

in dünnen Schichten schwach blaue Substanz kondensiert und zu einem farblosen Gas vergast. Spuren von  $\text{NO}_2$  würden sich durch eine Braunfärbung des Gases bemerkbar gemacht haben.  $\text{NO}$  erstarrt stets doppelbrechend und zeigt kein besonderes Kristallisationsvermögen.

Schwefeldioxyd.  $\text{SO}_2$  wurde einer Bombe entnommen; es läßt sich durch fraktionierte Destillation im Vakuum völlig rein erhalten<sup>27)</sup>.  $\text{SO}_2$  erweist sich als doppelbrechend, bei seinen

<sup>27)</sup> A. Stock, F. Henning, E. Kuß, Ber. dtsch. chem. Ges. 54, 1124 [1921].

Kristallwachstumsformen fällt die Ähnlichkeit mit gefiederten Eiskristallen auf.

### Zusammenfassung.

Bei der optischen Untersuchung einiger in der Stockschen Vakuumapparatur rein dargestellter Gase im polarisierten Licht zwischen gekreuzten Nikols erwiesen sich  $\text{HCN}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{SO}_2$  als doppelbrechend,  $\text{SbH}_3$  als dimorph, wobei die kubische Modifikation die beständigere und leichter erhältliche darstellt. [A. 71.]

## Zur Kenntnis des Zersetzungsmechanismus von Methanol<sup>1)</sup>.

Von Dr. ERNST KUSS, Duisburger Kupferhütte.

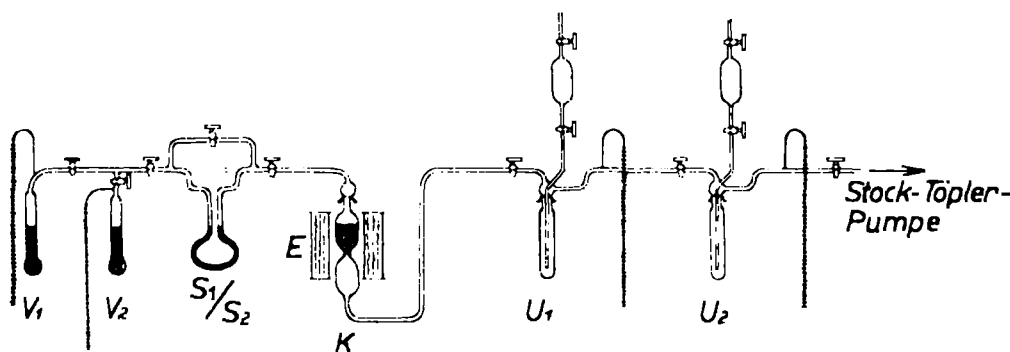
(Eingeg. 6. Juni 1936.)

Inhalt: Zweck der Untersuchung — Apparatives — Versuchsführung — Beobachtete Reaktionsprodukte — Reaktionsgleichungen, nach denen die Reaktionsprodukte gebildet sein können — Versuchsergebnisse und Diskussion des Zersetzungsmechanismus von Methanol an Quarz, Silber, Platin, Aluminium, Kupfer, Eisen, gebranntem Kalk, Preßkohle.

Für die technische Gewinnung von Formaldehyd aus synthetischem Methanol war es von Interesse, den Zersetzungsmechanismus von Methanol<sup>2)</sup> in Abhängigkeit von verschiedenen Materialien zu kennen, die als Kontaksubstanzen bzw. als Baumaterial für technische Anlagen in Frage kamen<sup>3)</sup>.

Die Untersuchung wurde in einer Stockschen Apparatur durchgeführt, die für diesen Zweck vereinfacht worden war (Abb.), und in der die Quecksilberventile durch Fett-

daß Dimethyläther<sup>4)</sup> als Zersetzungskomponente auftrat, die zu weiteren Zersetzungsprodukten führte, wurde dieser Mechanismus getrennt geklärt und aus dem Gesamtzersetzungsmechanismus des Methanols ausgeschaltet, indem über das gleiche Kontaktmaterial unter gleichen physikalischen Bedingungen nacheinander Methanol und Dimethyläther geleitet wurden. Im einzelnen wurde folgendermaßen verfahren:  $V_1$  und  $V_2$  wurden bei solchen Temperaturen (Kältebäder) gehalten, daß Methanol bzw.

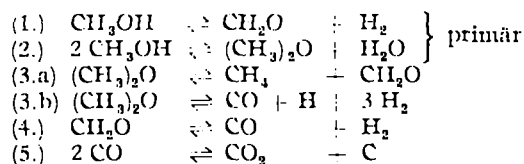


hähne ersetzt worden waren; sie bestand aus den Vorratsgefäßen  $V_1$  und  $V_2$ , den Strömungsmanometern  $S_1$  und  $S_2$ , dem Kontaktrohr  $K$  mit elektrischem Ofen  $E$ , den Kondensationsgefäßen  $U_1$  und  $U_2$  mit Manometern und einer automatisch arbeitenden Stock-Töpler-Pumpe zum Abpumpen der flüchtigen, bei Zimmertemperatur pumpbaren Reaktionsprodukte.

