

Die Ebene der optischen Achsen ist $\{010\}$. Durch c ist das Interferenzbild der einen Achse sichtbar; für Gelb beträgt die Neigung der Achse gegen die Normale von c etwa 5° , für Blau etwa 4° , scheinbar in Luft nach vorn, d. h. im stumpfen Winkel β gelegen.

Die Ätzfiguren auf c -, b - und m -Flächen entsprechen vollkommen monoklin prismatischer Symmetrie; sie konnten durch kurzes Eintauchen in Alkohol oder Äthylacetat leicht hervorgerufen werden.

30. K. A. Hofmann und K. Schumpelt: Bildung von Formaldehyd und anderen organischen Stoffen aus Ameisensäure.

I. Mitteilung: Selbstreduktion der Formiate.

[Mitteilung aus dem Anorg.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 5. Januar 1916.)

Man nimmt gegenwärtig vielfach an, daß der Assimilationsprozeß in den grünen Pflanzenteilen von der atmosphärischen Kohlensäure aus über den Formaldehyd seinen Weg nimmt zu den Kohlehydraten, wie Zucker, Stärke, Cellulose und dergl.

Wie aber die Kohlensäure unter dem Antrieb der Lichtenergie in Formaldehyd und Sauerstoff übergehen soll, erscheint rätselhaft, solange man eine direkte Spaltung nach der Formel $\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{COH}_2 + \text{O}_2$ voraussetzt, weil der Energieanstieg bei diesem Vorgang ein außerordentlich großer ist und etwa 120 Cal. beträgt.

Uns will es bedünken, daß man auf Grund bekannter lichtelektrischer Versuche eher annehmen sollte, daß das Licht eine elektrolytische Spaltung des Wassers herbeiführt, von deren Produkten der Sauerstoff gasförmig entweicht, während der Wasserstoff die Kohlensäure zunächst zu Ameisensäure reduziert.

Jedenfalls wird man im Laboratorium den Weg von der Kohlensäure zum Formaldehyd schrittweise zurücklegen müssen und die Ameisensäure als Zwischenstufe gelten lassen.

Diese ist nun auch schon von verschiedenen Seiten aus erreicht worden, am einfachsten wohl von G. Bredig¹⁾ und von Franz Fischer²⁾. G. Bredig gelangte von der Kohlensäure oder Bicarbonaten und Wasserstoff unter Druck in Gegenwart von Katalysatoren wie Palladiummoor zur Ameisensäure mit sehr befriedigenden Ausbeuten.

¹⁾ B. 47, 541 [1914]. ²⁾ Dissertation, Techn. Hochschule Berlin 1913.

Franz Fischer reduzierte die Kohlensäure an Kathoden von großer Überspannung gleichfalls mit gutem Erfolg.

In der Technik reduziert man die Kohlensäure zunächst mittels Kohle zu Kohlenoxyd und leitet dieses, z. B. Generatorgas, in erhitzte Laugen unter Druck, wobei ameisensaure Salze entstehen. Nach diesem Verfahren wird jetzt alle Ameisensäure dargestellt, und der niedrige Preis für 95-prozentige Ameisensäure beweist, daß, der erste Teil der Aufgabe, die Kohlensäure zu reduzieren und als Ameisensäure der organischen Chemie zuzuführen, gegenwärtig schon gelöst ist.

Dagegen stößt man noch auf große Schwierigkeiten, wenn man von der Ameisensäure zum Formaldehyd weiter schreiten will. Schon die Tatsache, daß die Ameisensäure aus der Kohlensäure durch sehr energische Reduktionsprozesse entsteht, ohne daß dabei Formaldehyd auftritt, läßt erkennen, daß die weitere Reduktion der Ameisensäure zum Formaldehyd nur unter ganz besonderen Bedingungen gelingen kann.

Die einfachste dieser Bedingungen ist nun in der Selbstreduktion der Ameisensäure gegeben; denn nach Sabatier und Mailhe¹⁾ kann man in Gegenwart von Kieselsäure, Tonerde, Zirkonerde, Uranoxydul die Reaktion: $2\text{CO}_2\text{H}_2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ katalytisch begünstigen; doch überwiegen unter allen Umständen die bekannten Zerfallsprozesse: $\text{CO}_2\text{H}_2 = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ und $\text{CO}_2\text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ bei weitem, so daß nur eben nachweisbare Spuren Formaldehyd auftreten. Zu besserem Erfolg gelangt man, wenn man statt der freien Ameisensäure ihr Calciumsalz der Selbstreduktion unterwirft, wie dies schon Berthelot, Mulder, Friedel und Silva, sowie Lieben²⁾ und Paternò getan haben.

Die letztgenannten Forscher erhielten aus 170 g Calciumformiat bei trockenem Erhitzen gegen 5 g rohen Methylalkohol, etwas Kohle und ein wenig Öl von teerähnlichem Geruch, dessen Natur sie aber nicht erkannten. Formaldehyd wiesen sie nicht mit Sicherheit nach, denn sie isolierten nur einen Tropfen einer stark aldehydartig riechenden, brennend schmeckenden Flüssigkeit. Sie vermuteten wohl, daß nach der Gleichung: $\text{Ca}(\text{CO}_2\text{H})_2 = \text{CaCO}_3 + \text{CH}_2\text{O}$ zunächst Formaldehyd entstehe, daß dieser aber von dem nach der zweiten Gleichung: $\text{Ca}(\text{CO}_2\text{H})_2 = \text{CaCO}_3 + \text{CO} + \text{H}_2$ entwickelten Wasserstoff im Entstehungszustande größtenteils weiter reduziert werde. Die Kohle erschien ihnen als letztes Produkt einer Reihe von Kondensationen, die unter Wasseraustritt zwischen Formaldehyd-Molekülen, vielleicht unter Teilnahme von Methylalkohol, vor sich gehen.

¹⁾ C. r. 152, 1212.

²⁾ A. 167, 293.

