaldehyds betrifft, so liegen hierüber schon allerhand Betrachtungen vor. Nach Sabatier und Senderens<sup>27)</sup> und Sabatier und Mailhe<sup>28)</sup> wirken fein verteiltes Nickel, Kobalt und Platinschwamm schon bei niedriger Temperatur, Kupfer erst oberhalb 300° zersetzend; Ähnliches beobachtete Orlov<sup>29)</sup>. Nach Sabatier und Mailhe zersetzt auch Eisenoxyd und Vanadiumpentoxyd den Formaldehyd recht kräftig, Kieselsäure dagegen verhielt sich indifferent. Bohne und Smith<sup>30)</sup> stellten fest, daß in glasiertem Porzellanrohr oberhalb 400° der Zerfall ziemlich rasch vor sich geht. Außerordentlich zahlreiche Versuche mit den verschiedensten Kontaksubstanzen haben Tropsch und Roelen<sup>31)</sup> angestellt; sie haben dabei auch genau die Art des Zerfalles in die verschiedenen Produkte studiert. Auf diese Arbeit sei besonders verwiesen. Im allgemeinen kann man schließen, daß fein verteilte Metalle schon bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen zersetzend einwirken; Metalloxyde werden bei 300–400° wirksam; an indifferenten glatten Flächen erfolgt jedoch selbst bei 400–600° nur ein sehr geringer Zerfall; die Temperatur allein hat bis zu 600° nur sehr geringen Einfluß auf den Zerfall. Über Quarz wurden bei 400° weniger als 0,5%, bei 600° erst 15,5% vom angewandten Formaldehyd zersetzt; auch gestoßenes Glas und Glaswolle verursachten bei 400° nur eine ganz geringe Zersetzung.

#### Eigene Versuche.

Trotz der vorher erläuterten ungünstigen Aussichten haben wir noch eine Anzahl Versuche angestellt, um vielleicht doch noch etwas bessere Ausbeuten zu erzielen. Leider waren unsere Versuche auch erfolglos, so daß sie nur kurz beschrieben zu werden brauchen.

Die Versuche wurden im allgemeinen so angestellt, daß das Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch bestimmter Zusammensetzung bei gewöhnlichem Druck durch ein 60 cm langes

Reaktionsrohr geleitet wurde, welches den betreffenden Katalysator enthielt und durch elektrische Widerstandsbeheizung auf die gewünschte Temperatur gebracht wurde. Die Reaktionsprodukte wurden aufgefangen und untersucht. Kohlenoxyd wurde aus Ameisensäure hergestellt, Wasserstoff wurde einer Stahlflasche entnommen, die Mischung der beiden Gase geschah in einem Gasometer, der Wasser als Sperrflüssigkeit enthielt. Die Gase wurden noch mit Pyrogallollösung gewaschen, bevor sie durch einen Strömungsmesser in das Reaktionsrohr eintraten. In den Fällen, wo mit feuchten Gasen gearbeitet wurde, war noch ein Rundkolben mit Wasser, der von einem Paraffinölbad erhitzt wurde, eingeschaltet. Die aus dem Reaktionsrohr austretenden Gase wurden in einer mit Eis gekühlten Waschflasche mit Wasser gewaschen, in das sie zur besseren Verteilung durch ein Schottisches Glasfilter eingeführt wurden; die unabsorbierten Gase wurden in einem Gasometer aufgefangen und untersucht. Die Prüfung des Waschflascheninhaltes auf Formaldehyd geschah qualitativ mit ammoniakalischer Silberlösung unter Zusatz eines Tropfens Natronlauge (Silberspiegel), oder mit Carbazol-Schwefelsäure (Blaufärbung). Die Silbermethode wurde aber bald aufgegeben, da sich zeigte, daß auch das mit Kohlenoxyd gesättigte Wasser die Silberlösung reduzierte, indem sich hierbei vielleicht doch spurenweise Formiat bildete. Die quantitative Bestimmung des Formaldehyds erfolgte durch Titration mit Jod nach Romijn<sup>32)</sup>.

