

in dünnen Schichten schwach blaue Substanz kondensiert und zu einem farblosen Gas vergast. Spuren von NO_2 würden sich durch eine Braunfärbung des Gases bemerkbar gemacht haben. NO erstarrt stets doppelbrechend und zeigt kein besonderes Kristallisierungsvermögen.

Schwefeldioxyd. SO_2 wurde einer Bombe entnommen; es läßt sich durch fraktionierte Destillation im Vakuum völlig rein erhalten²⁷⁾. SO_2 erweist sich als doppelbrechend, bei seinen

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

Kristallwachstumsformen fällt die Ähnlichkeit mit gefiederten Riskristallen auf.

Zusammenfassung.

Bei der optischen Untersuchung einiger in der Stockschen Vakuumpippe rein dargestellter Gase im polarisierten Licht zwischen gekreuzten Nikols erwiesen sich HCN , NO , SO_2 als doppelbrechend, SbH_3 als dimorph, wobei die kubische Modifikation die beständige und leichter erhältliche darstellt. [A. 71.]

Zur Kenntnis des Zersetzungsmechanismus von Methanol¹⁾.

Von Dr. ERNST KUß, Duisburger Kupferhütte.

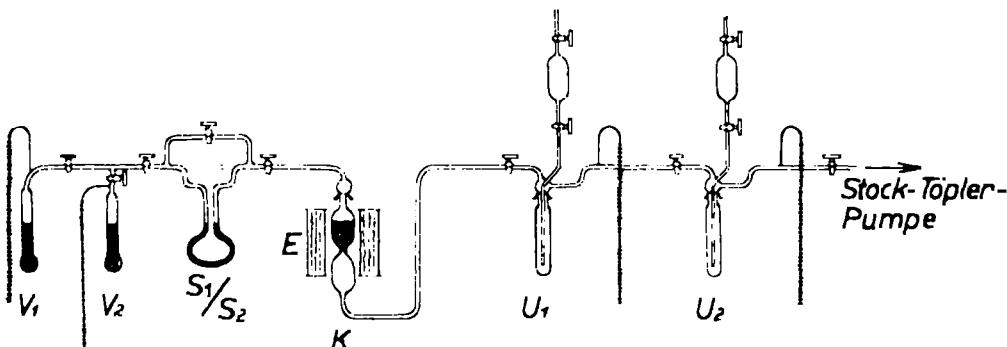
(Eingeg. 6. Juni 1936.)

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 Methanol²⁾ in Abhängigkeit von verschiedenen Materialien zu kennen, die als Kontaktsubstanzen bzw. als Baumaterial für technische Anlagen in Frage kamen³⁾.

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

däß Dimethyläther⁴⁾ als Zersetzungskomponente trat, die zu weiteren Zersetzungprodukten 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.

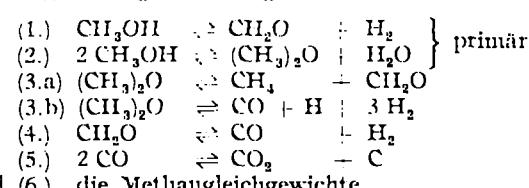


ähnlich ersetzt worden waren: sie bestand aus den Vorratsgefäßen V_1 und V_2 , den Strömungsmanometern S_1 und S_2 , dem Kontaktrohr K mit elektrischem Ofen E , den Kondensationsgefäß U_1 und U_2 mit Manometern und einer automatisch arbeitenden Stock-Töpler-Pumpe zum Abpumpen der flüchtigen, bei Zimmertemperatur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

Bei S_1 gemessene Methanol dampfmengen wurden bei kleinen Drücken (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° , U_2 auf etwa -190° (fl. 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° abgepumpt. Der bei -80° in U_1 verbleibende Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen und analysiert.

An Reaktionsprodukten wurden gefunden⁵⁾: CH_2O , $(\text{CH}_3)_2\text{O}$, H_2 , H_2O , CH_4 , CO , CO_2 und C. Der quantitative Befund ließ sich in befriedigender Weise durch folgende Reaktionsgleichungen wiedergeben:



¹⁾ 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 veröffentlicht zu dürfen.