Weitaus überwiegt indes die Zersetzung des Calciumformiates nach der Gleichung: $\text{Ca}(\text{CO}_2\text{H})_2 = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2 + \text{CO}$, wie dies auch G. Levi und A. Piva¹⁾ bestätigten.

Den Anstoß zu der im Folgenden mitgeteilten Arbeit gab eine Beobachtung, die der eine von uns gelegentlich seiner Versuche, die Erbinerden mittels der Formiate zu trennen, machte. Es zeigte sich, daß die Ameisensäuren Salze der meisten seltenen Erden beim trocknen Erhitzen den Geruch nach Formaldehyd verbreiten.

Auf dieses Verhalten hin wurde eine große Reihe von Formiaten geprüft und wegen der zum Teil überraschend günstigen Ergebnisse eine ausführliche Untersuchung durchgeführt.

Experimenteller Teil.

Wir haben die Zersetzung der Formiate unter wesentlich anderen Bedingungen vorgenommen als unsere Vorgänger, indem wir das Salz stets mit überschüssigem, weißem, vorher geglühtem Quarzsand mischten, um die Oberfläche zu vergrößern, und einen raschen Strom feuchter Kohlensäure darüber leiteten, um einerseits das Auftreten von alkalischen Oxyden tunlichst zu beschränken und andererseits durch rasches Entfernen aus dem heißen Reaktionsgemisch die Produkte vor nachträglichen Veränderungen zu schützen. Die Temperatur wurde möglichst rasch auf 450—500° gesteigert.

Es hat sich gezeigt, daß diese Bedingungen für den erwähnten Zweck sehr förderlich und in manchen Fällen sogar ausschlaggebend sind.

Man kann nach unseren Ergebnissen die Formiate in folgende Reihe ordnen, bei der die Menge des assimilierten, das heißt in organische Bindung übergehenden Kohlenstoffs vom ersten zum letzten Gliede ansteigt: Nickel-, Eisen-, Mangan-, seltene Erden-, Kupfer-, Thorium- (Natrium-, Kalium-²⁾), Uran-, Zink-, Magnesium-, Calcium-, Barium-, Lithiumformiat.

Am reinsten tritt die Formaldehydreaktion auf bei den Formiaten von Blei, Uran, Kupfer, Eisen, Erbium, Thorium, während sie bei den anderen seltenen Erden, bei Zink, Mangan, Magnesium, Calcium zunehmend getrübt wird durch empyreumatische Stoffe, Furfurol und Aceton, welche bei den Formiaten der Alkalien und des Bariums so sehr überwiegen, daß die Formaldehydreaktion unsicher wird.

Wenn man z. B. Lithiumformiat im Reagensglas erhitzt, so erhält man derartige Wolken von empyreumatischen Stoffen, daß man

¹⁾ Annali chim. appl. 1, 1 [1914].

²⁾ Unsichere Reaktionen auf Empyreuma.

zweifeln möchte, ein einfaches Derivat der Kohlensäure in Händen zu haben. Es gleicht diese Erscheinung, und das wird zur Erklärung wichtig sein, auffallend derjenigen, welche man beim Erhitzen von glyoxylsaurem Lithium wahrnimmt.

Um die mannigfaltigen organischen Destillationsprodukte der Menge nach möglichst einheitlich bewerten zu können, wurden diese nach der für die Formaldehydbestimmung gebräuchlichen Methode mittels Jod in alkalischer Lösung titriert, die Anzahl der verbrauchten ccm $\frac{1}{10}n$ -Jodlösung mit der für die quantitative Bildung von Formaldehyd nach der Gleichung: $2\text{CO}_2\text{H}_2 = \text{CO}_2 + \text{COH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ berechneten verglichen und so annähernd festgestellt, wie viel Prozente des Formiates in Formaldehyd und andere jodverbrauchende Produkte übergegangen sind.

Die qualitative Probe auf Formaldehyd wurde mit der bekannten Morphin-Schwefelsäure-Reaktion ausgeführt, die bei reinem Formaldehyd eine rosenrote bis violettrote Färbung erzeugt, während in Gegenwart empyreumatischer Stoffe eine gelbbraune Tönung überwiegt.

Auch Methylalkohol, Aceton und die bisweilen neben den empyreumatischen Stoffen in erheblicher Menge abgeschiedene Kohle wurden in den wichtigsten Fällen bestimmt. Unter den gasförmigen Produkten wurde die Kohlensäure nicht berücksichtigt, weil ja stets im feuchten Kohlensäurestrom destilliert wurde; zur Absorption von Kohlenoxyd diente salzsaure Kupferchlorürlösung, von Wasserstoff neben Methan die von K. A. Hofmann und O. Schneider¹⁾ beschriebene Osmium-Chlorat-Pipette.

Das Verhältnis, in dem Kohlenoxyd und Wasserstoff auftreten, wechselt zwar je nach der Schnelligkeit der Temperatursteigerung und je nach dem Verteilungsgrade der Substanz, doch liefern unsere Versuche vergleichbare Werte, weil sie stets unter denselben Bedingungen ausgeführt wurden.

Unsicher sind die für Methan angegebenen Werte, weil hierfür nur der Gasrest in Anrechnung gebracht wurde, allerdings nachdem wir uns von der Brennbarkeit überzeugt hatten.

Nickelformiat bei 90° trocken, $\text{NiC}_2\text{O}_4\text{H}_2$, zerfällt oberhalb 210° in metallisches Nickel und fast lauter gasförmige Produkte. 10 g liefern 310 ccm CO , 804 ccm H_2 , gegen 50 ccm Methan, also Summe = 1164 ccm.

Nach $\text{NiC}_2\text{O}_4\text{H}_2 = \text{Ni} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$ oder $= \text{Ni} + 2\text{CO}_2 + \text{H}_2$ folgt berechnet Summe = 1503 ccm. Der Fehlbetrag von 339 ccm erklärt sich aus der Volumverringerng unter Methanbildung sowie

¹⁾ B. 48, 1585 [1915].

aus einem allerdings geringfügigen Zerfall von Kohlenoxyd in Kohle und Kohlendioxyd. Verhältnis von $\text{CO}:\text{H}_2 = 0.38$. Jodverbrauch für 10 g = 0.76 ccm $\frac{1}{10}n$ -Jod. Morphinprobe: nichts.