#### Versuche mit Wasserdampf.

Da Jaeger und Winkelmann, einer Anregung Gautiers folgend, aus einem Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemische bei Zusatz von Wasserdampf in einem Quarzrohr Formaldehydausbeuten von etwa 1% erhalten hatten, und da die früher angegebene Erklärung für die Wirkung des Wasserdampfes, nämlich eine Erleichterung der Hydratisierung des Kohlenoxyds, nicht ganz unwahrscheinlich ist, haben wir auch noch eine Anzahl derartiger Versuche durchgeführt. Merkwürdigerweise sind diese Versuche mit Wasserdampf, welche ohne Katalysator bzw. mit ganz indifferenten Katalysatoren ausgeführt sind, die einzigen, die quantitativ feststellbare Ergebnisse geliefert haben. Hier sei zunächst die Jaeger-Winkelmannsche Tabelle mit ihren Ergebnissen mitgeteilt:

Nr.	Dauer Min.	Temp. °C	Fördermenge ccm/Min.			Gebildeter in mg	Formaldehyd % vom angew. CO
			CO	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O		
1	60	450	18		36,3	0,18	0,034
2	30	450	18		42	1,6	0,48
3	30	450	18		49,8	3,15	1,05
4	30	450	18		52	1,2	0,36
5	60	450	36		54	0,25	0,019
6	30	450	18		87	0,06	0,0018
7	30	550	18		54	0,09	0,04
8	30	550	18		79	0,09	0,035

Wie die Tabelle zeigt, gab die höchsten Ausbeuten mit rund 1% der Versuch 3; ein andermal (Versuch 4) wurden aber unter denselben Bedingungen nur 0,36% erhalten, während andererseits sowohl bei vermehrten Gasmengen wie bei erhöhtem Wasserdampfzusatz (Versuch 5 und 6) die Ausbeute auf Spuren heruntersank. Bestimmte Regelmäßigkeiten lassen sich also kaum erkennen.

Unsere eigenen Versuche wurden zunächst in einem undurchsichtigen Quarzgutrohr vorgenommen; dasselbe erwies sich aber als ungeeignet, da sowohl Wasserstoff wie Kohlenoxyd bei höheren Temperaturen durch die Rohrwandung hindurchgingen. Daraufhin wurde ein doppelseitig glasiertes Porzellanrohr verwendet. Trotz Variation der Gasmenge, des Wasserdampfzusatzes und der Temperatur war bei diesen Versuchen Formaldehyd, außer in Spuren, nicht zu erhalten.

<sup>32)</sup> Ztschr. analyt. Chem. 36, 18 [1897].

<sup>24)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 51, 1398 [1918].

<sup>25)</sup> Ebenda 49, 585 [1916].

<sup>26)</sup> Chem. Ztrbl. 1913, II, 237; ebenda 1914, II, 388.

<sup>27)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences 136, 922 [1903].

<sup>28)</sup> Ann. Chim. 20, 343 [1910].

<sup>29)</sup> Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 39, 855 [1907].

<sup>30)</sup> Journ. chem. Soc., London, 87, 910 [1905].

<sup>31)</sup> Abh. Kohle 7, 15 [1925].

### Versuche mit Wasserdampf und Silica-Gel.

Da, wie vorher angegeben, nach Tropsch und Roelen Quarz den Formaldehyd-Zerfall äußerst wenig begünstigt, so haben wir eine Reihe von Versuchen mit Silica-Gel (der Firma Henkel & Co.) angestellt. Ob das Silica-Gel nicht nur den Zerfall hintanhält, sondern vielleicht auch die Reaktion (durch Adsorption) begünstigt, muß dahingestellt bleiben; sicher aber ist, daß diese Versuche einen gewissen Erfolg zeitigten. Das Silica-Gel erwies sich zunächst ohne besondere Vorbehandlung als ungeeignet, da mit den Dämpfen Alkali abgegeben wurde. Auskochen mit Wasser nutzte nichts; daraufhin wurde das Gel bei 400° 24 Stunden lang mit Wasserdampf behandelt, bis die alkalische Reaktion im Kondensat verschwand. Mit dem so behandelten Gel wurden die in nachstehender Tabelle angegebenen Resultate erzielt.

Nr.	Dauer Min.	Temp. °C	Fördermenge ccm/Min.		Gebildeter in mg	Formaldehyd % vom angew. CO
			CO + H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O		
1	60	453	250	112,5	0,150	0,117
2	60	470	250	112,5	0,735	0,525
3	60	451	550	248	0,585	0,190
4	60	450	900	405	0,315	0,063
5	60	457	600	270	0,075	0,022

Die Mengen an gewonnenem Formaldehyd bewegen sich auch nur in der Größenordnung der Ergebnisse von Jaeger und Winkelmann; das Optimum liegt bei annähernd derselben Temperatur (470°). Weitere Variationen der Versuchsbedingungen verbessern die Ausbeuten auch nicht.