Bei  $S_1$  gemessene Methanoldampfmenngen wurden bei kleinen Drucken (etwa 20 mm) über verschiedene, auf höhere Temperatur erhitzte Materialien (in  $K$ ) geleitet und die dabei entstehenden Reaktionsprodukte quantitativ bestimmt. Als Zersetzungstemperatur wurde diejenige Temperatur gewählt, bei der gerade deutlich der Zersetzungsbeginn beobachtet werden konnte. Nachdem sich zeigte,

Dimethyläther mit etwa 20 mm Druck durch  $K$  strich, worin das als Kontakt dienende Material vorher im Vakuum bei höherer Temperatur entgast worden war. Die Methanol- bzw. Dimethyläthermengen wurden an  $S_1$  bzw.  $S_2$  laufend gemessen.  $U_1$  wurde auf  $-80^\circ$ ,  $U_2$  auf etwa  $-190^\circ$  (fl.  $\text{N}_2$ ) gekühlt; die durch die Gefäße hindurchgehenden Reaktionsprodukte wurden abgepumpt und analysiert. Die in  $U_1$  bzw.  $U_2$  kondensierten Produkte wurden in  $U_1$  vereinigt, fraktioniert zerlegt und der entstandene Dimethyläther bei  $-80^\circ$  abgepumpt. Der bei  $-80^\circ$  in  $U_1$  verbleibende Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen und analysiert.

An Reaktionsprodukten wurden gefunden<sup>5)</sup>:  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{C}$ . Der quantitative Befund ließ sich in befriedigender Weise durch folgende Reaktionsgleichungen wiedergeben:



und (6.) die Methangleichgewichte.

<sup>1)</sup> Die Versuche wurden 1924 im Forschungslaboratorium der I. G. Farbenindustrie Werk Oppau durchgeführt; der Direktion der I. G. Farbenindustrie Ludwigshafen a. Rh. danke ich für die Erlaubnis, die Ergebnisse dieser Arbeit hier veröffentlichen zu dürfen.

<sup>2)</sup> In der Literatur liegt eine Reihe von Arbeiten hierüber vor; es sei nur verwiesen auf: *Ipatiew*, Ber. dtsch. chem. Ges. 34, 596 [1901]; *Le Blanc* u. *Plaschke*, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 17, 55 ff. [1911]; *Orloff*, Formaldehyd, 1909, S. 183 ff.; *Sabatier* u. *Senderens*, Bull. Soc. chim. France [3] 33, 263 [1905]; *Wieland*, Ber. dtsch. chem. Ges. 45, 484 [1912].

<sup>3)</sup> Es handelt sich hier also um eine rein technische Untersuchung qualitativer Art. Die Arbeit erhebt daher keinen Anspruch darauf, wissenschaftlich abgeschlossen zu gelten.

<sup>4)</sup> Eine gesonderte Untersuchung von Formaldehyd erübrigt sich, da der Reaktionsverlauf auch ohne diese Untersuchung mit der erforderlichen Klarheit zu überschauen war.

<sup>5)</sup> Vgl. später, Versuche 1—8.

Im einzelnen ergab sich für die verschiedenen Materialien folgendes (die a-Versuche geben die Zersetzung von  $\text{CH}_3\text{OH}$ , die b-Versuche die von  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$  wieder.):

**Quarzglas** (in undurchsichtigen Stücken). Zersetzungsbeginn bei etwa  $650^\circ$ . Zersetzungsprodukte:

Versuch 1a.	Versuch 1b.
20 cm <sup>3</sup> $\text{CH}_2\text{O}$	15 cm <sup>3</sup> $\text{CH}_2\text{O}$
28 " $\text{H}_2$	18 " $\text{H}_2$
5 " $\text{CH}_4$	31 " $\text{CH}_4$
6,6 " $\text{CO}$	17 " $\text{CO}$ und $\text{CO}_2$ .
und 1,4 " $(\text{OH})_2\text{O} + \text{CO}_2$ .	

Der Kontakt war deutlich verrußt.

Zum  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ -Versuch: Der Befund an  $\text{CH}_2\text{O}$  und  $\text{CH}_4$  zeigt, daß (3a)<sup>8)</sup> vorliegt. Entsprechend der  $\text{CH}_4$ -Menge hätten sich auch 31 cm<sup>3</sup>  $\text{CH}_2\text{O}$  vorfinden müssen; gefunden sind aber nur 15 cm<sup>3</sup>; mithin müssen nach (4) etwa 16 cm<sup>3</sup> zersetzt worden sein. Die gefundenen  $\text{H}_2$ - und  $\text{CO}$ -Mengen, je etwa 18 cm<sup>3</sup>, zeigen, daß tatsächlich nur die Reaktion (4) nicht auch (3b) aufgetreten ist, sonst müßte das Verhältnis  $\text{H}_2:\text{CO}$  größer als 1 sein.

