

257. Hans Jahn: Studien über die Zersetzung einfacher, organischer Verbindungen durch Zinkstaub.

I. Mittheilung.

[Der kaiserl. Akad. der Wissensch. vorgel. in der Sitzung vom 15. April 1880.]
(Eingegangen am 10. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die interessanten Zersetzungen, welche zahlreiche, organische Verbindungen beim Erhitzen mit Zinkstaub erleiden, sind namentlich in neuerer Zeit oft und mit Vortheil zur Aufklärung der Constitution der betreffenden Verbindungen benutzt worden, ohne dass man bis jetzt in allen Fällen einen klaren Einblick in den Mechanismus dieser Zersetzungen gewonnen hätte. Es schien daher nicht ohne Interesse zu sein, die Zersetzung einfacher, organischer, ihrer Constitution nach vollkommen aufgeklärter Verbindungen durch Zinkstaub einer genaueren Untersuchung zu unterziehen.

Ich habe mich zunächst dem Studium der Alkohole zugewendet, vorbehaltlich auf andere Verbindungen, wie Aether, Säuren, Ester etc. bei einer späteren Gelegenheit zurückzukommen. Die Versuche sind meist in der Art ausgeführt, dass die sorgfältig entwässerten Alkohole über Zinkstaub destillirt wurden, der in einem Verbrennungsofen erwärmt wurde. Um die Erscheinungen durch secundäre Prozesse thunlichst wenig zu compliciren, wurde dafür Sorge getragen, dass der Zinkstaub nie ins Glühen gerieth. Die entweichenden Gase wurden dann durch zwei Kolben geleitet, von denen der eine leer und mit Eis oder Schnee gut gekühlt, der andere dagegen, um die Alkoholdämpfe zurückzuhalten, mit Wasser gefüllt war. Die Gase wurden theils über Wasser, theils in der von Bunsen angegebenen Weise in Röhrchen, die nach Beendigung des Versuches abgeschmolzen wurden, aufgesammelt.

Methylalkohol.

Ich verwendete zu meinen Versuchen reinen, durch Destillation über metallischem Natrium vollständig entwässerten Alkohol. Es trat, sowie der Alkoholdampf mit dem erwärmten Zinkstaub in Berührung kam, eine lebhafte Gasentwicklung ein, während sich in dem leeren, gekühlten Kolben eine leicht bewegliche, schwach fluorescirende Flüssigkeit ansammelte. Dieselbe wurde im Linnemann'schen Apparat fraktionirt destillirt und erwies sich als im Wesentlichen aus unzersetztem Holzgeist bestehend, dem nur verschwindende Spuren von höher siedenden Flüssigkeiten beigemischt waren. Einen Aufschluss über die Zersetzung des Alkoholes konnte also nur die Untersuchung der bei der Reaktion entwickelten Gase liefern, und diese hat das

Resultat ergeben, dass der Methylalkohol durch den Zinkstaub glatt auf in Kohlenoxyd und Wasserstoff gespalten wird.

So erhielt ich:

I) Kontraktion 1.2940 II) Kontraktion 1.2068

Kohlensäure 0.2726 Kohlensäure 0.3432,

beides, Kontraktion sowohl, als die durch die Explosion entstandene Kohlensäure auf die Einheit des Gasvolumens berechnet. Daraus berechnet sich, nach den Gleichungen:

$$\frac{3x}{2} + \frac{y}{2} = a$$

$$y = b,$$

wenn wir mit x das Wasserstoff-, mit y das Kohlenoxydvolum, mit a die Kontraktion, mit b die gefundene Kohlensäure bezeichnen, für die Zusammensetzung der beiden Gasproben:

I) Wasserstoff = 0.7718 II) Wasserstoff = 0.6901

Kohlenoxyd = 0.2726 Kohlenoxyd = 0.3432

1.0444

1.0333.

Ich will nicht unerwähnt lassen, dass der Beweis für die Abwesenheit des Acetylens oder eines anderen, ungesättigten Gases durch einen Absorptionsversuch mit rauchender Schwefelsäure erbracht wurde. Das Volum ändert sich nicht, und die Analyse des Gases nach der Behandlung mit rauchender Schwefelsäure ergab dieselbe Zusammensetzung, wie vor derselben.

Ich fand vor der Absorption:

Wasserstoff = 0.7718

Kohlenoxyd = 0.2726,

nach der Absorption:

Wasserstoff = 0.7526

Kohlenoxyd = 0.2915.