### Versuche mit Ceroxyd und Vanadiumpentoxyd.

Diese Oxyde wurden deshalb gewählt, weil bekannt ist, daß sie infolge des leichten Wechsels ihrer Wertigkeitsstufe bei verschiedenen Katalysen gute Dienste leisten. Auch in der Literatur wird Vanadiumpentoxyd von The Selden Company<sup>33)</sup> als besonders geeigneter Katalysator für die Formaldehydbildung empfohlen, während umgekehrt nach Angaben von Sabatier und Mailhe Vanadiumpentoxyd den Formaldehyd recht kräftig zersetzt. Unsere eigenen Versuche gaben mit den genannten Oxyden weder mit trockenen noch mit nassen Gasen eine merkbare Katalyse.

### Versuche mit Natronkalk.

Nach Merz und Tiribica<sup>34)</sup> erhält man beim Überleiten von Kohlenoxyd über Natron- bzw. Kalikalk bei Temperaturen von 190–230° Natrium- bzw. Kaliumformiat. Aus den Arbeiten von Fischer, Tropsch und Schellenberg<sup>35)</sup> über die Bildung und den Zerfall von Calciumformiat wissen wir, daß bei der Zersetzung des letzteren Methylalkohol und etwas Formaldehyd entsteht. Wahrscheinlich tritt zuerst Formaldehyd in größeren Mengen auf, der sich dann weiter zu Methylalkohol und Kohlenoxyd  $2\text{HCOH} = \text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}$  umsetzt. Die Versuche mit Natronkalk sollten also zeigen, ob beim Überleiten des Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisches sich nicht vielleicht merkbare Mengen des intermediär sich bildenden Formaldehyds erhalten lassen würden. Die Temperatur wurde zwischen 250 und 400°, die Versuchsdauer von 1–6 Stunden, die Strömungsgeschwin-

digkeit von 500–1000 ccm in der Stunde variiert, es wurden aber nur minimale Formaldehydmengen erhalten. Vermutlich ist die Zersetzung des Formiates in anderer Richtung vor sich gegangen, da es sich [vgl. Hofmann und Schumpelt<sup>36)</sup>] durch überschüssiges Ätznatron auch über Oxalat in Natriumcarbonat und Wasser umsetzen kann. Tatsächlich konnten wir nach dem Versuche Oxalsäure im Katalysator nachweisen.

### Versuche mit Salzsäure bzw. Chlor.

Church hatte behauptet, daß sich beim Überleiten von molaren Mengen von Kohlenoxyd, Wasserstoff und Salzsäure über ein Katalysatorgemisch aus Kupferchlorür, Kupfer, Eisen oder Nickel bei 200–300° eine fast quantitative Umsetzung von Formaldehyd erreichen lasse. Jaeger und Winkelmann konnten diese Angabe keineswegs bestätigen; immerhin war aber die Möglichkeit nicht ganz von der Hand zu weisen, daß der Gedanke, Methylchlorid als Zwischenprodukt zu erzeugen, welches sich dann in Formaldehyd und Salzsäure spalten würde, richtig sein könnte. Wir füllten also eine Nickeldrahtnetzrolle mit pulverigem Kupferchlorür und leiteten über diesen Katalysator ein Gemisch aus gleichen Mengen Kohlenoxyd und Wasserstoff, welches durch einen Kolben mit rauchender Schwefelsäure und eine Schwefelsäure-Waschflasche strich, bevor es in das Kontaktrohr trat. Der Erfolg war ganz unbefriedigend; im besten Falle wurden bei 270–300° nur 0,078% Formaldehyd von dem angewandten Kohlenoxyd erhalten.

Die Hoffnung, daß hier vielleicht das Kupferchlorür auf die Reaktionsfähigkeit des Kohlenoxyds fördernd einwirken würde, erfüllte sich also nicht.

### Versuche mit aktiver Kohle und Chlor.

Der leitende Gedanke bei diesen Versuchen war, daß das Chlor vielleicht unter Vermittlung der aktiven Kohle zur intermediären Bildung von Phosgen Anlaß geben könnte, durch dessen Reduktion Formaldehyd entstehen würde. v. Wartenberg war es ja gelungen, mehr als 3% Phosgen durch katalytische Reduktion mit Wasserstoff in Formaldehyd überzuführen. Unsere Versuche führten aber zu keinem Ergebnis, im Endgase trat viel Kohlendioxyd auf.