Zum  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Versuch: Das gefundene  $\text{CH}_4$  kann über 5 cm<sup>3</sup>  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$  nach (3a) entstanden sein, im ganzen sind dann nach (2) primär  $5 + 1$  (unzersetzt) = 6 cm<sup>3</sup>  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$  gebildet worden entsprechend 12 cm<sup>3</sup>  $\text{CH}_3\text{OH}$ .

Die gefundenen 6 cm<sup>3</sup>  $\text{CO}$  zeigen, daß 6 cm<sup>3</sup>  $\text{CH}_2\text{O}$  weiter nach (4) reagiert haben. Unzersetzt sind 20 cm<sup>3</sup>  $\text{CH}_2\text{O}$  gefunden worden; mithin müssen 26 cm<sup>3</sup>  $\text{CH}_2\text{O}$  gebildet worden sein. Der  $\text{CH}_4$ -Menge entsprechend sind 5 cm<sup>3</sup>  $\text{CH}_2\text{O}$  nach (3a) entstanden; 21 cm<sup>3</sup> können daher nur nach (1) gebildet worden sein. 21 cm<sup>3</sup>  $\text{CH}_3\text{OH}$  haben also nach (1), 12 cm<sup>3</sup> nach (2) reagiert.

Für das System Quarz- $\text{CH}_3\text{OH}$  ergibt sich hieraus: Quarz wirkt erst bei Temperaturen oberhalb  $600^\circ$  auf  $\text{CH}_3\text{OH}$  ein; er ist also verhältnismäßig indifferent  $\text{CH}_3\text{OH}$  gegenüber. Dieses Verhalten des Quarzes veranlaßt uns, bei allen weiteren Versuchen Quarz als Kontaktrohrmaterial zu verwenden.

#### Zersetzungsmechanismus:

- a)  $\text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2$ , stark beschleunigt<sup>9)</sup>;  
 b)  $2\text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons (\text{CH}_3)_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ , etwa halb so stark beschleunigt wie Reaktion 1;  
 c)  $\text{CH}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2$ , stark beschleunigt;  
 d)  $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{C}$ , mäßig beschleunigt.

**Silber** (in Form von Silberwolle; Analyse: Cu 0,0544 %, Pb Spuren, Fe 0,0085 %, Rest Ag). Zersetzungsbeginn  $400^\circ$ . Zersetzungsprodukte:

Versuch 2a.	Versuch 2b.
34 cm <sup>3</sup> $\text{CH}_2\text{O}$	22,6 cm <sup>3</sup> $\text{CH}_2\text{O}$
40 " $\text{H}_2$	6,6 " $\text{H}_2$
1,5 " $\text{CH}_4$	35 " $\text{CH}_4$
5 " $\text{CO}$	6,2 " $\text{CO}$ und $\text{CO}_2$ .
1,6 " $(\text{OH})_2\text{O}$ und $\text{CO}_2$ .	

Zum  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ -Versuch: Die 35 cm<sup>3</sup>  $\text{CH}_4$  können nur nach (3a) und nicht auch nach (6) entstanden sein, sonst hätte der beim Methanolversuch gefundene  $\text{H}_2$  zu größeren  $\text{CH}_4$ -Mengen als 1,5 cm<sup>3</sup> führen müssen. Ist also  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$  zugegen, so beschleunigt Silber (3a) sehr stark. (4) kann nur mäßig beschleunigt worden sein, da nur 6,6 cm<sup>3</sup>  $\text{H}_2$  und 6,2 cm<sup>3</sup>  $\text{CO}$  gebildet worden sind.

Zum  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Versuch: Die 34 cm<sup>3</sup>  $\text{CH}_2\text{O}$  müssen ausschließlich auf (1) zurückgeführt werden. Wollte man

<sup>8)</sup> Die Vol. sind auf 0° 760 mm reduziert.

<sup>7)</sup> Die  $\text{CO}_2$ -Mengen bewegten sich bei fast allen Analysen zwischen 1 und 3 cm<sup>3</sup>; auf die zahlenmäßige Angabe wird daher hier und später verzichtet.

<sup>8)</sup> Diese und die späteren anderen Zahlen beziehen sich auf die früher angeführten Reaktionsgleichungen.

<sup>9)</sup> Zahlenmäßige Angaben können naturgemäß nicht gemacht werden. Als Maß für die stärkere Beschleunigung werden die gebildeten Mengen der Reaktionsprodukte angesehen.

auch (3a) über (2) annehmen, so müßten nach dem  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ -Versuch größere Mengen  $\text{CH}_4$  gefunden werden. (2) und (3a) sind also nur sehr schwach beschleunigt worden. In Übereinstimmung mit dem  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ -Versuch ist die Beschleunigung von (4) mäßig.

