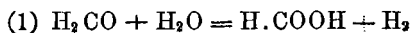


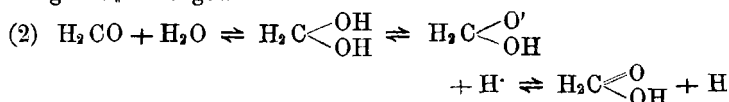
### 366. Erich Müller: Die alkoholische Vergärung des Formaldehyds durch Osmium.

(Eingegangen am 8. November 1921.)

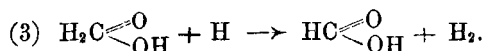
In einer früheren Mitteilung<sup>1)</sup> konnte ich zeigen, daß der Formaldehyd in alkalischer Lösung unter dem Einfluß verschiedener Metalle einem Zerfall unterliegt, der nach der Bruttogleichung:



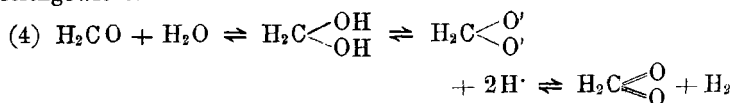
verläuft, also unter Wasserstoff-Entwicklung zur Bildung von Ameisensäure führt. Unter den katalysierenden Metallen zeichnete sich das Rhodium vor den anderen durch eine außerordentliche Wirkung aus. Diese Reaktion bezeichnete ich als innere Dehydroxydation, weil nach meiner Auffassung in einer wäßrigen Formaldehyd-Lösung das Gleichgewicht:



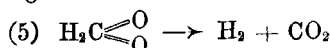
besteht, bei dem der Oxyaldehyd  $\text{H}_2\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$  durch innere Oxydation, nämlich des Formaldehyd-Anions durch das Wasserstoff-Ion, entsteht, und durch den Katalysator unter Wasserstoff-Entwicklung zum Zerfall gebracht wird nach:



Es erschien mir möglich, daß bei veränderten Versuchsbedingungen die Katalyse auch in anderer Weise verlaufen könnte. Wenn nämlich in der wäßrigen Formaldehyd-Lösung das auch mögliche Gleichgewicht:



besteht, dann erscheint eine Einwirkung von Katalysatoren auf den Dioxyaldehyd  $\text{H}_2\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{O} \end{smallmatrix}$  nach



denkbar.

Nach vielfachen Versuchen wurde im Osmium ein Metall gefunden, welches in der Tat aus neutraler Formaldehyd-Lösung Entwicklung von Kohlensäure bewirkt, der indessen — und auch nur,

<sup>1)</sup> Z. El. Ch. 20, 367 [1914] (C. 1914, II 460).

wenn sich die Reaktion bei höherer Temperatur abspielt — nur verschwindende Mengen von Wasserstoff beigemischt sind. Die Vermutung, daß es sich hier um einen Zerfall des Formaldehyds in Methylalkohol und Kohlensäure handelt nach:



ließ sich leicht durch den Versuch bestätigen.

*Bereitung des Osmiums:* Aus Osmiumchlorid-Lösung Osmiumoxyd gefällt, im Wasserstoff reduziert. Metall zu Osmiumsäure oxydiert, in alkoholische Kalilauge destilliert. Aus dieser wieder Osmiumoxyd gewonnen, in Wasserstoff bei 250° reduziert, im Stickstoff erkalten gelassen.

*Bereitung des Formaldehyds:* Paraformaldehyd mit Schwefelsäure am Rückflußkühler erhitzt, Aldehyd abdestilliert. Destillat 28-proz. Formaldehyd, frei von Ameisensäure und Methylalkohol.

Zunächst wurden 20 ccm Aldehydlösung mit 0.2 g Osmium bei Zimmertemperatur zusammengebracht: In 1 Tag entwickelt 115.1 ccm Gas, enthaltend außer verdrängter Luft nur CO<sub>2</sub>.