### Versuche mit Kupferchlorid.

Silica-Gel wurde mit konz. Kupferchloridlösung getränkt, getrocknet und bei 400° dem Gasmisch ausgesetzt. Aus dem Gase verschwand der Wasserstoff, das Chlorid wurde zu Metall reduziert, Formaldehydbildung trat nicht ein.

### Versuche mit Palladiumschwamm.

Ein Gasmisch aus gleichen Mengen Kohlenoxyd und Wasserstoff wurde bei 150–200° mit geringen Strömungsgeschwindigkeiten (5 ccm/Min.) über den Katalysator geleitet. Bei den Versuchen bei 150° konnte mit Carbazol-Schwefelsäure eine schwache Blaufärbung nachgewiesen werden, bei 200° fand keine Reduktion des Kohlenoxyds mehr statt. Der Gedanke, durch Mitwirkung des Palladiums vielleicht auf die Reaktionsfähigkeit des Wasserstoffs fördernd einzuwirken, erwies sich also als verfehlt.

### Versuche mit Mischkatalysatoren.

Es ist bekannt, daß vielfach metallische Katalysatoren durch Beimengung von Oxyden bedeutend „aktiviert“ werden; so wird z. B. Kohlenoxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Luftsauerstoff durch den

<sup>33)</sup> Österr. Pat. 100 450 [1920].

<sup>34)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 13, 23 [1880].

<sup>35)</sup> Abh. Kohle 6, 330.

<sup>36)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 40, 311 [1916].

Katalysator „Hopcalit“, ein Gemisch von Oxyden des Kupfers, Mangans, Kobalts und Silber, oxydiert. Es wurde deshalb eine Reihe von Versuchen angestellt, ob in dieser Weise mit solchen Mischkatalysatoren Formaldehydbildung zu erreichen sein würde.

Zunächst wurde ein Eisen-Palladium-Katalysator durch Tränken von Silica-Gel mit den Nitraten hergestellt. Nach dem Trocknen und Glühen wurde bei 300° die Masse mit Wasserstoff reduziert. Bei den Versuchen mit dem Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch wurde in den Reaktionsgasen die Bildung von Kohlensäure und geringen Mengen Methan beobachtet; Formaldehyd fand sich nicht. Ein Nickel-Eisen-Palladium-Katalysator, in der gleichen Weise auf Bimsstein aufgebracht, ergab ebenfalls keinen Formaldehyd, dagegen fanden sich neben 12 bzw. 27% Kohlensäure bedeutende Mengen (22 bzw. 37%) Methan bei 255 bzw. 310°. Die Neigung des Nickels, die Methanbildung zu fördern, tritt hier wieder deutlich zutage. Es wurden weiter noch Mischungen aus Eisen-Kobalt, Mangan-Kobalt, auch mit Kupfer, auf Magnesiascherben, Ton, Bimsstein niedergeschlagen, und auch Oxyde als Katalysatoren verwendet. Auch hierbei wurde kein Formaldehyd erhalten, sondern die Umsetzung geht damit in der Richtung der Bildung benzinartiger Kohlenwasserstoffe, die in letzter Zeit von Franz Fischer<sup>37)</sup> und seinen Mitarbeitern

<sup>37)</sup> Brennstoff-Chem. 1926/27.

zum Gegenstand besonderer Forschung gemacht worden sind. Wir haben auch noch eine Reihe anderer Versuche mit verschiedenen Metallen unter Zusatz von mancherlei Oxyden angestellt, jedoch ohne Erfolg; die Versuche sollen deshalb hier gar nicht erst angeführt werden.

#### Zusammenfassung.

Die theoretischen Betrachtungen haben erwiesen, daß in Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemengen Formaldehyd nur in Spuren im Gleichgewicht zu erhalten ist. Damit im Einklang stehen die Ergebnisse unserer Versuche und die anderer Autoren, durch die bewiesen wird, daß beim Experiment trotz aller Bemühungen nicht mehr als 1% Formaldehyd auszubringen ist. Die von einigen Autoren behaupteten hohen Ausbeuten beruhen also auf Irrtum. Auch alle Versuche, die darauf abzielten, durch Störung der Gleichgewichtsverhältnisse bessere Ergebnisse zu erzielen, sei es durch Wegfangen der Formaldehyd-Komponente im Status naszens aus dem Gasgleichgewicht, sei es durch „Einfrieren“ des Gleichgewichtes bei hoher Temperatur, oder durch Verlangsamung des Wiederzerfalls des gebildeten Formaldehyds, haben zu keiner Besserung geführt.