Für das System Silber-Methanol ergibt sich also folgender Zersetzungsmechanismus:

- a)  $\text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2$ , praktisch allein und sehr stark beschleunigt;  
 b)  $2\text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons (\text{CH}_3)_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ , sehr schwach beschleunigt;  
 c)  $(\text{CH}_3)_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{CH}_2\text{O}$ , sehr stark beschleunigt, aber da sekundär, über (2) nur möglich, kaum zugegen;  
 d)  $\text{CH}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2$ , mäßig beschleunigt;  
 e)  $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{C}$ , schwach beschleunigt.

Die Forderung an einen guten Katalysator, primär praktisch nur in der Richtung eines und zwar des gewünschten Gleichgewichtes zu arbeiten, erfüllt der Silberkontakt also in hohem Maße.

**Platin** (in Form eines feinmaschigen Drahtnetzes). Zersetzungsbeginn etwa bei  $500^\circ$ . Zersetzungsprodukte:

Versuch 3a.	Versuch 3b.
8,7 cm <sup>3</sup> $\text{CH}_2\text{O}$	10,5 cm <sup>3</sup> $\text{CH}_2\text{O}$
28,4 " $\text{H}_2$	12,1 " $\text{H}_2$
2,7 " $\text{CH}_4$	20,7 " $\text{CH}_4$
11,5 " $\text{CO}$ und $\text{CO}_2$ .	9,4 " $\text{CO}$ .

Zum  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ -Versuch: Das Auftreten von  $\text{CH}_2\text{O}$  zeigt, daß Platin in Richtung (3a) katalysiert. Will man die  $\text{CH}_4$ -Menge nur aus (3a) erklären, so muß man die  $\text{H}_2$ - und  $\text{CO}$ -Mengen auf (4) zurückführen. Der Überschuß an  $\text{H}_2$  läßt diese Erklärung nicht zu. Es muß also auch (3b) aufgetreten sein, wonach auf 1 Vol.  $\text{CO}$  3 Vol.  $\text{H}_2$  entstehen. Ein Teil des  $\text{CH}_4$  ist wahrscheinlich auch über (6) gebildet worden. Daß über (6) aber nur kleine Mengen  $\text{CH}_4$  zu erklären sind, zeigt der Methanolversuch, bei dem trotz der vorhandenen großen  $\text{H}_2$ - und  $\text{CO}$ -Mengen nur 2,7 cm<sup>3</sup>  $\text{CH}_4$  gefunden werden. Es ergibt sich also, daß ein erheblicher Teil des zunächst gebildeten  $\text{CH}_2\text{O}$  nach (4) mit erheblicher Beschleunigung zersetzt wird.

Zum  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Versuch: Die Gegenwart von  $\text{CH}_2\text{O}$  und die gleichzeitige Abwesenheit von  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$  zeigt, daß im wesentlichen (1) beschleunigt wird. Wäre  $\text{H}_2$  nur nach (1) und (4) entstanden, so müßte selbst unter Berücksichtigung von (5) das Verhältnis von  $\text{H}_2:\text{CO}$  annähernd wie 2:1 sein. Der Überschuß an  $\text{H}_2$  weist daher auf (3b) über (2) hin. Die großen  $\text{CO}$ - und  $\text{H}_2$ -Mengen im Verhältnis zu dem vorhandenen  $\text{CH}_2\text{O}$  lassen eine erhebliche Beschleunigung von (4) deutlich erkennen.

Zersetzungsmechanismus für das System Platin- $\text{CH}_3\text{OH}$ :

- a)  $\text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2$ , stark beschleunigt;  
 b)  $2\text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons (\text{CH}_3)_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ , beschleunigt;  
 c)  $(\text{CH}_3)_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{CH}_2\text{O}$ , stark beschleunigt, da aber sekundär über (2), schwach zugegen;  
 d)  $(\text{CH}_3)_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{C} + 3\text{H}_2$ , schwach beschleunigt;  
 e)  $\text{CH}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2$ , stark beschleunigt;  
 f) die Methangleichgewichte, schwach beschleunigt.

Platin unterscheidet sich vom Silber also im wesentlichen dadurch, daß auch die Formaldehydzersetzung nach (4) sehr erheblich beschleunigt wird. Platin ist daher weder als Kontakt- noch als Baumaterial beim Formaldehydprozeß brauchbar.

**Aluminium.** Bei der Verwendung von Aluminium ist zu berücksichtigen, daß es stets oberflächlich oxydiert ist, und daher neben der Wirkung des Aluminiums auch die des Aluminiumoxyds vorhanden sein wird. Wir benutzten

Aluminiumgrieß, der oberflächlich oxydiert war. Zersetzungsbeginn schon unterhalb 300°. Zersetzungsprodukte:

Versuch 4a.	Versuch 4b.
— cm <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> O	— cm <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> O
54,4 " H <sub>2</sub>	33 " H <sub>2</sub>
1,0 " CH <sub>4</sub>	9 " CH <sub>4</sub>
25 " CO	17 " CO
133 " (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O und CO <sub>2</sub> .	und CO <sub>2</sub> .