Wenn nun auch diese Analysen, trotzdem dass, wegen der leider unvermeidlichen Verunreinigung der Gasproben durch Dämpfe, die gewünschte Genauigkeit nicht erreicht werden konnte, doch ziemlich unzweideutig für die Richtigkeit meiner Annahme sprachen, so erschien es doch erwünscht, noch von einer anderen Seite her den Beweis für die Gegenwart des Kohlenoxydes zu erbringen.

E. Ludwig ¹⁾ hat bekanntlich den Nachweis geliefert, dass Kohlenoxyd durch eine Lösung von Chromsäure leicht und vollständig oxydirt wird, und es liegt in dieser Beobachtung die Möglichkeit, einen zweifachen Beweis für die Gegenwart des Kohlenoxydes in dem vorliegenden Gase zu erbringen. Denn da Kohlenoxyd bei der Oxydation ein seinem eigenen Volumen gleiches Volumen Kohlensäure liefert, so musste erstens das Gasvolumen durch die Oxydation nicht geändert

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 162, 47.

werden, und zweitens musste das nach der Oxydation gefundene Kohlensäurevolumen dem eudiometrisch gefundenen Kohlenoxydvolumen gleich sein. Es schien jedoch geboten, ehe ich das aus dem Methylalkohole erhaltene Gas in dieser Richtung untersuchte, durch Versuche an Wasserstoff-Kohlenoxydgemengen einem Einwurf zu begegnen, den man möglicher Weise machen konnte. Insofern nämlich bei günstiger Temperatur und hinreichender Concentration der Chromsäurelösung der Wasserstoff gleichfalls angegriffen wird, konnte man einwenden, dass das Constantbleiben des Volumens ein zufälliges sei, indem die Volumvergrößerung bei der Oxydation des kohlenstoffhaltigen Gases der Contraction bei der Oxydation des Wasserstoffes annähernd gleich sein konnte. Dieser Einwurf wurde durch Versuche in der eben angedeuteten Richtung entkräftet.

Ich fand bei der Oxydation eines Gemenges von Kohlenoxyd und Wasserstoff:

	Volumen, red. auf 0° C. u. 1 m Druck
Ursprüngliches Volumen	108.77
Nach der Oxydation	108.84
Nach Absorption der Kohlensäure	53.10.

Das Volumen war also constant geblieben, die von mir benutzte Chromsäurelösung hatte mithin den Wasserstoff nicht angegriffen. Ferner waren, für die Volumeinheit des Gases berechnet:

0.512 Vol. Kohlensäure

gebildet worden, das Gas enthielt mithin nach diesem Versuch: 0.5620 Vol. Kohlenoxyd, während ein eudiometrischer Versuch 0.5655 ergab, also hinreichend übereinstimmend, um die in Aussicht genommene Methode als für den vorliegenden Zweck brauchbar erscheinen zu lassen ¹⁾.

¹⁾ Einige Worte seien mir an dieser Stelle gestattet, über die Art und Weise, wie ich mir ein Gemenge von Kohlenoxyd und Wasserstoff herstellte. Prof. Ludwig hat nämlich schon vor langer Zeit die interessante Beobachtung gemacht, dass Kohlensäure durch erwärmten Zinkstaub zu Kohlenoxyd reducirt wird, und zwar geht, wenn man den Gasstrom nicht zu schnell über den Zinkstaub streichen lässt, die Reduktion quantitativ vor sich. Mit Ermächtigung des Hrn. Ludwig habe ich diese interessante Erscheinung etwas näher studirt. Ich habe in der Weise experimentirt, dass ich ein Rohr mit Mangancarbonat und Zinkstaub beschickte, in der Weise, wie man die Röhren für Stickstoffbestimmungen herzurichten pflegt, und die Temperatur im Ofen so regulirte, dass die feuchte Kohlensäure im langsamen Strome den Zinkstaub passirte. Das Gas wurde beim Austritt aus dem Rohr direkt über Quecksilber aufgefangen. Ich habe zahlreiche, derartige Versuche angestellt, und ausnahmslos gefunden, dass das Gas nur noch Spuren von Kohlensäure enthält, dass die Reduktion also eine quantitative ist. So fand ich, um einen Versuch anzuführen:

	Volum, red. auf 0° C. u. 1 m Druck
Ursprüngliches Volumen	71.105
Nach Absorption der Kohlensäure	71.009
Differenz	0.096.