²⁾ 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, 55ff. [1911]; Orloff, Formaldehyd, 1909, S. 183ff.; Sabatier u. Senderens, Bull. Soc. chim. France [3] 33, 263 [1905]; Wieland, Ber. dtsch. chem. Ges. 45, 484 [1912].

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

⁴⁾ Eine gesonderte Untersuchung von Formaldehyd erübrigte sich, da der Reaktionsverlauf auch ohne diese Untersuchung mit der erforderlichen Klarheit zu überschauen war.

⁵⁾ Vgl. später, Versuche 1—8.

Im einzelnen ergab sich für die verschiedenen Materialien folgendes (die a-Versuche geben die Zersetzung von CH_3OH , die b-Versuche die von $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ wieder.):

Quarzglas (in undurchsichtigen Stücken). Zersetzungsbeginn bei etwa 650° . Zersetzungprodukte:

Versuch 1a.	Versuch 1b.
20 cm ³ CH_3O	15 cm ³ CH_3O
28 " H_2	18 " H_2
5 " CH_4	31 " CH_4
6,6 " CO	17 " CO und CO_2).
und 1,4 " $(\text{CH}_3)_2\text{O} + \text{CO}_2$.	

Der Kontakt war deutlich verrostet.

Zum $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ -Versuch: Der Befund an CH_2O und CH_4 zeigt, daß (3a)^{a)} vorliegt. Entsprechend der CH_4 -Menge hätten sich auch $31 \text{ cm}^3 \text{CH}_2\text{O}$ vorfinden müssen; gefunden sind aber nur 15 cm^3 ; mithin müssen nach (4) etwa 16 cm^3 zersetzt worden sein. Die gefundenen H_2 - und CO -Mengen, je etwa 18 cm^3 , 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 CH_3OH -Versuch: Das gefundene CH_4 kann über $5 \text{ cm}^3 (\text{CH}_3)_2\text{O}$ nach (3a) entstanden sein, im ganzen sind dann nach (2) primär $5 + 1$ (unzersetzt) = $6 \text{ cm}^3 (\text{CH}_3)_2\text{O}$ gebildet worden entsprechend $12 \text{ cm}^3 \text{CH}_3\text{OH}$.

Die gefundenen $6 \text{ cm}^3 \text{CO}$ zeigen, daß $6 \text{ cm}^3 \text{CH}_2\text{O}$ weiter nach (4) reagiert haben. Unzersetzt sind $20 \text{ cm}^3 \text{CH}_2\text{O}$ gefunden worden; mithin müssen $26 \text{ cm}^3 \text{CH}_2\text{O}$ gebildet worden sein. Der CH_4 -Menge entsprechend sind $5 \text{ cm}^3 \text{CH}_2\text{O}$ nach (3a) entstanden; 21 cm^3 können daher nur nach (1) gebildet worden sein. $21 \text{ cm}^3 \text{CH}_3\text{OH}$ haben also nach (1), 12 cm^3 nach (2) reagiert.

Für das System Quarz- CH_3OH ergibt sich hieraus: Quarz wirkt erst bei Temperaturen oberhalb 600° auf CH_3OH ein; er ist also verhältnismäßig indifferent CH_3OH gegenüber. Dieses Verhalten des Quarzes veranlaßte 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^{b)};
- 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° . Zersetzungprodukte:

Versuch 2a.	Versuch 2b.
34 cm ³ CH_3O	22,6 cm ³ CH_3O
40 " H_2	6,6 " H_2
1,5 " CH_4	35 " CH_4
5 " CO	6,2 " CO und CO_2 .
1,6 " $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ und CO_2 .	

Zum $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ -Versuch: Die $35 \text{ cm}^3 \text{CH}_4$ können nur nach (3a) und nicht auch nach (6) entstanden sein, sonst hätte der beim Methanolversuch gefundene H_2 zu größeren CH_4 -Mengen als $1,5 \text{ cm}^3$ 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 $6,6 \text{ cm}^3 \text{H}_2$ und $6,2 \text{ cm}^3 \text{CO}$ gebildet worden sind.

