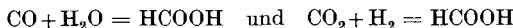


156. Die katalytische Reduktion von Erdalkalihydrogencarbonaten mit Wasserstoff

von A. Guyer, A. Bieler und E. Züger.

(30. VI. 55.)

Die von den Oxyden des Kohlenstoffs ausgehenden Synthesen der Ameisensäure gemäss den Gleichungen



können nach den von *G. Bredig, S. R. Carter & M. Enderli*¹⁾ untersuchten Gleichgewichtslagen nur zu sehr verdünnten wässerigen Lösungen der Säure führen. Durch Bindung derselben an Alkalien oder Erdalkalien ist es gelungen, die Synthese der Formiate aus Kohlenmonoxyd durchzuführen, auf welchem Prinzip die heute gebräuchlichen Verfahren der Ameisensäure-Herstellung beruhen. Schon frühzeitig ist auch die Heranziehung des Kohlendioxyds zur Synthese von Ameisensäure oder Formiaten versucht worden. Den gegenüber der Synthese aus Kohlenmonoxyd bedeutend grösseren Energiebedarf hat man zuerst durch elektrolytische Verfahren, in neuerer Zeit mit Hilfe der Hochdruckreduktion zu decken versucht. Das letztere Prinzip führte zur Ausarbeitung verschiedener Methoden, die auf der katalytischen Reduktion der in Form von Alkalihydrogencarbonaten vorliegenden Kohlensäure mit Hilfe von Platin- oder Nickelkatalysatoren beruhen.

*A. Stalder*²⁾ hat in theoretischen und experimentellen Untersuchungen die Gleichgewichtslagen der verschiedenen bei der Reduktion der Alkalihydrogencarbonate mit Wasserstoff auftretenden Reaktionen ermittelt. Er hat dabei gefunden, dass die Alkalihydrogencarbonate unter hohen Wasserstoffdrücken bei Temperaturen über 270° ohne Anwendung von Katalysatoren praktisch vollständig zu Formiaten reduziert werden; unterhalb 270° waren zur Beschleunigung der Reaktion Katalysatoren erforderlich, als welche besonders Nickelchromit und Palladium eine für die Formiatbildung spezifische Wirkung zeigten. Die an den Hydrogencarbonaten des Natriums, Kaliums, Rubidiums und Cäsiums durchgeföhrten Reduktionen ergeben in ihrem Verlauf keine wesentlichen Abweichungen voneinander. Hingegen gelang die Reduktion von Lithiumhydrogencarbonat unter denselben Bedingungen nur in geringerem Masse, was auf die

¹⁾ *G. Bredig, S. R. Carter & M. Enderli*, *Mh. Chem.* **53/54**, 1023 (1929).

²⁾ *A. Stalder*, Über die Reduktion von Alkalicarbonaten mit Wasserstoff, Diss. ETH. Zürich 1953 (mit Verzeichnis der Literatur über die Reduktion von Carbonaten zu Formiaten).

im Vergleich zu den übrigen Alkalihydrogencarbonaten geringere Löslichkeit und leichtere Zersetzbarkeit des Lithiumhydrogencarbonates zurückgeführt werden kann.

Die Reduktion der an Calcium gebundenen Kohlensäure zu Ameisensäure ist erstmals von *G. Bredig & S. R. Carter*¹⁾ durchgeführt worden, indem sie Calciumhydrogencarbonat in wässriger Lösung unter Kohlendioxyd- und Wasserstoffdruck mit Palladiummohr behandelten. Über die Reduktion der übrigen Erdalkalihydrogencarbonate liegen keine Untersuchungen vor. Die oben erwähnten Beobachtungen von *A. Stalder* veranlassten uns daher, die Untersuchungen auf die den Lithiumverbindungen nahestehenden entsprechenden Verbindungen der Erdalkalimetalle auszudehnen²⁾.