Ferroformiat bei 90° trocken, $\text{FeC}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, zerfällt oberhalb 150° in Oxyduloxyd und überwiegend gasförmige Produkte. 10 g liefern 1410 ccm CO , 1240 ccm H_2 und gegen 50 ccm Methan, also Summe = 2700 ccm.

Nach $\text{FeC}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O} = \text{FeO} + \text{CO}_2 + \text{CO} + \text{H}_2$ berechnet Summe = 3070 ccm. Der Fehlbetrag von 370 ccm beruht auf der Bildung von Methan, zum Teil aber auch schon auf der von Formaldehyd. Geringe Mengen von Kohle stammen aus dem katalytischen Zerfall von Kohlenoxyd nach $2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$. Verhältnis von $\text{CO}:\text{H}_2 = 1.1$. Jodverbrauch für 10 g = 4.3 ccm $\frac{1}{10}n$ -Jod, berechnet 1370 ccm, also werden nur 0.3 % assimiliert. Morphinprobe kirschrot.

Didymformiat bei 90° trocken, $\text{DiC}_3\text{H}_3\text{O}_6$, zerfällt oberhalb 220° . 10 g liefern 1040 ccm CO , 600 ccm H_2 gegen 15 ccm CH_4 . Verhältnis von $\text{CO}:\text{H}_2 = 1.73$. Jodverbrauch für 10 g = 14.44 ccm $\frac{1}{10}n$ -Jod, berechnet für 10 g 1091 ccm $\frac{1}{10}n$ -Jod, also erhalten 1.4 % der Theorie. Morphinprobe: bordeauxrot.

Das hier verwendete Didym war technisches Material und deshalb ein Gemisch der verwandten Elemente, doch liefern die reinen Bestandteile ziemlich dasselbe Ergebnis.

Praseodymformiat, $\text{PrC}_3\text{O}_6\text{H}_3$. 10 g liefern 1131 ccm CO , 1030 ccm H_2 gegen 30 ccm CH_4 . Verhältnis von $\text{CO}:\text{H}_2 = 1.1$.

Neodymformiat, $\text{NdC}_3\text{O}_6\text{H}_3$. 10 g liefern 1297 ccm CO , 543 ccm H_2 gegen 15 ccm CH_4 . Verhältnis von $\text{CO}:\text{H}_2 = 2.4$.

Cerformiat hinterläßt ein Cericarbonat und liefert auf 10 g 716 ccm CO , 396 ccm H_2 und gegen 15 ccm Methan. Verhältnis von $\text{CO}:\text{H}_2 = 1.8$. Jodverbrauch für 10 g = 12.2 ccm $\frac{1}{10}n$ -Jod, berechnet für 10 g = 1090 ccm, also erhalten 1.1 % der Theorie. Morphinprobe bordeauxrot.

Reinstes Erbiumformiat ($\text{Er} = 168$) hinterläßt lockeres rosafarbenes Oxyd. Auf 10 g 927 ccm CO , 350 ccm H_2 und gegen 15 ccm Methan. Verhältnis von $\text{CO}:\text{H}_2 = 2.6$. Jodverbrauch für 10 g = 15 ccm $\frac{1}{10}n$ -Jod, berechnet 990 ccm = 1.5 % der Theorie an Formaldehyd. Morphinprobe rubinrot.

Ähnliche Werte lieferten Yttriumformiat und Lanthanformiat, während bei Thoriumformiat verhältnismäßig viel mehr Kohlenoxyd austritt. 10 g 782 ccm CO , 174 ccm H_2 und gegen 15 ccm Methan. Verhältnis von $\text{CO}:\text{H}_2 = 4.5$. Jodverbrauch für 10 g = 15.4 ccm $\frac{1}{10}n$ -Jod, berechnet für 10 g 888 ccm = 1.7 % der Theorie. Morphinprobe violettrot.

Außerdem treten hier wie bei den andern seltenen Erden auch schon nachweisbare Mengen Methylalkohol auf.

Kupferformiat, $\text{Cu}(\text{HCO}_2)_2 + 3.5 \text{H}_2\text{O}$, hinterläßt glänzend rotes Kupfermetall und gibt für 10 g 55 ccm CO , 871 ccm H_2 und höchstens 10 ccm Methan. Verhältnis von $\text{CO} : \text{H}_2 = 0.06$. Jodverbrauch für 10 g 15.6 ccm $\text{}^{110}\text{-Jod}$ statt 900 berechnet = 1.7 % der Theorie, und zwar an Formaldehyd, da die Morphinprobe violettrote Färbung gab.

Manganformiat, $\text{Mn}(\text{HCO}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, hinterläßt Manganoxydul und etwas Kohle. 10 g liefern 1536 ccm CO , 777 ccm H_2 und gegen 10 ccm Methan. Verhältnis von $\text{CO} : \text{H}_2 = 2$. Jodverbrauch für 10 g = 17.7 ccm $\text{}^{110}\text{-Jod}$ statt berechnet 1110 = 1.6 % der Theorie. Morphinprobe bordeauxrot.

Uranformiat, $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2)$, hinterläßt U_3O_8 . 10 g liefern 559 ccm CO , 310 ccm H_2 und gegen 15 ccm Methan. Verhältnis von $\text{CO} : \text{H}_2 = 1.8$. Jodverbrauch für 10 g = 17.3 ccm $\text{}^{110}\text{-Jod}$ statt berechnet 555 = 3.1 % der Theorie. Morphinprobe kirschrot.

Das gelbe Uranylformiat ist stark lichtempfindlich und färbt sich namentlich als wäßrige Lösung im direkten Sonnenlicht unter Gasentwicklung tief dunkelgrün. Später scheidet sich ein dunkles, zuletzt schwarzes Pulver ab, und bei schließlichem Destillieren geht etwas Formaldehyd über, der an der schön violettroten Morphinreaktion erkannt wurde. Diese Beobachtung soll noch weiter verfolgt werden, weil sie als Analogie zu dem Assimilationsvorgang besonderes Interesse verdient. Bei Erwärmung im Wasserbad ohne direkte Belichtung bleibt das Uranylformiat gelb.