Zum CH_3OH -Versuch: Die $34 \text{ cm}^3 \text{CH}_2\text{O}$ müssen ausschließlich auf (1) zurückgeführt werden. Wollte man

^{a)} Die Vol. sind auf 0° 760 mm reduziert.

^{b)} Die CO_2 -Mengen bewegten sich bei fast allen Analysen zwischen 1 und 3 cm^3 ; auf die zahlenmäßige Angabe wird daher hier und später verzichtet.

^{a)} Diese und die späteren anderen Zahlen beziehen sich auf die früher angeführten Reaktionsgleichungen.

^{b)} 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 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° . Zersetzungprodukte:

Versuch 3a.	Versuch 3b.
8,7 cm ³ CH_3O	10,5 cm ³ CH_3O
28,4 " H_2	12,1 " H_2
2,7 " CH_4	20,7 " CH_4
11,5 " CO und CO_2 .	9,4 " CO .

Zum $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ -Versuch: Das Auftreten von CH_2O zeigt, daß Platin in Richtung (3a) katalysiert. Will man die CH_4 -Menge nur aus (3a) erklären, so muß man die H_2 - und CO -Mengen auf (4) zurückführen. Der Überschuß an H_2 läßt diese Erklärung nicht zu. Es muß also auch (3b) aufgetreten sein, wonach auf 1 Vol. CO 3 Vol. H_2 entstehen. Ein Teil des CH_4 ist wahrscheinlich auch über (6) gebildet worden. Daß über (6) aber nur kleine Mengen CH_4 zu erklären sind, zeigt der Methanolversuch, bei dem trotz der vorhandenen großen H_2 - und CO -Mengen nur $2,7 \text{ cm}^3 \text{CH}_4$ gefunden werden. Es ergibt sich also, daß ein erheblicher Teil des zunächst gebildeten CH_2O nach (4) mit erheblicher Beschleunigung zersetzt wird.

Zum CH_3OH -Versuch: Die Gegenwart von CH_2O und die gleichzeitige Abwesenheit von $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ zeigt, daß im wesentlichen (1) beschleunigt wird. Wäre 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 H_2 weist daher auf (3b) über (2) hin. Die großen CO - und H_2 -Mengen im Verhältnis zu den vorhandenen CH_2O lassen eine erhebliche Beschleunigung von (4) deutlich erkennen.

Zersetzungsmechanismus für das System Platin- CH_3OH :

- 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°. Zersetzungprodukte:

Versuch 4a.	
— cm³ CH₂O	— cm³ CH₂O
54,4 " H₂	33 " H₂
1,0 " CH₄	9 " CH₄
25 " CO	17 " CO und CO₂
133 " (CH₃)₂O und CO₂.	

Versuch 4b.	
— cm³ CH₂O	— cm³ CH₂O
33 " H₂	14,0 " H₂
9 " CH₄	13,2 " CO
17 " CO	30,2 " CH₄ und CO₂.

Zum (CH₃)₂O-Versuch: Die Bildung der 9 cm³ CH₄ kann nach (3a) und (6) erfolgt sein. Da CH₂O nicht nachweisbar ist, so muß das intermediär gebildete CH₂O sofort nach (4) weiter in CO und H₂ zerfallen sein. 33 — 9 = 24 cm³ H₂, bzw. 17 — 9 = 8 cm³ CO sind daher nicht nach (3a) gebildet worden. Das Verhältnis dieser Restmengen H₂ und CO wie 3:1 zeigt, daß (3b) ebenfalls zu gegen und erheblich beschleunigt worden ist.

Zum CH₃OH-Versuch: Wendet man die beim (CH₃)₂O-Versuch benutzte Überschlagsrechnung auf die gefundenen H₂- und CH₄-Mengen an, so liegt das Verhältnis H₂:CO zwischen 3:1 und 2:1. Die gefundenen H₂- und CO-Mengen können daher auf (3b) und (4) zurückgeführt werden. Die Bildung von CH₂O über (1) ist zum mindesten ungewiß. Ganz ungewöhnlich groß ist die Beschleunigung von (2). Etwa 70% des angewandten CH₃OH wurden in (CH₃)₂O übergeführt.