Zum (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O-Versuch: Die Bildung der 9 cm<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> kann nach (3a) und (6) erfolgt sein. Da CH<sub>2</sub>O nicht nachweisbar ist, so muß das intermediär gebildete CH<sub>2</sub>O sofort nach (4) weiter in CO und H<sub>2</sub> zerfallen sein. 33 — 9 = 24 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>, bzw. 17 — 9 = 8 cm<sup>3</sup> CO sind daher nicht nach (3a) gebildet worden. Das Verhältnis dieser Restmengen H<sub>2</sub> und CO wie 3:1 zeigt, daß (3b) ebenfalls zugehen und erheblich beschleunigt worden ist.

Zum CH<sub>3</sub>OH-Versuch: Wendet man die beim (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O-Versuch benutzte Überschlagsrechnung auf die gefundenen H<sub>2</sub>- und CH<sub>4</sub>-Mengen an, so liegt das Verhältnis H<sub>2</sub>:CO zwischen 3:1 und 2:1. Die gefundenen H<sub>2</sub>- und CO-Mengen können daher auf (3b) und (4) zurückgeführt werden. Die Bildung von CH<sub>2</sub>O über (1) ist zum mindesten ungewiß. Ganz ungewöhnlich groß ist die Beschleunigung von (2). Etwa 70% des angewandten CH<sub>3</sub>OH wurden in (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O übergeführt.

Das System Aluminium—CH<sub>3</sub>OH führt also zu einem ganz anderen Reaktionsbild als die Systeme Ag-, Pt-CH<sub>3</sub>OH:

- a) 2CH<sub>3</sub>OH ⇌ (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O + H<sub>2</sub>O, praktisch allein und sehr stark beschleunigt;  
b) (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O ⇌ CH<sub>4</sub> + CH<sub>2</sub>O, schwach beschleunigt;  
c) (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O ⇌ CO + C + 3H<sub>2</sub>, stark beschleunigt;  
d) CH<sub>2</sub>O ⇌ H<sub>2</sub> + CO, mäßig beschleunigt.

Zur Gewinnung von CH<sub>2</sub>O war also Aluminium völlig unbrauchbar; wohl aber muß es hiernach ein guter Katalysator für die Darstellung von (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O aus CH<sub>3</sub>OH sein. Auch für die Synthese von (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O aus CO und H<sub>2</sub> könnte sich Aluminium ebenfalls mit Erfolg verwenden lassen.

**Kupfer** (in Form von Kupferspänen, technisches Produkt). Zersetzungsbeginn etwa 450°. Zersetzungsprodukte:

Versuch 5a.	Versuch 5b.
33,3 cm <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> O	17,5 cm <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> O
39,3 " H <sub>2</sub>	21 " H <sub>2</sub>
2,8 " CO	17 " CO
11,7 " CH <sub>4</sub> und CO <sub>2</sub> .	46 " CH <sub>4</sub> und CO <sub>2</sub> .

Zum (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O-Versuch: Aus der CH<sub>4</sub>-Bildung ergibt sich, daß (3a) sehr stark beschleunigt wird. Starke Beschleunigung zeigt auch (4).

Zum CH<sub>3</sub>OH-Versuch: Bevorzugt wird (1) beschleunigt; auch (2) zeigt erhebliche Beschleunigung. Die Geschwindigkeiten beider Reaktionen unterscheiden sich indes merklich; (2) wird etwa nur 1/3 der Geschwindigkeit von (1) erhalten. Auffallend klein ist die Beschleunigung nach (4). Augenscheinlich wirkt sich Methanoldampf im Überschuß günstig aus.

Für das System Kupfer—CH<sub>3</sub>OH ergibt sich hieraus:

- a) CH<sub>3</sub>OH ⇌ CH<sub>2</sub>O + H<sub>2</sub>, sehr stark beschleunigt;  
b) 2CH<sub>3</sub>OH ⇌ (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O + H<sub>2</sub>O, stark beschleunigt;  
c) (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O ⇌ CH<sub>4</sub> + CH<sub>2</sub>O, stark beschleunigt;  
d) CH<sub>2</sub>O ⇌ CO + H<sub>2</sub>, mäßig beschleunigt;  
e) 2CO ⇌ CO<sub>2</sub> + C, mäßig beschleunigt.

Das angewandte Kupfer unterscheidet sich also wesentlich von dem benutzten Silber dadurch, daß es primär nicht selektiv nach (1) beschleunigt; hiernach empfiehlt es sich, alle Teile, in denen die Formaldehydbildung vor sich geht, und auch diejenigen, mit denen das Reaktionsgemisch beim Formaldehydprozeß bei Temperaturen oberhalb 400° in Berührung

kommt, möglichst nicht aus Kupfer ausführen zu lassen. Sonst aber läßt sich Kupfer als Baumaterial bei Formaldehydanlagen gut verwenden.