Ein analoger Versuch mit dem aus Methylalkohol gewonnenen Gase ergab:

	Volum, red. auf 0° C. u. 1 m Druck
Ursprüngliches Volumen	94.13
Nach der Oxydation	94.73
Nach Absorption der Kohlensäure	65.90,

es war also auch hier das Volumen constant geblieben, und es berechnet sich aus dem Volumen der bei der Oxydation gebildeten Kohlensäure, dass die Volumeinheit des Gases:

0.306 Vol. Kohlenoxyd

enthalte, also in ziemlich naher Uebereinstimmung mit dem eudiometrischen Versuch (0.2915), so dass die Richtigkeit der obigen Annahme als erwiesen betrachtet werden konnte.

Es blieb noch eine Frage zu beantworten. Die obigen Analysen haben alle eine etwas zu grosse Contraction ergeben, und es lag nahe, zu vermuthen, ob nicht neben dem Kohlenoxyd, das die überwiegende Menge des kohlenstoffhaltigen Gases ausmacht, ein zweites Gas, etwa Grubengas, das durch eine Reduktion des Methylalkoholes entstanden sein konnte, in dem Gase enthalten sei. Diese Frage liess sich einfach durch die Analyse des durch Chromsäure oxydirten Gases erledigen, da Grubengas allein durch Chromsäure nicht angegriffen wird. Der Versuch erwies nun in der That, dass geringe Mengen von Grubengas in dem Gase vorhanden sein müssen. Ich fand nämlich bei der Analyse einer oxydirten Gasprobe, für die Einheit des Gasvolumens:

$$\text{Contraction} = 1.535$$

$$\text{Kohlensäure} = 0.088,$$

mithin gemäss den Gleichungen:

$$\frac{3x}{2} + 2y = 1.536$$

$$y = 0.088$$

$$\text{Wasserstoff} = 0.906$$

$$\text{Grubengas} = 0.088$$

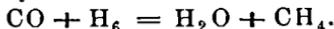
$$0.994.$$

Für die Menge des von der Volumeinheit des Gases zu seiner Verpuffung verbrauchten Sauerstoffes ergab sich:

$$0.627,$$

während sie der Theorie nach, $\left(\frac{x}{2} + 2y\right)$ 0.629 beträgt.

Das Grubengas muss jedenfalls direkt aus dem Methylalkohol entstehen und nicht, wie man vielleicht vermuthen könnte, durch Reduktion des Kohlenoxydes durch Wasserstoff etwa nach der Gleichung:



Alle Versuche, eine solche Reduktion einzuleiten, haben bislang negative Resultate ergeben.

Aethylalkohol.

Saussure ¹⁾ fand, dass der Aethylalkohol beim Durchleiten durch glühende Röhren sich in Wasserstoff, Grubengas und Kohlenoxyd zerlegt. Es war nach den Erfahrungen, die ich beim Methylalkohol gemacht hatte, allerdings zu vermuthen, dass die Zersetzung im soeben angedeuteten Sinne vor sich gehen würde, dass also eine vollständige Sprengung des Alkoholmoleküls einträte, allein es war auf Grund der Beobachtung, dass geringe Mengen des Methylalkoholes gleichzeitig zu Grubengas reducirt werden, zu erwarten, dass auch aus dem Aethylalkohol ein demselben näher stehendes Zersetzungsprodukt müsse erhalten werden können. Beide Erwartungen haben denn auch durch das Experiment ihre vollständige Bestätigung gefunden, nur hat sich der wesentliche Unterschied zwischen dem Methyl- und dem Aethylalkohol ergeben, dass, während bei dem ersteren die beiden Zersetzungen stets gleichzeitig auftreten, sie sich bei dem letzteren unter geeigneten Versuchsverbindungen vollständig von einander trennen lassen.

Destillirt man Aethylalkohol über dunkelroth glühenden Zinkstaub, so zerfällt er glatt in Grubengas, Kohlenoxyd und Wasserstoff. Ich will, indem ich in Bezug auf die analytischen Belege auf meine demnächst in den Sitzungsberichten der hiesigen Akademie der Wissenschaften erscheinende Abhandlung verweise, nur einen Versuch erwähnen.

Die Analyse einer direkt gewonnenen Gasprobe hatte ergeben, dass dieselbe in der Einheit des Volumens enthielt:

$$\text{Wasserstoff} = 0.497$$

$$\text{Grubengas} = 0.271$$

$$\text{Kohlenoxyd} = 0.232.$$

Wenn nun in der That, wie vorausgesetzt wurde, das Gas aus Grubengas, Kohlenoxyd und Wasserstoff bestand, so musste nicht allein der Oxydationsversuch dieselbe Kohlenoxydmenge ergeben, wie die eudiometrische Analyse, sondern es musste auch das relative Verhältniss der Grubengas- und Wasserstoffmengen durch die Oxydation keine Veränderung erleiden.