Um die Reaktion zu beschleunigen, wurde ein gleicher Versuch bei 50° angestellt: In 6 Stdn. entwickelt 69.0 ccm Gas mit 62.7 ccm CO<sub>2</sub>, 1.3 ccm H<sub>2</sub>, Rest verdrängte Luft.

Die Geschwindigkeit der Gasentwicklung ließ in jedem Falle bald nach. Nicht an einer Veränderung der Lösung lag die Erlahmung des Vorganges, sondern an der des Osmiums. Denn mit frischem Metall belebte sich die Reaktion in der gebrauchten Lösung, mit gebrauchtem Metall und frischer Lösung nicht.

Um den Vorgang in größerem Umfang in schicklicher Zeit sich vollziehen zu lassen und so den gebildeten Alkohol nachweisen zu können, mußte nach den gemachten Erfahrungen wenig Aldehydlösung mit viel Osmium zusammengebracht werden.

In ein kurzes Reagensglas kamen 3 g Osmium und 10 ccm 28-proz. Formaldehyd-Lösung. Vermittels durchbohrten Gummistopfens und eingesteckten Knierohrs wurde angeschlossen ein Chlorcalcium-Rohr, ein Kaliapparat und wieder ein Chlorcalcium Rohr. Gase, welche sich entwickelten, mußten diese Gefäße durchziehen und wurden zum Schluß über Wasser aufgefangen. Der zu verschiedenen Zeiten gewogene Kaliapparat zeigte die entwickelte Kohlensäure an.

Es wurden entwickelt	g CO <sub>2</sub>	pro Tag
vom 1.— 6. Tag . . .	0.8736	0.1456
» 6.— 9. » . . .	0.0662	0.0221
» 9.—12. » . . .	0.0444	0.0148
» 12.—22. » . . .	0.1623	0.0162
» 22.—30. » . . .	0.0644	0.0058
i. Sa.	1.3109	

Nach Gleichung (6) können bilden

90 g Formaldehyd: 44 g CO<sub>2</sub> und 64 g Methylalkohol,  
die in 10 ccm enthaltenen

2.8 g Formaldehyd: 1.368 » » » 1.99 » »

Als die Zunahme des Kaliapparats 1.3109 g betrug, wurde die Ausgangslösung auf Formaldehyd geprüft. Die Reaktion fiel negativ aus. In früheren Versuchsstadien war schon zweimal mit positivem Ergebnis auf diesen Stoff untersucht worden, wobei nicht zu vermeiden war, daß etwas Kohlensäure verloren ging. Nur zu Beginn des Versuches waren am Ende der Apparatur 10 ccm Gas ausgetreten, die sich als verdrängte Luft erwiesen. Bildung von Wasserstoffgas konnte nicht festgestellt werden.

Die Reaktionsflüssigkeit, die schon qualitativ die Reaktionen des Methylalkohols aufwies, wurde durch ein Filter gegossen, das Osmium mit wenig Wasser gewaschen. Von 15 ccm der so erhaltenen Flüssigkeit wurden aus einem Kölbchen mit Fraktionieraufsatz 5 ccm abdestilliert. Diese lieferten nach Trocknen über entwässertem Kupfersulfat im Fraktionierkölbchen 1.2 ccm eines zwischen 66—68° übergehenden Destillats, das sich nach allen seinen Reaktionen als Methylalkohol erwies. Daß nicht die nach Gleichung (6) zu erwartenden 1.99 g erhalten wurden, erklärt sich wohl aus der Verarbeitung so geringer Mengen.

Es steht also fest, daß das Osmium eine alkoholische Vergärung des Formaldehyds bewirkt, was im Hinblick auf die Beziehungen desselben zum Zucker interessant ist.

Auf die theoretische Seite der Reaktion soll erst eingegangen werden, wenn ein größeres Versuchsmaterial auch über das Verhalten anderer Aldehyde vorliegt.

Dresden, den 6. November 1921.