Reduktion von Calciumhydrogencarbonat. Im Gegensatz zu den Alkalihydrogencarbonaten konnte Calciumhydrogencarbonat mit Wasserstoff bei 150 bis 300° und einem Druck von 350 kg/cm² ohne Anwendung von Katalysatoren nur in einem Ausmass von 0,5 bis 1,5% zu Formiat reduziert werden. Es wurde versucht, die Umsetzung durch Anwendung von Katalysatoren zu beschleunigen. Als besonders aktiv erwies sich *Raney-Nickel*, während die aus Nickelformiat und -nitrat durch Reduktion hergestellten Nickel-Katalysatoren, ferner *Raney-Kobalt*, Platin und Palladium erst bei höheren Temperaturen wirksam wurden, ohne die Aktivität des *Raney-Nickels* zu erreichen. Die Reduktion des Calciumhydrogencarbonats zu Formiat wird durch Anwendung relativ grosser Mengen *Raney-Nickel* begünstigt; die höchsten Umsätze wurden erst mit der zwei- bis dreifachen Menge Katalysator, bezogen auf das Hydrogencarbonat, erreicht.

Um möglichst viel Calciumhydrogencarbonat in Lösung zu bringen, erwies sich die Aufrechterhaltung eines genügend hohen CO₂-Partialdruckes als wesentlich. Die Formiatbildung zeigte bis zu einem CO₂-Druck von 30 kg/cm² ein rasches, bei noch höheren Drucken nur noch ein geringes Ansteigen.

Die günstigste Temperatur für die Reduktion von Calciumhydrogencarbonat in Gegenwart von *Raney-Nickel* liegt, wie Tab. 1 zeigt, um 125°, während bei höheren Temperaturen die Umsetzung geringer wird.

Tabelle 1.

Katalytische Reduktion von Calciumhydrogencarbonat bei verschiedenen Temperaturen, bei 200 kg/cm² Totaldruck zu Beginn.

Temperatur °C.	100	125	150	175
Maximaler Totaldruck (kg/cm ²)	250	256	264	272
Calciumformiat (% d.Th.)	45,5	64,4	38,3	21,0

¹⁾ *G. Bredig & S. R. Carter*, Ber. deutsch. chem. Ges. **47**, 541 (1914).

²⁾ *E. Züger*, Über die Reduktion von Bicarbonaten der Erdalkalien und des Ammoniums mit Wasserstoff, Diss. ETH. Zürich 1955.

Einen wesentlichen Einfluss auf die Reduktion von Calciumhydrogencarbonat übt der sich aus den Partialdrucken von Kohlenstoffdioxid, Wasserstoff und Wasser zusammensetzende Gesamtdruck aus. Die bei einem konstanten CO_2 -Partialdruck von 30 kg/cm² bei Versuchsbeginn und steigendem Gesamtdruck erhaltenen Resultate sind aus Tab. 2 ersichtlich.

Tabelle 2.

Katalytische Reduktion von Calciumhydrogencarbonat bei 125°, in Abhängigkeit vom Gesamtdruck.

Gesamtdruck (kg/cm ²) bei Beginn	100	150	200	250	300
Maximum	138	188	256	310	378
Calciumformiat (% d.Th.)	33,5	46,8	64,4	77,8	83,3

Die Umsetzung zu Calciumformiat nimmt mit der Reaktionsdauer zu, erreicht ein Maximum und nimmt wieder ab. Das Maximum wird um so rascher erreicht, je höher die Temperatur ist. Die bei 125° gemessenen Werte sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Tabelle 3.

Katalytische Reduktion von Calciumhydrogencarbonat bei 125°, als Funktion der Reaktionsdauer bei 200 kg/cm² Anfangsdruck.

Reaktionsdauer (Std.)	1	5	7	16	21
Maximaldruck (kg/cm ²)	255	256	255	256	254
Calciumformiat (% d.Th.)	32,5	53,5	55,2	64,8	62,3

Katalytische Reduktion der Hydrogencarbonate von Barium und Magnesium. Die an Hand von Calciumhydrogencarbonat ermittelten Bedingungen für die katalytische Reduktion zu Formiat konnten im wesentlichen auch auf die Hydrogencarbonate der übrigen Erdalkalimetalle angewandt werden. Insbesondere zeigte das Strontiumhydrogencarbonat ein dem Calciumsalz analoges Verhalten. Bei den leichter löslichen Hydrogencarbonaten des Bariums und des Magnesiums geht die Reduktion rascher vor sich, und die Formiatbildung erreicht bei gleichen Reaktionsbedingungen höhere Werte als mit Calciumhydrogencarbonat. Die nach 15 Stunden erreichten Umsetzungen von Calcium-, Barium- und Magnesiumhydrogencarbonat zu den Formiaten sind in Tab. 4 einander gegenübergestellt.