**Eisen** (Schmiedeeisenspäne). Zersetzungsbeginn bei etwa 550°. Zersetzungsprodukte:

Versuch 6a.	Versuch 6b.
28 cm <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> O	16,4 cm <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> O
39,8 " H <sub>2</sub>	14,0 " H <sub>2</sub>
3,3 " CO	13,2 " CO
3,9 " CH <sub>4</sub>	30,2 " CH <sub>4</sub> und CO <sub>2</sub> .
1,8 " (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O und CO <sub>2</sub> .	

Für das System Fe—CH<sub>3</sub>OH ergibt sich also<sup>10)</sup>:

- a) CH<sub>3</sub>OH ⇌ CH<sub>2</sub>O + H<sub>2</sub>, sehr stark beschleunigt;  
b) 2CH<sub>3</sub>OH ⇌ (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O + H<sub>2</sub>O, schwach beschleunigt;  
c) (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O ⇌ CH<sub>4</sub> + CH<sub>2</sub>O, stark beschleunigt, da aber (2) nur schwach katalysiert wird, kann dieses Gleichgewicht nur wenig in Erscheinung treten;  
d) (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O ⇌ CO + C + 3H<sub>2</sub>, mäßig beschleunigt;  
e) CH<sub>2</sub>O ⇌ CO + H<sub>2</sub>, mäßig beschleunigt.

Eisen ist also an sich ein guter Katalysator für die Formaldehydbildung. Tatsächlich gab Eisen kurze Zeit sehr gute Formaldehydausbeuten; dann aber sanken sie außerordentlich schnell ab. Die Erklärung für dieses Verhalten ergab sich aus dem Aussehen des Katalysators nach seiner Benutzung; er war vollkommen verrostet. Gleichzeitig traten mit Wirkungsabnahme größere Mengen Kohlensäure auf. Die Gleichgewichte (3) und (5) werden also durch Eisen sehr stark beschleunigt, so daß der abgeschiedene Kohlenstoff schließlich das Eisen vollkommen bedeckt und dieses allmählich als Formaldehydkatalysator ausschaltet. Daß die Formaldehydbildung nicht vollständig zurückgeht, ist darauf zurückzuführen, daß auch Ruß bei der Formaldehydbildung katalytisch wirkt.

Die außerordentlich starke Beschleunigung der Nebenreaktionen machte also ein primär sehr gut wirkendes Kontaktmaterial für den Prozeß unbrauchbar. Für die Verarbeitung von eisencarbonylhaltigem Methanol folgt hieraus, daß die vollständige Entfernung von Eisencarbonyl wesentlich ist, wenn ein solches Material für den Formaldehydprozeß Verwendung finden soll. Aus den gleichen Gründen ist Eisen als Baumaterial für eine Formaldehydanlage nicht zu verwenden.

**Gebrannter Kalk.** Zersetzungsbeginn etwa bei 450°. Zersetzungsprodukte:

Versuch 7a.	Versuch 7b.
1,5 cm <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> O	1,5 cm <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> O
72 " H <sub>2</sub>	32 " H <sub>2</sub>
— " CH <sub>4</sub>	8 " CH <sub>4</sub>
— " CO	6 " CO
— " (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O und CO <sub>2</sub> .	und CO <sub>2</sub> .

Ergebnis für das System CaO—CH<sub>3</sub>OH:

- a) CH<sub>3</sub>OH ⇌ CH<sub>2</sub>O + H<sub>2</sub>, stark beschleunigt;  
b) CH<sub>2</sub>O ⇌ CO + H<sub>2</sub>, sehr stark beschleunigt (fast alles nach (1) gebildete CH<sub>2</sub>O wurde sofort nach (4) aufgespalten);  
c) (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O ⇌ CO + C + 3H<sub>2</sub>, sehr stark beschleunigt;  
d) 2CO ⇌ CO<sub>2</sub> + C, stark beschleunigt.

Im Gegensatz zu Aluminium bzw. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zeigt CaO keine wasserabspaltenden Eigenschaften. (2) wird nicht beobachtet. (3b) und (4) werden wie beim Aluminium auch vom Kalk stark beschleunigt.

Diese Oxyde unterscheiden sich hierdurch wesentlich von den untersuchten Metallen; selbst beim Platin werden so große Beschleunigungen von (4) nicht beobachtet, und (3b) ist praktisch überhaupt nicht erkennbar.

<sup>10)</sup> Die Auswertung der analytischen Ergebnisse erfolgte den früheren Beispielen entsprechend. Hier und bei den weiteren Versuchen wird deshalb darauf verzichtet.