Das System Aluminium—CH₃OH führt also zu einem ganz anderen Reaktionsbild als die Systeme Ag-, Pt-CH₃OH:

- a) $2\text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons (\text{CH}_3)_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$, praktisch allein und sehr stark beschleunigt;
- b) $(\text{CH}_3)_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{CH}_2\text{O}$, schwach beschleunigt;
- c) $(\text{CH}_3)_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{C} + 3\text{H}_2$, stark beschleunigt;
- d) $\text{CH}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{CO}$, mäßig beschleunigt.

Zur Gewinnung von CH₂O war also Aluminium völlig unbrauchbar; wohl aber muß es hiernach ein guter Katalysator für die Darstellung von (CH₃)₂O aus CH₃OH sein. Auch für die Synthese von (CH₃)₂O aus CO und H₂ könnte sich Aluminium ebenfalls mit Erfolg verwenden lassen.

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

Versuch 5a.	
33,3 cm³ CH₂O	17,5 cm³ CH₂O
39,3 " H₂	21 " H₂
2,8 " CO	17 " CO
11,7 " CH₄ und CO₂.	46 " CH₄ und CO₂.

Versuch 5b.	
— cm³ CH₂O	— cm³ CH₂O
72 " H₂	32 " H₂
20 " CH₄	8 " CH₄
— " CO und CO₂.	8 " CO und CO₂.

Zum (CH₃)₂O-Versuch: Aus der CH₄-Bildung ergibt sich, daß (3a) sehr stark beschleunigt wird. Starke Beschleunigung zeigt auch (4).

Zum CH₃OH-Versuch: Bevorzugt wird (1) beschleunigt; auch (2) zeigt erhebliche Beschleunigung. Die Geschwindigkeiten beider Reaktionen unterscheiden sich indes merklich; (2) wird etwa nur $\frac{1}{3}$ der Geschwindigkeit von (1) erhalten. Auffallend klein ist die Beschleunigung nach (4). Augenscheinlich wirkt sich Methanol dampf im Überschuß günstig aus.

Für das System Kupfer—CH₃OH ergibt sich hieraus:

- a) $\text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2$, sehr stark beschleunigt;
- b) $2\text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons (\text{CH}_3)_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$, stark beschleunigt;
- c) $(\text{CH}_3)_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{CH}_2\text{O}$, stark beschleunigt;
- d) $\text{CH}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2$, mäßig beschleunigt;
- e) $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{C}$, 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°. Zersetzungprodukte:

Versuch 6a.		Versuch 6b.	
28 cm³ CH₂O	16,4 cm³ CH₂O		
39,8 " H₂	14,0 " H₂		
3,3 " CO	13,2 " CO		
3,9 " CH₄	30,2 " CH₄ und CO₂.		
1,8 " (CH₃)₂O und CO₂.			

Für das System Fe—CH₃OH ergibt sich also¹⁰⁾:

- a) $\text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2$, sehr stark beschleunigt;
- b) $2\text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons (\text{CH}_3)_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$, schwach beschleunigt;
- c) $(\text{CH}_3)_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{CH}_2\text{O}$, stark beschleunigt, da aber (2) nur schwach katalysiert wird, kann dieses Gleichgewicht nur wenig in Erscheinung treten;
- d) $(\text{CH}_3)_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{C} + 3\text{H}_2$, mäßig beschleunigt;
- e) $\text{CH}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2$, 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 Ausselen 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°. Zersetzungprodukte:

Versuch 7a.		Versuch 7b.	
1,5 cm³ CH₂O	1,5 cm³ CH₂O		
72 " H₂	32 " H₂		
20 " CH₄	8 " CH₄		
— " CO und CO₂.	8 " CO und CO₂.		

Ergebnis für das System CaO—CH₃OH:

- a) $\text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2$, stark beschleunigt;
- b) $\text{CH}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2$, sehr stark beschleunigt (fast alles nach (1) gebildete CH₂O wurde sofort nach (4) aufgespalten);
- c) $(\text{CH}_3)_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{C} + 3\text{H}_2$, sehr stark beschleunigt;
- d) $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{C}$, stark beschleunigt.

Im Gegensatz zu Aluminium bzw. Al₂O₃ 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.