Der Oxydationsversuch ergab nun, dass die Volumeinheit des Gases

$$0.221 \text{ Vol. Kohlenoxyd}$$

enthält, was mit dem Resultat der eudiometrischen Analyse befriedigend übereinstimmt; und für die Zusammensetzung des Gases nach der Oxydation wurde gefunden:

$$\text{Wasserstoff} = 0.674$$

$$\text{Grubengas} = 0.365$$

$$\hline 1.039.$$

¹⁾ Gmelin, Handbuch IV, 552.

Es ergibt sich also für das ursprüngliche Gas:

$$\text{CH}_4 : \text{H} = 1.0 : 1.83,$$

für das oxydirte:

$$\text{CH}_4 : \text{H} = 1.0 : 1.85,$$

also scharf dasselbe Verhältniss, so dass man es für vollkommen erwiesen betrachten konnte, dass das Gas die drei vorausgesetzten Bestandtheile enthielt.

Ganz anders verläuft nun die Reaktion, wenn man während des Versuches die Temperatur derartig regulirt, dass der Zinkstaub nie ins Glühen kommt. In dem Falle zersetzt sich der Alkohol glatt in Aethylen und Wasser, welches letztere durch weitere Reaktion des Zinkstaubes reducirt wird. So ergab mir z. B. die Analyse einer unter diesen Bedingungen erhaltenen Gasprobe:

$$\begin{array}{r} \text{Wasserstoff} = 0.8777 \\ \text{Aethylen} = 0.1228 \\ \hline 1.0005. \end{array}$$

demnach betrüge die theoretische Menge des verbrauchten Sauerstoffes:

$$\frac{x}{2} + 3y = 0.8072,$$

während das Experiment 0.8076 ergab.

Das Gas wurde durch Brom geleitet, das in einem Pettenkofer'schen Rohre unter Wasser geschichtet war, und dann, nachdem es eine mit Kalilauge gefüllte Waschflasche passirt hatte, über Wasser aufgefangen. Der Inhalt des Rohres hinterliess nach Entfernung des überschüssigen Broms ein farbloses, in Wasser untersinkendes Oel, das durch seinen Siedepunkt (127—128° C.) als Aethylenbromür erkannt wurde.

Die Untersuchung des von Brom nicht absorbirbaren Gases erwies dasselbe als Wasserstoff. Es wurde nämlich für die Einheit des Gasvolumens gefunden:

$$\begin{array}{r} \text{Contraction} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 1.6106 \\ \text{Verbrauchter Sauerstoff} \quad 0.6214, \end{array}$$

was mit den theoretischen Zahlen (1.5 bzw. 0.5) befriedigend übereinstimmt. Da die etwas zu hoch gefundenen Daten ohne Zweifel auf Spuren unabsorbirt gebliebenen Aethylens zurückzuführen sind.

Ganz analog verläuft die Zersetzung höher constituirter Alkohole, nur sind die Versuche schon mit Schwierigkeiten verbunden, da die ungesättigten Kohlenwasserstoffe grosse Neigung zur Polymerisation haben, so dass stets eine die Gase verunreinigende Dampfbildung eintritt, die sich trotz vielfach variirter Versuche nie ganz vermeiden liess.

Die Versuche, die ich mit dem Isopropyl- und dem normalen Propylalkohol angestellt habe, erwiesen zunächst, dass Propylen entsteht, und es liess sich des Weiteren der Nachweis führen, dass aus

beiden Alkoholen dasselbe Propylen entsteht, insofern das aus beiden Alkoholen dargestellte Gas beim Behandeln mit Brom ein bei $142\text{--}143^\circ\text{C}$. siedendes Bromür lieferte, dessen Analyse es auf das unzweifelhafteste als Propylenbromür identificirte. So ergab eine Brombestimmung in dem aus dem normalen Alkohol erhaltenen Bromür:

79.48 pCt. Br,

während das aus dem Isopropylalkohol dargestellte Bromür:

79.79 pCt. Br

enthielt. Die für die Formel $\text{C}_3\text{H}_6\text{Br}_2$ berechnete Menge beträgt:

79.20 pCt.