Die synthetische Herstellung des Formaldehyds aus Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemischen mit Hilfe von Katalysatoren muß damit wohl endgültig als aussichtslos aufgegeben werden. [A. 91.]

## Beschleunigung der Indigoreduktion durch Pyridin.

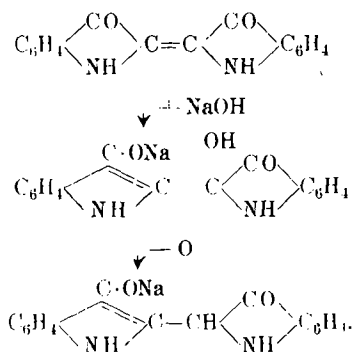
Von Prof. Dr. A. BINZ und Dr. G. PRANGE.

Chemisches Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule Berlin.

(24. Mitteilung über Indigoreduktion).<sup>1)</sup>

(Eingeg. 10. September 1927.)

Die Rolle des Alkali in der Indigoküpe faßte man früher so auf, als sei es lediglich ein Lösungsmittel für das durch Reduktion entstandene Indigweiß. Nach A. Binz ist der Vorgang ein anderer, indem das Alkali an Indigo addiert, und dem entstandenen Additionsprodukt Sauerstoff entzogen wird.



<sup>1)</sup> 23. Mitteilung s. Binz u. Lange, Ber. Dtsch. chem. Ges. 46, 1691 [1913]. — Wie aus dem Franz. Pat. 518 833 (Chem. Ztrbl. 1921 IV, 518, vgl. D.R.P. 393 781) hervorgeht, beginnt man in neuerer Zeit eine Verwendung des Pyridins beim Färben in Betracht zu ziehen, obzwar nach dem betreffenden Patent (Freiberger) nur zur Erleichterung des Benetzens von Geweben. Da ich indessen mit der Möglichkeit rechne, daß die Beschleunigung der Indigoreduktion durch Pyridin in neueren Patentanmeldungen eine Rolle spielt, so stelle ich fest, daß ich die merkwürdige Wirkung des Pyridins bei der Reduktion von Indigo einerseits mit Schwefelwasserstoff, andererseits mit Diformaldehyd-sulfoxylsäure bereits vor vielen Jahren gefunden und darüber am 3. Mai 1913 und am 2. Juli 1916 der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik Mitteilung gemacht habe. Äußere Gründe verzögerten die Veröffentlichung.  
A. Binz.

Das saure Indigweißnatrium kann man sich in der Keto- oder in der Enolformel vorstellen; mit mehr Alkali entsteht das schwerer lösliche Indigweißsalz.

Diese Auffassung<sup>2)</sup> vom Wesen der Verküpfung hat sich durch ein erneutes Studium der altbekannten Reaktion zwischen Indigcarmin (indigo-disulfosaures Natrium) und Schwefelwasserstoff bestärken lassen. Letzteres Agens wirkt auf Indigcarmin sehr träge ein. Man muß erwärmen<sup>3)</sup>, um indigweiß-disulfosaures Natrium zu bekommen; dagegen fanden wir, daß Schwefelwasserstoff sofort schon in der Kälte zu vollkommener Reduktion führt, wenn Spuren einer Base hinzugefügt werden. Da indigweiß-disulfosaures Natrium in Wasser löslich ist, also nicht wie Indigweiß die Anwesenheit von Alkali zur Löslichmachung erfordert, so spricht die Beschleunigung der Reduktion von Indigcarmin durch Basen für die oben mitgeteilte Theorie.

Durch diese Beobachtung wird auch die von Binz und Marx mitgeteilte<sup>4)</sup> Beschleunigung verständlich, welche die Reduktion von Indigcarmin durch Formaldehyd-sulfoxylat bei Gegenwart von Cyankalium erfährt. Offenbar liegt hier nichts anderes vor als der Einfluß des hydrolytisch abgespaltenen Alkalis.

<sup>2)</sup> Binz u. Walter, Chemische Ind. 26, 248 [1903]. — Eine Zusammenstellung der übrigen Arbeiten von Binz und Mitarbeitern s. im Ergänzungswerk zu Muspratts Chemie in dem Aufsatz „Küpenfärberei“. Vgl. ferner P. Friedländer, Ber. Dtsch. chem. Ges. 41, 1035 [1908] und D.R.P. 158 625, 219 732 [1903], B. A. S. F.

<sup>3)</sup> Schützenberger, Traité de matières colorantes I, 531 [1867].

<sup>4)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 43, 2350 [1910].