Zinkformiat zerfällt oberhalb 250° und hinterläßt einen hellgrauen Oxydrückstand, der sich bisweilen ganz hoch oben am Destillierkolben ansetzt, was auf vorübergehende Reduktion zu Zinkmetall oder noch wahrscheinlicher auf die Bildung eines flüchtigen Formiates (vergleiche das flüchtige basische Beryllacetat) hinweist. 10 g liefern 184 ccm CO , 1023 ccm H_2 und gegen 15 ccm Methan. Verhältnis von $\text{CO} : \text{H}_2 = 0.18$. Demnach erfolgt die Gasentwicklung überwiegend nach: $\text{ZnC}_2\text{O}_4\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{ZnO} + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2$. Jodverbrauch für 10 g 45 ccm $\text{}^{110}\text{-Jod}$ statt berechnet 1053 = 4.3 % der Theorie. Morphinprobe bordeauxrot.

• Das Zinkformiat liefert schon beträchtliche Mengen assimilierte Kohlenstoffverbindungen entsprechend seiner Analogie zu den Formiaten der typischen Erdalkalien.

Magnesiumformiat, $\text{MgC}_2\text{O}_4\text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, zerfällt oberhalb 300° und hinterläßt neben MgO gegen 0.031 g Kohle auf 10 g. 10 g liefern 1705 ccm CO , 300 ccm H_2 und gegen 10 ccm Methan. Verhältnis von $\text{CO} : \text{H}_2 = 5.7$. Hier verläuft also die Gasentwicklung schon sehr

erheblich im Sinne der Gleichung $\text{MgC}_2\text{O}_4\text{H}_2 = \text{MgO} + 2\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$. Jodverbrauch für 10 g 41 ccm $\frac{1}{10}n$ -Jod statt berechnet 1333 ccm = 3.1 % der Theorie. Morphinprobe bräunlich bordeauxrot.

Rechnet man zu dem direkt bestimmbaren Jodverbrauch noch die Kohle des Rückstandes hinzu und setzt 12 g Kohle = 30 g CH_2O = 20000 ccm $\frac{1}{10}$ -Jod, so folgt, daß nicht 3.1 %, sondern 7 % der Theorie an organisch reduzierter Ameisensäure erhalten wurden. Diese Berechnung ist statthaft, weil sich schon hier und noch viel deutlicher bei den folgenden Formiaten der Erdalkalien beträchtliche Mengen Empyreuma entwickeln, das teilweise unter Kohleabscheidung zerfällt. Freilich ist es nicht ausgeschlossen, daß ein Teil der Kohle aus dem allerdings sonst erst bei höheren als den hier eingehaltenen Temperaturen einsetzenden Zerfall des Kohlenoxydes: $2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$ stammt. Doch ist dieser Teil wahrscheinlich sehr klein, weil das entwickelte Kohlenoxyd rasch aus dem Kontakt entfernt wurde.

Calciumformiat, $\text{CaC}_2\text{O}_4\text{H}_2$, zerfällt oberhalb 380° und hinterläßt durch Kohle (0.024 g) grau gefärbtes Calciumcarbonat. 10 g liefern 907 ccm CO , 626 ccm H_2 gegen 25 ccm CH_4 . Verhältnis von $\text{CO}:\text{H}_2 = 1.5$. Jodverbrauch für 10 g = 70.5 ccm $\frac{1}{10}n$ -Jod oder bei Berücksichtigung der zurückbleibenden Kohle = 110.5 ccm, also 7.2 % der Theorie, da für 10 g Calciumformiat sich 1540 ccm $\frac{1}{10}n$ -Jod berechnen.

Morphinprobe: bräunlich bordeauxrot. Hier wird der Formaldehyd schon beträchtlich überwogen durch Aceton und Methylalkohol.

Bariumformiat, $\text{BaC}_2\text{O}_4\text{H}_2$, zerfällt oberhalb 300° und hinterläßt gleichfalls beachtenswerte Mengen Kohle. 10 g liefern 420 ccm CO , 130 ccm H_2 gegen 10 ccm CH_4 . Verhältnis von $\text{CO}:\text{H}_2 = 3.2$. Jodverbrauch einschließlich dem aus der Kohle im Rückstand berechneten für 10 g = 138 ccm $\frac{1}{10}n$ -Jod, berechnet für 10 g = 881 ccm, also erhalten 15.6 % der Theorie.

Morphinprobe: gelblich rotbraun. Auch hier tritt der Formaldehyd stark zurück hinter Aceton, Methylalkohol und Empyreuma.

Lithiumformiat, $\text{LiCO}_2\text{H} + 1\text{H}_2\text{O}$, zerfällt oberhalb 300° , namentlich bei raschem Erhitzen, unter Ausstoßen dicker weißer Dämpfe von empyreumatischem Geruch. In der Vorlage schlagen sich teerige Tropfen nieder, die mit Isatin- oder Phenanthrenchinon-Schwefelsäure dunkelvioletten Färbung zeigen, ammoniakalische Silbernitratlösung reduzieren und einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan olivgrün färben. Diese Reaktionen und der Geruch deuten auf Körper der Furfurolgruppe, aber auch auf Brenztraubensäure hin. Da zudem auch Methylalkohol und Aceton in beträchtlichen Mengen austreten und im Rückstand und an den Wänden des Destillierkolbens

viel organische Kohle bleibt, erinnert der Zerfall des Lithiumformiats an den der Salze organischer Oxyssäuren. Wie ein besonderer Vergleich lehrte, verhält sich das Lithium- oder das Calciumglyoxylat beim Erhitzen dem Lithiumformiat qualitativ so ähnlich, daß wir annehmen, die oben genannten Zerfallsprodukte stammen aus zunächst gebildetem Lithiumglyoxylat, während wir die Ansicht, daß zuerst Formaldehyd austritt, der dann am Kontakt mit dem Lithiumcarbonat usw. aldolartige Kondensation erfährt und so schließlich die Destillationsprodukte von Zucker liefert, nicht vertreten wollen, weil Formaldehyddämpfe beim Überleiten über den erhitzten Rückstand der Lithiumformiat-Destillation nicht merklich verändert werden.