**Preßkohle** (aus der Preß- und Graphitkohlenfabrik Ludwigshafen). Zersetzungsbeginn bei etwa 450°. Zersetzungsprodukte:

Versuch 8a.	Versuch 8b.
4 cm <sup>3</sup> CH <sub>2</sub> O	4 cm <sup>3</sup> CH <sub>2</sub> O
9,4 " H <sub>2</sub>	9,4 " H <sub>2</sub>
8 " CH <sub>4</sub>	15,4 " CH <sub>4</sub>
24,9 " CO und CO <sub>2</sub>	7,6 " CO und CO <sub>2</sub>

Ergebnisse für das System Preßkohle—CH<sub>3</sub>OH:

- a) CH<sub>3</sub>OH  $\rightleftharpoons$  CH<sub>2</sub>O + H<sub>2</sub>, stark beschleunigt;  
 b) 2CH<sub>3</sub>OH  $\rightleftharpoons$  (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O + H<sub>2</sub>O, stark beschleunigt;  
 c) (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O  $\rightleftharpoons$  CH<sub>4</sub> + CH<sub>2</sub>O, stark beschleunigt; die Reaktionsgeschwindigkeit in bezug auf dieses Gleichgewicht muß sehr groß sein, da beim Methanolversuch kein (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O, aber erhebliche Mengen CH<sub>4</sub> gefunden wurden; alles nach (2) gebildete (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O war also sofort weiter nach (3a) aufgespalten worden;  
 d) (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O  $\rightleftharpoons$  CO + C + 3H<sub>2</sub>, stark beschleunigt;  
 e) CH<sub>2</sub>O  $\rightleftharpoons$  CO + H<sub>2</sub>, stark beschleunigt; die Reaktionsgeschwindigkeit auch dieses Gleichgewichts mußte sehr erheblich gewesen sein, da fast das ganze über (1) gebildete CH<sub>2</sub>O nach (4) weiter zersetzt worden war;  
 f) 2CO  $\rightleftharpoons$  CO<sub>2</sub> + C, stark beschleunigt.

Kohle, besonders Preßkohle, ist also ein für den Formaldehydprozeß besonders ungünstiges Material. Nimmt man an, daß reiner Kohlenstoff in ähnlichem Sinne wirkt, so ergibt sich, daß jede Kohlenstoffabscheidung im und am Kontakt vermieden werden muß. Ist also einmal durch ungünstige Temperaturverhältnisse z. B. Kohlenstoff im Kontakt abgeschieden, so wird ein allmählicher Ausbeuterückgang an Formaldehyd die Folge sein.

### Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß die Zersetzung des Methanols an den untersuchten 8 verschiedenen Materialien sich auf 6 Reaktionsgleichungen zurückführen läßt. Besonders charakteristisch ist das Verhalten der Silberwolfe und des Aluminiums. Beide Materialien beschleunigen bevorzugt nur eine, aber je Stoff verschiedene Reaktion (Reaktionslenkung): Silber wirkt praktisch nur in der Richtung der Formaldehydbildung, Aluminium in Richtung der Dimethylätherbildung. Überraschend ist das Ergebnis beim Eisen. Es wirkt zunächst als guter Formaldehydbildner. Erst in dem Maße, wie durch Sekundärreaktionen Kohlenstoff gebildet wird, geht die Methanolzersetzung der Kohlewirkung entsprechend nach mehrfacher Richtung.

[A. 76.]

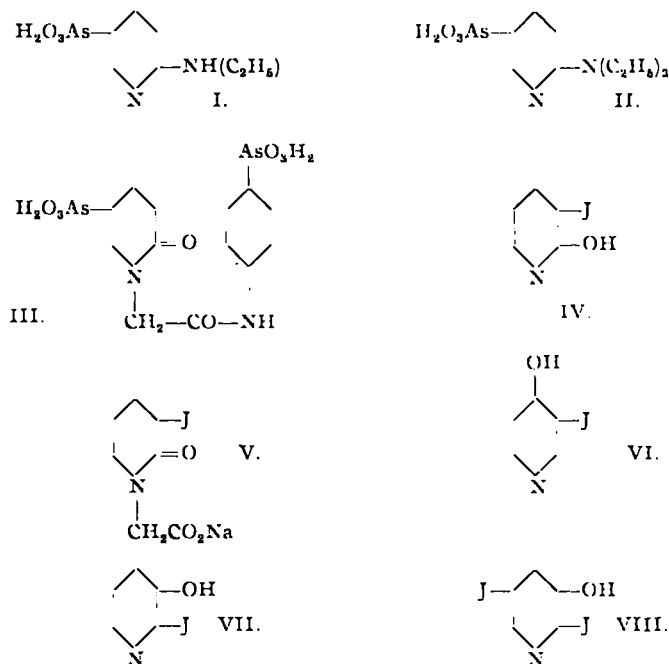
## Über Arsen- und Jodverbindungen der Pyridinreihe.