¹⁰⁾ 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°. Zersetzungspprodukte:

Versuch 8a.

4 cm ³ CH ₃ O	4 cm ³ CH ₃ O
9,4 " H ₂	9,4 " H ₂
8 " CH ₄	15,1 " CH ₄
24,9 " CO und CO ₂	7,6 " CO und CO ₂

Versuch 8b.

Ergebnisse für das System Preßkohle—CH₃OH:

- a) CH₃OH ⇌ CH₂O + H₂, stark beschleunigt;
- b) 2CH₃OH ⇌ (CH₃)₂O + H₂O, stark beschleunigt;
- c) (CH₃)₂O ⇌ CH₄ + CH₂O, stark beschleunigt; die Reaktionsgeschwindigkeit in bezug auf dieses Gleichgewicht muß sehr groß sein, da beim Methanolversuch kein (CH₃)₂O, aber erhebliche Mengen CH₄ gefunden wurden; alles nach (2) gebildete (CH₃)₂O war also sofort weiter nach (3a) aufgespalten worden;
- d) (CH₃)₂O ⇌ CO + C + 3H₂, stark beschleunigt;
- e) CH₂O ⇌ CO + H₂, stark beschleunigt; die Reaktionsgeschwindigkeit auch dieses Gleichgewichts mußte sehr erheblich gewesen sein, da fast das ganze über (1) gebildete CH₂O nach (4) weiter zersetzt worden war;
- f) 2CO ⇌ CO₂ + C, stark beschleunigt.

Kohle, besonders Preßkohle, ist also ein für den Formaldehydprozeß besonders ungünstiges Material. Nimmt man an, daß reiner Kohlenstoff in ähnlichen 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 allmäßlicher 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 Silberwolle 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.]

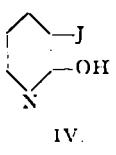
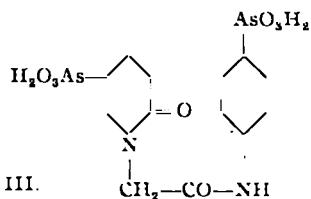
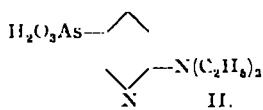
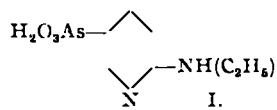
Über Arsen- und Jodverbindungen der Pyridinreihe.

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

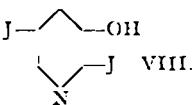
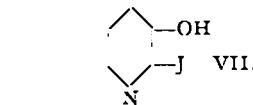
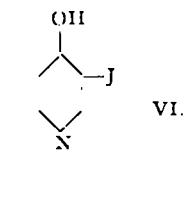
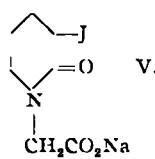
(Eingeg. 28. April 1935)

Chemisches Institut der Landwirtschaftlichen Abteilung der Universität Berlin¹.

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



III.



den durch Umsetzung von 2-Chlor-pyridin-5-arsinsäure mit Mono- und Dimethylamin dargestellt; dies ist zur Beurteilung der präparativ wichtigen Austauschfähigkeit des 2ständigen Chlors am Pyridinkern von Interesse³).

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

³) 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, Räh, Gante, Liebigs Ann. Chem. 467, 11 [1928]). C. Räh studierte die Umsetzung von 2-Halogen-pyridinderivaten mit Kaliumsulhydrat 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 Kaliumsulhydrat 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.

3,412 mg Sbst.: 5,421 mg CO₂; 0,759 mg H₂O. — 4,512 mg Sbst.: 0,7879 cm³ N (19°, 760 mm). — 0,4013 mg Sbst.: 3,442 mg BaSO₄. C₁₀H₈N₂SO₄. 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; II 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 Räh genannte Verbindung X (Ber.: C 38,40; II 2,56; N 17,95; S 20,50).

Diese Verbindungen sind ferner aus folgenden Gründen erwähnenswert:

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

¹) 22. Mitteilung zur Kenntnis des Pyridins von Binz u. Räh. 21. Mitt. s. Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 1534 [1936].

²) 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.