Immerhin entstehen auch beim Lithiumformiat noch die gasförmigen Stoffe der Spaltung im anorganischen Sinn, denn 10 g liefern 1103 ccm CO, 113 ccm H₂ und gegen 15 ccm Methan. Verhältnis von CO : H₂ = 10.

Man kann aus diesem Verhältnis entnehmen, daß der Zerfall von Lithiumformiat unter den von uns gewählten Bedingungen 4.5-mal so schnell nach der Gleichung $2\text{LiCO}_2\text{H} + \text{CO}_2 = \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}$ als nach $2\text{LiCO}_2\text{H} = \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{CO} + \text{H}_2$ erfolgt. Aus beiden Gleichungen ergibt sich eine Gasentwicklung von 3200 ccm, wogegen wir nur 1236 ccm fanden. Schon dieser Fehlbetrag von 1964 ccm zeigt, daß fast 60 % des Umsatzes in anderem Sinne als dem der Bildung gasförmiger und damit anorganischer Produkte verliefen.

In der Tat ist der Jodverbrauch in den Destillationsprodukten auf 10 g = 145.5 ccm $\frac{1}{10}n$ -Jod gegen berechnet 1430 ccm, also 10.2 % der Theorie. Rechnet man die im Rückstand verbleibende organische Kohle = 0.254 g = 424 ccm $\frac{1}{10}n$ -Jod, so ergibt sich ein Umsatz von 40 % im Sinne der Bildung organischer Verbindungen. Dabei ist aber gar nicht berücksichtigt, daß von den Destillationsprodukten die empyreumatischen und teerähnlichen Stoffe Jod in viel geringerer Menge verbrauchen müssen als oben angenommen. Man darf also in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Gasanalyse folgern, daß mehr als 50 % des Lithiumformiats in organische Verbindungen übergehen.

Unter diesen tritt nun der Formaldehyd sehr zurück; denn die Morphinprobe zeigt nur eine rotbraune Färbung. Dagegen sind neben empyreumatischen und furfurolartigen Stoffen Aceton und Methylalkohol reichlich vorhanden.

Das Lithiumformiat zeigt demnach die assimilierende Fähigkeit der Erdalkaliformiate in gesteigertem Maß und entfernt sich völlig von den Formiaten des Natriums und Kaliums, obwohl das Lithium in die Gruppe der Alkalimetalle gehört. Aber man weiß ja, daß nach

dem Habitus der Salze das Lithium den Erdalkalimetallen weit näher steht als den Alkalimetallen (z. B. das schwer lösliche Li_2CO_3 , das unlösliche Li_3PO_4), und diese Eigenart des Lithiums prägt sich im Formiat am schärfsten aus.

Natriumformiat und Kaliumformiat wurden aus den reinsten Bicarbonaten und krystallisierter Ameisensäure dargestellt und bei 90° getrocknet. NaHCO_2 für 10 g 2486 ccm CO , 690 ccm H_2 und gegen 20 ccm Methan. Verhältnis von $\text{CO} : \text{H}_2 = 3.6$. Gefundene Gasmenge: 3200 ccm, berechnet 3300 ccm. Jodverbrauch für 10 g = 15 ccm $\frac{1}{10}n$ -Jod; aber die Morphinprobe gab nur bräunlich-gelbe Färbung, deutete also nicht auf Formaldehyd, sondern auf geringe Mengen empyreumatischer Stoffe.

KHCO_2 für 10 g 1903 ccm CO , 700 ccm H_2 und gegen 15 ccm Methan. Verhältnis von $\text{CO} : \text{H}_2 = 2.7$. Gefundene Gasmenge: 2618 ccm, berechnet 2660 ccm. Jodverbrauch und Morphinprobe unsicher. Also verläuft der Umsatz fast ausschließlich im anorganischen Sinne.

In der Literatur findet sich die Angabe, daß Natrium- und Kaliumformiat für sich erhitzt Wasserstoff und Oxalat geben, aus dem dann Kohlenoxyd und Carbonat entsteht, so daß das Verhältnis von $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 1$ sein müßte, und daß in Gegenwart von Ätzalkali reiner Wasserstoff austritt. Damit stehen unsere Ergebnisse nicht im Widerspruch, da wir in Gegenwart von Quarzsand und feuchter Kohlensäure erhitzen, so daß neben der schließlichen Zersetzung: $2\text{NaHCO}_2 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO} + \text{H}_2$ auch eine andre: $2\text{NaHCO}_2 + \text{CO}_2 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}$ verlaufen konnte, die das Verhältnis zugunsten von Kohlenoxyd verschob.

Man sieht daraus, wie verschieden der Zerfall einer so einfachen Substanz, wie ein Alkaliformiat ist, je nach den äußeren Bedingungen verlaufen kann.

Im Lithiumformiat hätten wir also die Substanz gefunden, die eine praktisch sehr weitgehende Thermo-assimilation der Ameisensäure und mittelbar (siehe die Einleitung) auch eine solche der Kohlensäure ermöglicht. Diese läßt sich nun außerordentlich stark beeinflussen, wenn man das Lithiumformiat im Gemenge mit andern Formiaten erhitzt.

Z. B. liefert ein Gemenge von 10 g Lithiumformiat und 10 g Calciumformiat im Destillat nicht einen der Summe aus $70.5 + 145.5 = 216$ ccm entsprechenden Jodverbrauch, sondern einen solchen von 270—300 ccm $\frac{n}{10}$ -Jod. Auf Grund gesonderter Titrations mit $\frac{n}{10}$ -Jod, $\frac{n}{10}$ -Lauge und $\frac{n}{10}$ -Permanganat enthält das Destillat außer Spuren

von Formaldehyd und außer empyreumatischen oder furfurolartigen Stoffen 0.276 g Aceton und 0.128 g Methylalkohol.