Von Prof. Dr. A. BINZ und Dr. H. MAIER-BODE.

(Eingeg. 28. April 1935)

Chemisches Institut der Landwirtschaftlichen Abteilung der Universität Berlin<sup>1)</sup>.

Als Nachtrag zu „Biochemie und medizinische Bedeutung neuerer Pyridinderivate“<sup>2)</sup> folgt hier die Mitteilung der Verfahren zur Darstellung folgender dort nur kurz genannter Verbindungen:



Diese Verbindungen sind ferner aus folgenden Gründen erwähnenswert:

2-Monoäthylamino-pyridin-5-arsinsäure (I) und 2-Diäthylamino-pyridin-5-arsinsäure (II) wur-

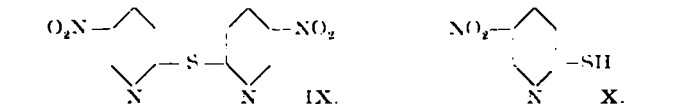
<sup>1)</sup> 22. Mitteilung zur Kenntnis des Pyridins von Binz u. Röh. 21. Mitt. s. Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 1534 [1936].

<sup>2)</sup> A. Binz, 19. Mitt. s. diese Ztschr. **48**, 425 [1935]. Berichtigung zu dieser Arbeit: In Anm. 13 auf S. 426 muß es heißen 2-Jod-3-oxy-pyridin statt der dort stehenden, durch einen Schreibfehler entstandenen unrichtigen Bezeichnung.

den durch Umsetzung von 2-Chlor-pyridin-5-arsinsäure mit Mono- und Dimethylamin dargestellt; dies ist zur Beurteilung der präparativ wichtigen Austauschfähigkeit des 2-ständigen Chlors am Pyridinkern von Interesse<sup>3)</sup>.

Die (2-Pyridon-5-arsinsäure)-N-acetarsanilsäure (III) wird durch Umsetzung von 2-Pyridon-

<sup>3)</sup> Die Austauschfähigkeit wird durch andere negative Substituenten erhöht (vgl. Maier-Bode u. Altpeter, Das Pyridin und seine Derivate in Wissenschaft und Technik, Halle 1934, S. 136). Die Reaktionsfähigkeit der 2-Chlor-pyridin-5-arsinsäure wurde bisher nur in einem Falle, und zwar durch Umsetzung mit Hydrazin, untersucht (Binz, Röh u. Gante, Liebigs Ann. Chem. **467**, 11 [1928]). C. Röh studierte die Umsetzung von 2-Halogen-pyridinderivaten mit Kaliumsulfhydrat bei Anwesenheit von Halogenen, Nitro-, Cyan- und Carboxylgruppen in 5-Stellung (Liebigs Ann. Chem. **487**, 108 [1931]). Betreffs der dort beschriebenen Darstellung von 2-Sulfhydrat-5-nitro-pyridin vom Schmp. 168° sei bemerkt, daß eine auf Veranlassung von A. Binz durchgeführte Nachprüfung durch Dr. Torizo Takahashi ein etwas abweichendes Ergebnis hatte: 10 g 2-Chlor-5-nitro-pyridin, mit 9 g technischem Kaliumsulfhydrat 2 h in Methanol gekocht, gaben nach Abfiltrieren vom Kaliumchlorid, Abdestillieren des Methanols, Aufnehmen in wenig Wasser und Ansäuern mit Salzsäure 9 g eines kristallinen hellgelben Niederschlages, Schmp. 137°, von dem sich etwa 6 g in kaltem Benzol lösten und sich als 5,5'-Dinitro-2,2'-dipyridyl-monosulfid (IX) erwiesen.



erwiesen.  
 3,412 mg Sbst.: 5,421 mg CO<sub>2</sub>; 0,759 mg H<sub>2</sub>O. — 4,512 mg Sbst.: 0,7879 cm<sup>3</sup> N (19°, 760 mm). — 0,4013 mg Sbst.: 3,442 mg BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>. Ber.: C 43,16; H 2,18; N 20,15; S 11,53.  
 Gef.: C 43,33; H 2,49; N 20,41; S 11,78.

Aus dem bei der Extraktion mit kaltem Benzol verbliebenen Rückstand ließen sich mit heißem Benzol 1,5 g gelbe Kristalle vom Schmp. 185–186° (Gef.: C 38,68; H 2,71; N 17,83; S 20,71) ausziehen. Der in heißem Benzol unlöslich gebliebene Rückstand von ebenfalls etwa 1,5 g gab aus Methanol umgelöst rote Kristalle vom Schmp. 190–191° (Gef.: C 38,20; H 2,81; N 18,13; S 20,37). Die Analysen der beiden zuletzt genannten, vielleicht dimorphen Verbindungen stimmen auf die von Röh genannte Verbindung X (Ber.: C 38,40; H 2,56; N 17,95; S 20,50).