Tabelle 4.

Katalytische Reduktion verschiedener Erdalkalihydrogencarbonate bei 125° und 200 kg/cm² Anfangsdruck.

Hydrogencarbonat des	Ca	Ba	Mg
Maximaldruck (kg/cm ²)	260	254	250
Formiat (% d.Th.)	26,2	38,0	56,0

Zersetzung von Calciumformiat. Der zeitliche Verlauf der Reduktion von Calciumhydrogencarbonat zu Formiat lässt erkennen, dass neben der Formiatbildung gleichzeitig eine Zersetzung des Formiats vor sich geht. Versuche mit Calciumformiat und Wasser im geschlossenen Gefäß ergaben, dass in Gegenwart von *Raney-Nickel* die Zersetzung schon unterhalb 125° beginnt und bei 225 bis 250° vollständig ist. In stark verdünnten Lösungen tritt die vollständige Zersetzung schon bei niedrigeren Temperaturen ein. Das sich bei der Zersetzung bildende Gasgemisch bestand aus Methan, Kohlendioxyd, Kohlenmonoxyd und Wasserstoff. Bis zu 225° überwog darin der Wasserstoff, bei 250° hingegen das Methan. Die Zersetzung der Formiate von Magnesium, Strontium und Barium zeigte von derjenigen des Calciumformiates nur geringfügige Abweichungen.

Um den Zersetzungsgrad des Calciumformiates unter den bei der katalytischen Reduktion von Hydrogencarbonat herrschenden Bedingungen zu ermitteln, wurde bei den Versuchen das Reaktionsgefäß unter den Druck von Wasserstoff und Kohlendioxyd gesetzt. Ferner wurde an deren Stelle auch Stickstoff als inertes Gas verwendet. Bei Anwendung von $0,01$ Mol Calciumformiat in 50 cm^3 Wasser wurden bei 125° und in Gegenwart von *Raney-Nickel* die in Tab. 5 zusammengestellten Resultate erhalten.

Tabelle 5.

Zersetzung von Calciumformiat bei 125° unter dem Druck verschiedener Gase bei 100 kg/cm^2 Anfangsdruck.

Gas	H_2	H_2/CO_2 (70/30)	N_2
Maximaldruck (kg/cm^2)	128	130	135
Zersetztes Calciumformiat (%)	67	40	83

Wasserstoff und Kohlendioxyd üben somit auf die Zersetzung des Calciumformiats eine stark hemmende Wirkung aus. Bei Erhöhung der Calciumformiat-Konzentration im Wasser von $0,01$ auf $0,05$ Mol pro 50 cm^3 vermindert sich der Zersetzunggrad um mehr als die Hälfte.

Experimenteller Teil.

Ausgangsprodukte: Die reinen Erdalkalcarbonate wurden im Autoklaven durch Einwirkung von Kohlensäure zu Hydrogencarbonaten umgesetzt. An Stelle von reinem Magnesiumcarbonat kamen auch das basische Carbonat sowie Magnesiumcarbonat-trihydrat und Magnesiummonoxyd zur Anwendung, welche Verbindungen durch Kohlensäure ebenfalls zu Hydrogencarbonat umgesetzt wurden.

Apparatur: Autoklaven von 100 und 200 cm^3 Inhalt aus Spezialstahl mit elektrischer Heizung und den für Temperatur- und Druckmessungen erforderlichen Einrichtungen. Kohlendioxyd und Wasserstoff wurden aus Druckflaschen in den Autoklaven eingeleitet. Die Durchmischung des Autoklaveninhaltes erfolgte durch mechanisches Schütteln mit 148 Bewegungen pro Min.

Katalysatoren: Die Herstellung von *Raney-Nickel* sowie weiterer Nickel-Katalysatoren und von Platin- und Palladium-Katalysatoren erfolgte nach den üblichen Laboratoriumsmethoden.