Auch aus einer Mischung von 10 g Natriumformiat und 10 g Calciumformiat erhält man einen erheblich gesteigerten Jodverbrauch des Destillats, nämlich = 164 ccm $\frac{1}{10}$ -Jod statt der Summe von $15 + 70 = 85$ ccm.

Dagegen zeigen Gemische aus Lithium-Magnesium-Formiat und Lithium-Barium-Formiat keine von der Summe wesentlich verschiedene Ausbeute. Ganz unerwartet stark ist der Einfluß, den eine Beimischung von Nickelformiat zum Lithiumformiat hervorbringt. 10 g Lithiumformiat mit 10 g Nickelformiat geben zwar etwas Kohle, aber keine organischen Destillationsprodukte: Jodverbrauch = 1.7 ccm statt 145.5 ccm $\frac{1}{10}$ -Jod, wie dies 10 g Lithiumformiat für sich allein fordern müßten. Auch die Morphinprobe fiel negativ aus.

Auch die Mengen und das Verhältnis, in denen Kohlenoxyd und Wasserstoff austreten, sind gänzlich verändert; denn 10 g des Gemisches gleicher Teile Lithium- und Nickelformiat geben: 323 ccm CO, 1626 ccm H₂, also in Summe 1949 ccm Gas und ein Verhältnis CO:H₂=0.2. Die höchste Gasmenge, die dieses Gemisch liefern kann, beträgt 2350 ccm, so daß nur ein Betrag von 401 ccm fehlt. Dagegen müßten 5 g Lithiumformiat allein geben 551 ccm CO, 56 ccm H₂, also ein Verhältnis von CO:H₂=10.

So verwunderlich diese Veränderung auf den ersten Blick hin auch erscheint, so läßt sie sich doch erklären, wenn man weiß, daß das Nickelformiat vor dem Lithiumformiat zerfällt und dabei feinst verteiltes metallisches Nickel hinterläßt. Man kann leicht beweisen, daß solches Nickel ein außerordentlich wirksamer Katalysator für den Zerfall von Formiaten ist. Als wir nämlich das Nickelformiat für sich allein zersetzten und dann den Rückstand mit Lithiumformiat gemischt erneut erhitzten, erhielten wir dieselben Ergebnisse wie vorhin. Der Kontakt mit dem metallischen Nickel zwingt also das Lithiumformiat statt nach der Gleichung: $2\text{LiCO}_2\text{H} + \text{CO}_2 = \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}$ ganz überwiegend im Sinne von: $2\text{LiCO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O} = \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$ zu zerfallen. Außerdem findet untergeordnet auch der Vorgang statt: $2\text{LiCO}_2\text{H} = \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{CO} + \text{H}_2$, aber das Kohlenoxyd wird durch den Kontakt mit dem Nickel noch vermindert durch Übergang in Kohle und Kohlendioxyd: für 10 g des Gemenges gefunden 0.108 g Kohle.

In wesentlich schwächerem Grade wird der Zerfall des Lithiumformiats durch fein verteiltes Kupfer beeinflusst, denn der Jodverbrauch sank von 145.5 ccm $\frac{1}{10}$ -Jod auf 37 ccm, und es waren noch 0.033 g Aceton und 0.045 g Methylalkohol im Destillat vorhanden.

Auch eine Beimengung von Ferroformiat wirkt vermindernd, denn 10 g Lithiumformiat und 10 g Ferroformiat gaben im Destillat einen Jodverbrauch von nur 50 ccm $\frac{n}{10}$ -Jod statt 149, wie die Summe fordert.

Erörterung der Ergebnisse.

Im Vorausgehenden ist zum Teil unter Fortführung älterer Arbeiten, vielfach aber auch durch wesentlich neue Versuche nachgewiesen worden, daß Salze der auf rein anorganischem Wege aus Kohlendioxyd oder Kohlenoxyd im Großen dargestellten Ameisensäure beim Erhitzen außer kohlen-sauren Salzen, Kohlenoxyd und Wasserstoff auch in bedeutendem Maße organische Umwandlungsprodukte der Ameisensäure, nämlich Formaldehyd, Methylalkohol, Methan, Aceton, Furfurol und Empyreuma nebst organischer Kohle liefern.

Diese anscheinend verwickelten, im Hinblick auf das Assimilationsproblem bedeutungsvollen Vorgänge lassen sich nun in einfacher Weise auf die besondere Natur der Formiat bildenden Metalle zurückführen, wenn man voraussetzt, daß der erste Anstoß der inneren Verschiebungen von den Wasserstoffatomen ausgeht, deren Reaktionsfähigkeit auch sonst die Grundlage für die Kinetik organischer Verbindungen ist.

Unter dem Antrieb der Wärme können diese Wasserstoffatome in vielfältig verschiedenem Sinne wirken:

1. Zwei Wasserstoffatome vereinigen sich zum Wasserstoffmolekül und es hinterbleibt zunächst Oxalat nach dem Schema $\text{Me O}_2 \overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} \overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} \text{O}_2 \text{Me}$. Das Oxalat zerfällt dann weiterhin in Kohlendioxyd und Metall oder in Carbonat und Kohlenoxyd.

Dieser Vorgang besteht also zunächst in der Verdrängung der Wasserstoffatome und wird deshalb von Atomen mit weitgehender Raumerfüllung befördert werden. Er wird aber auch begünstigt werden durch starke Beanspruchung der Affinitäten des Sauerstoffs von seiten stark sauerstoff-affiner Metallatome, weil dann den Kohlenstoffatomen mehr Affinität übrig bleibt, um die gegenseitige Bindung einzuleiten. Beide Wirkungen finden sich vereint bei Natrium und Kalium, die sowohl ein auffallend großes Atomvolumen von 24 bzw. 44 als auch die größte Affinität zum Sauerstoff besitzen. Deshalb liefern Natrium- und Kaliumformiat ohne Zusätze fast nur Wasserstoff und Oxalat.

Die primäre Entfernung des Wasserstoffs unter Bildung des Wasserstoffmoleküls wird aber auch durch die Eigenart typischer Wasserstoff-Katalysatoren wie Nickel in feinst verteilter metallischer

Form befördert werden, weil solches wie jeder Katalysator beide Geschwindigkeiten hier nach dem Schema $H + H \rightleftharpoons H_2$ gleichermaßen beeinflusst. Es kann das Nickelmetall nicht nur die Aktivierung des Wasserstoffs nach $H_2 \rightarrow H + H$ (wie in den modernen Reduktionen mittels Nickels) befördern, sondern es muß auch die Vereinigung der Wasserstoffatome zum Wasserstoffmolekül beschleunigen.

Ein höchst auffallendes Beispiel hierfür bietet der oben beschriebene Zerfall eines Gemenges von Lithiumformiat und fein verteiltem Nickel bezw. Nickelformiat, in dem das Lithiumformiat mit diesem Zusatz fast nur Wasserstoff und Kohlensäure abgibt, während es für sich allein überwiegend Kohlenoxyd und Assimilierungsprodukte der Ameisensäure liefert.

Die Abspaltung der Wasserstoffatome kann aber auch von einem weiteren Zerfall in Kohlendioxyd und Metall begleitet oder gefolgt sein, wenn das Metalloxyd zu leicht reduzierbar ist, um ein beständiges Oxalat zu bilden. Dies finden wir bei Kupfer-, Blei- und Nickelformiat, die außer Metall fast nur Wasserstoff und Kohlendioxyd abgeben.

Während der unter 1 behandelte Vorgang abgesehen von der Oxalsäure keine Assimilierung der Ameisensäure bewirkt, findet solche statt, wenn

2. ein Wasserstoffatom sich vom Kohlenstoff ablöst und an das nächste Kohlenstoffatom wandert und dadurch die Verschiebung einer —O-Me-Bindung veranlaßt nach dem Schema $MeO_2CH \begin{array}{c} \downarrow \\ MeOCHO, \text{ so} \end{array}$

daß Carbonat und Formaldehyd oder statt dessen Wasserstoff und Kohlenoxyd zu gleichen Volumenteilen entstehen.

Dieser Vorgang wird am leichtesten dann eintreten, wenn die Verschiebung der —O-Me-Bindung von dem Metallatom selbst bewirkt wird, was bei mehrwertigen Metallen naturgemäß zutrifft, denn nach

dem Schema $OC(H) \begin{array}{c} \downarrow \\ -O-MeO-CHO \end{array}$ braucht bei zwei- oder mehr-

wertigem Metall nicht dieses selbst, sondern nur die eine Bindung des Sauerstoffatoms verlagert zu werden, um Carbonat und Formaldehyd bezw. Kohlenoxyd und Wasserstoff zu geben.

So fanden wir denn auch (neben Kohlenoxyd und Wasserstoff) Formaldehyd und etwas Methylalkohol der Ausbeute nach absteigend in der Reihe: Zinkformiat, Uranformiat, Thorformiat, Erbium-, Yttrium-, Didym-, Cerformiat, Mangan-, Kupfer-, Eisenformiat.

Bei den stark basischen Metallen aber tritt zu dem Formaldehyd mit der Basizität des Metalles zunehmend Aceton, Methylalkohol,

Furfurol, Empyreuma und organische Kohle. Diese Produkte stammen nicht aus einer nachträglichen Veränderung des Formaldehyds (s. weiter oben), sondern aus zwischendurch gebildeten basischen Glyoxylaten¹⁾.

3. Der zum Glyoxylat führende Vorgang setzt voraus die Wanderung eines Wasserstoffatoms vom Kohlenstoff weg an ein gegen Kohlenstoff doppelt gebundenes Sauerstoffatom und darauf folgende Verkettung

zweier Kohlenstoffatome nach dem Schema $\text{MeOC}(\text{O})\text{H} \begin{array}{c} \downarrow \\ \text{OCHO Me.} \end{array}$

Begünstigen wird auch diesen Vorgang die Mehrwertigkeit des Metalles, weil dadurch die sich verkettenden Formiatgruppen räumlich an einander gebracht sind; aber es wird noch notwendig sein, daß das Metall eine starke Base bildet, um die Bildung des basischen Glyoxylates zu ermöglichen, da basische Salze der Glyoxylsäure nur von starken Basen bekannt sind.

Demgemäß fanden wir ja, daß Lithium-, Barium-, Calcium-, Magnesiumformiat nach dieser Reihe geordnet bedeutende Ausbeuten an den Produkten der Glyoxylat-Destillation liefern, während Natrium-, Kalium- und überhaupt alle anderen Formiate daneben weit zurücktreten. Man könnte allerdings einwenden, daß das bis zu 50% der Theorie an Assimilationsprodukten und insbesondere an Aceton, Furfurol und Empyreuma liefernde Salz des Lithiums ein einwertiges Metall enthält; aber man muß sich erinnern, daß das Lithium nach dem ganzen Habitus seiner Salze: Chlorid, Carbonat, Phosphat, sich vollkommen an die zweibasischen Erdalkalimetalle anschließt, und man wird begreifen, daß diese auf Assoziation der Salz-moleküle beruhende Übereinstimmung das an sich einwertige Lithium in seinen Salzen zu den zweiwertigen treten läßt.

Die unter 1 mit 3 stehenden Vorgänge können nun aber ein Verhältnis von Kohlenoxyd zu Wasserstoff höchstens = 1:1 geben, während dieses doch bei den Formiaten von Lithium-, Magnesium, Barium, Thorium 4—10-mal so groß ist. Es muß also noch ein anderer, nur Kohlenoxyd liefernder Vorgang möglich sein und die anderen hier sogar noch überwiegen. Dieser beruht

4. auf einer durch die Verschiebung des Wasserstoffs an die Metallsauerstoffatome eingeleiteten und dann durch die Bildung von Wasser und Oxyd bezw. Carbonat vervollständigten Spaltung nach dem Schema OCHO Me. Da bei unseren Versuchen stets Kohlen-

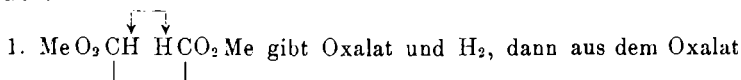
$\begin{array}{c} \downarrow \uparrow \\ \text{säure} \end{array}$ zugeleitet wurde, wird bei den stärker basischen Oxyden die

¹⁾ Über die Bedeutung der Glyoxylsäure für die Pflanzenphysiologie, siehe B. 25, 800 [1892]; 35, 2446 [1902]; 40, 4942 [1907].