Analytisches: Zur Bestimmung der Erdalkaliformiate wurden die wässerigen Lösungen mit einem Überschuss von Natriumcarbonat versetzt und damit die Erdalkalimetalle als Carbonate ausgefällt. Im Filtrat wurde das Natriumformiat jodometrisch nach *F. Blackadder (Treadwell, Lehrb. d. analyt. Chemie, 2. Bd., S. 535, 19. Aufl.)* bestimmt.

Die nach der Reaktion im Autoklaven enthaltenen Gase wurden nach der Entspannung mit einer Gasuhr gemessen und in einem *Orsat*-Apparat auf ihren Gehalt an Wasserstoff, Kohlendioxyd, Kohlenmonoxyd und Methan untersucht.

Katalytische Reduktion von Calciumhydrogencarbonat: Zur Ermittlung des Temperatureinflusses wurden 1,001 g (0,01 Mol) Calciumcarbonat im Autoklaven in 50 cm³ Wasser aufgeschlämmt und mit 2 g *Raney-Nickel* versetzt. Nach Ausspülen der Luft mit CO₂ wurden 30 kg/cm² CO₂-Druck, dann H₂ bis zu einem Gesamtdruck von 200 kg/cm² aufgepresst. Der Autoklav wurde bei der gewünschten Reaktionstemperatur 15 Std. geschüttelt. Nach Abkühlen wurden die Gase entspannt und für die Analyse aufgefangen, der Autoklav geöffnet und entleert.

Zur Ermittlung des Druckeinflusses wurde nach Einfüllen von CO₂ mit einem Druck von 30 kg/cm² H₂ bis zum gewünschten Gesamtdruck aufgepresst und der Autoklav 15 Std. bei 125° geschüttelt. Die Versuche mit verschieden langer Reaktionsdauer wurden mit den oben erwähnten Ansätzen bei 125°, 30 kg/cm² CO₂-Druck und 200 kg/cm² Gesamtanfangsdruck durchgeführt.

Katalytische Reduktion der Hydrogencarbonate des Calciums, Bariums und Magnesiums: 2,502 (0,025 Mol) Calciumcarbonat wurden in 50 cm³ Wasser aufgeschlämmt und mit 2 g *Raney-Nickel* versetzt. Der Autoklav wurde unter einem CO₂-Druck von 30 kg/cm² und einem Gesamtdruck von 200 kg/cm² 15 Std. bei 125° geschüttelt.

4,935 g (0,025 Mol) Bariumcarbonat bzw. 4,210 g basisches Magnesiumcarbonat wurden unter den oben angegebenen Bedingungen behandelt.

Katalytische Zersetzung der Erdalkaliformiate: 13,012 g (0,1 Mol) Calciumformiat oder die äquivalenten Mengen von Barium-, Strontium- und Magnesiumformiat wurden mit 2,5 g *Raney-Nickel* im Autoklaven in 50 cm³ Wasser aufgeschlämmt und 3 Std. bei Temperaturen von 125–250° geschüttelt. Nach Abkühlung wurden die entstandenen Gase entspannt, gemessen und analysiert. In der Lösung wurde das nicht zersetzte Formiat bestimmt.

Zur Untersuchung der Zersetzung von Calciumformiat unter Gasdruck wurden 1,301 g (0,01 Mol) Calciumformiat und 2,5 g *Raney-Nickel* im Autoklaven mit 50 cm³ Wasser versetzt. Dann wurden Wasserstoff, bzw. Stickstoff oder ein CO₂–H₂-Gemisch (30 + 70%) mit einem Druck von 100 kg/cm² aufgepresst und der Autoklav 3 Std. bei 125° geschüttelt. Die Untersuchung der Reaktionsgase und der Lösung erfolgte in der oben beschriebenen Weise.

Zusammenfassung.

Es wurde die Reduktion von Calciumhydrogencarbonat zu Formiat unter Wasserstoff- und Kohlendioxyddruck, mit und ohne Katalysatoren untersucht. Nur die katalytische Reduktion führte zu einer nennenswerten Umsetzung.

Es wurden vergleichende Untersuchungen über die katalytische Reduktion der verschiedenen Erdalkalihydrogencarbonate durchgeführt.

Es wurde die neben der Bildung gleichzeitig verlaufende, katalytisch beeinflusste Zersetzung der Erdalkaliformiate untersucht.

Technisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.