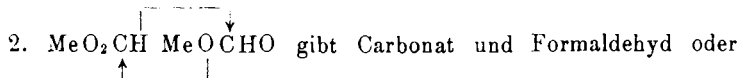
Carbonatbildung diese Spaltung begünstigen, womit die absteigend geordnete Reihenfolge des Kohlenoxyd-Wasserstoff-Verhältnisses ziemlich gut übereinstimmt: Li-, Mg-, Ba-, seltene Erdmetalle, Na-, K-, Ur-, Ca-, Mn-, Fe-, Ni-, Pb-, Zn-, Cu-Formiat. Für die auffallend hohe Stellung der seltenen Erdmetalle in dieser Reihe kommt in Betracht ihr ausgeprägtes Bestreben, in die hochkondensierten Oxyde überzugehen.

Vorgang 3 und 4 sind nun im Anfangsstadium einander sehr ähnlich, indem beide auf der Verschiebung des Wasserstoffs vom Kohlestoff weg an den Sauerstoff beruhen und damit läßt sich die Tatsache erklären, daß die Formiate mit dem höchsten $\text{CO}:\text{H}_2$ -Verhältnis auch am meisten Aceton, Furfurol, Emphyreuma und organische Kohle liefern.

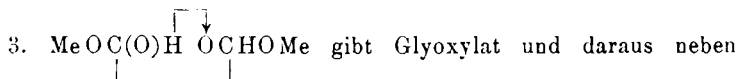
Stellt man die hier in Frage kommenden Vorgänge neben einander, nämlich:



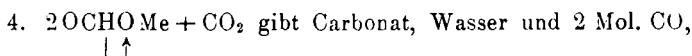
Carbonat und CO oder Metall und Kohlendioxyd, es bleibt also gasförmig und durch Lauge nicht absorbierbar: 1 Mol. $\text{H}_2 + 1$ Mol. CO oder nur 1 Mol. H_2 , wenn Oxalat hinterbleibt;



statt dessen 1 Mol. H_2 und 1 Mol. CO ;



Kohle, Emphyreuma, Furfurol, Aceton, Methylalkohol und auch in geringerer Menge CO mit H_2 ;



so sieht man, daß aus dem Verhältnis von $\text{CO}:\text{H}_2$ annähernd geschätzt werden kann, in welchem Betrage der Vorgang 4 zu den Vorgängen 1 und 2 sich abspielt. Man findet so für:

Lithiumformiat:	Vorgang 4 = 4.5-mal so viel als Vorgang 1 und 2,			
Magnesiumformiat:	» = 2.5-mal	»	»	»
Bariumformiat:	» = 1-mal	»	»	»
Thoriumformiat:	» = 2-mal	»	»	»
Yttrium-, Erbium-, Didym-, Cerformiat:	» = 1-mal bis 0.5-mal	»	»	»
Natrium-, Kaliumformiat:	» = 1-mal	»	»	»
Uran-, Calciumformiat:	» = 0.5-mal	»	»	»

Bei Eisenformiat dürfte der Zerfall ganz nach 1 und 2 vor sich gehen, während bei Zinkformiat mit dem außerordentlich niederen Verhältnis $\text{CO}:\text{H}_2 = 0.18:1$ anzunehmen ist, daß der Wasserdampf aus dem Krystallwasser oder der zugeleiteten feuchten Kohlensäure mit dem Kohlenoxyd an dem Zinkoxydkontakt weitgehend unter Bildung von Kohlensäure und Wasserstoff reagiert.

Nickel-, Blei- und Kupferformiate hinterlassen die freien Metalle und zerfallen weitaus überwiegend nach 1 und untergeordnet nach 2. Die nach 2 und namentlich nach 3 entstehenden organischen Produkte sind hier nicht mehr aufgeführt worden, weil sie schon im vorausgehenden experimentellen Teil hinlänglich berücksichtigt wurden.

Natürlich gelten diese Angaben nur für die von uns gewählten Bedingungen der Zersetzung, nämlich im Gemenge mit Quarzsand und im feuchten Kohlensäurestrom sowie bei rascher Erhitzung.

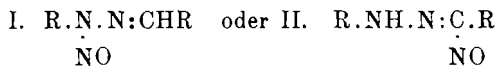
Es ist schon in dieser Arbeit gezeigt worden, daß sich der Verlauf der Zersetzung weitgehend beeinflussen läßt, und man wird erkannt haben, daß hier ein verhältnismäßig einfacher und wichtiger Gegenstand vorliegt, an dem die Abhängigkeit einer Reaktion von äußeren Bedingungen gründlich untersucht werden kann. Diese Arbeit wird demgemäß fortgesetzt werden. Auch haben wir die Reduktion der Ameisensäure noch auf anderem Wege erreicht und werden demnächst darüber berichten.

31. M. Busch und Herm. Kunder: Über Nitroso-hydrazone und deren Umlagerung.

[Aus dem Laboratorium für angew. Chemie der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 5. Januar 1916.)

Die Frage nach der Stellung der Nitrosogruppe in den Nitrosoaldehydazonen, welche entsprechend den Formeln:



Nitrosamine oder C-Nitrosoverbindungen sein können, ist s. Zt. von Bamberger und Pemsel in mehreren Abhandlungen¹⁾ eingehend erörtert und zugunsten der zweiten Formel entschieden worden. Von den angeführten Gründen kommen als wesentlich die beiden folgenden in Betracht:

¹⁾ B. 36, 57, 347 und 359 [1903].