Die Analyse des von Brom nicht absorbirten Gases erwies es in beiden Fällen als Wasserstoff.

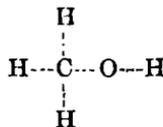
Es geht also aus diesen Versuchen hervor, dass das Hydroxyl dem benachbarten Kohlenwasserstoffatom das zweite zur Wasserbildung nöthige Wasserstoffatom entnimmt. Interessant ist, dass Claus und Kerstein ¹⁾ durch Destillaten des Glycerins mit Zinkstaub dasselbe Propylen dargestellt haben.

Ich habe endlich noch Versuche mit Isobutylalkohol angestellt, und die mit den gewonnenen Gasproben ausgeführten Analysen haben ergeben, dass sie aus Butylen und Wasserstoff bestehen.

Es lässt sich also auf Grund der besprochenen Versuche das doppelte Resultat aussprechen:

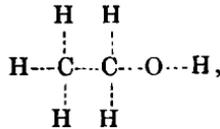
Der Zinkstaub spaltet bei Temperaturen zwischen 300 und 350°C . die höheren Alkohole — vom Aethylalkohol aufwärts — in die entsprechenden Olefine und Wasserstoff. Der Methylalkohol wird unter denselben Bedingungen in Kohlenoxyd und Wasserstoff gespalten und zum kleinsten Theil zu Grubengas reducirt. Die analoge Zersetzung des Aethylalkohols in Grubengas, Kohlenoxyd und Wasserstoff tritt erst bei dunkler Rothgluth ein.

Fragen wir uns nach dem Grunde dieses exceptionellen Verhaltens des Methylalkohols gegenüber den höher constituirten Alkoholen, so können wir denselben wohl nur in der festen Bindung der kettenförmig aneinander haftenden Kohlenstoffatome suchen. Das Methylalkoholmolekül



wird dem Zerfalle nicht den Widerstand entgegensetzen können, wie das Aethylalkoholmolekül:

¹⁾ Diese Berichte IX, 695.



dessen Stabilität durch die Verankerung der beiden Kohlenstoffatome bedeutend erhöht worden ist. Es ist gewiss kein Zufall, vielmehr eine Bestätigung für die Richtigkeit dieser Anschauung, dass auch in den Wärmetönungen bei der Bildung der Alkohole dem Methylalkohol ein relativ kleiner Werth zukommt. Es ist nach Berthelot ¹⁾ die Wärmetönung bei den Processen:

		Differenz
C, H ₄ , O	+ 62.0	+ 12.0
C ₂ , H ₆ , O	+ 74.0	+ 8.0
C ₃ , H ₈ , O	+ 82.0	+ 2 × 7.0
C ₅ , H ₁₂ , O	+ 96.0	

Es nimmt also auch in dieser Reihe der Methylalkohol eine isolirte Stellung ein.

Es ist ferner hervorzuheben, dass bei dem Zerfallen des Alkoholmoleküls, der Sauerstoff an Kohlenstoff gebunden, als Kohlenoxyd austritt, was auf die feste Bindung des Sauerstoffes am Kohlenstoff hinweist. Aus diesem Grunde scheint es mir auch unwahrscheinlich zu sein, dass die Alkohole zu gesättigten Kohlenwasserstoffen reducirt werden, die sich dann unter Wasserstoffabspaltung in die ungesättigten verwandeln. Ich möchte eher glauben, dass der Zinkstaub den Alkoholdampf zunächst durch eine Contactwirkung in das entsprechende Olefin und Wasser spaltet und dass er erst auf den in der ersten Phase des Processes entstehenden Wasserdampf reducirend einwirkt.

Freilich scheint die Reduktion des Methylalkohols durch Zinkstaub gegen diese Anschauung zu sprechen, allein abgesehen davon, dass die nachgewiesenen Mengen des Grubengases nur minimale sind, könnten ja dieselben einem ganz analogen Process ihre Entstehung verdanken, insofern der gewiss nicht existenzfähige Kohlenwasserstoff CH₂ (CH₄O--H₂O) sich durch den reichlich neben ihm vorhandenen, nascirenden Wasserstoff in Grubengas verwandeln würde. Derartige Anlagerungen von Wasserstoff sind nichts Neues, z. B. hat Berthelot ²⁾ nachgewiesen, dass Acetylen durch nascirenden Wasserstoff in Aethylen verwandelt werden kann.

Wien, Laboratorium des Prof. E. Ludwig.

¹⁾ Poggendorff, Beiblätter I, 671.

²⁾ Comptes rendus 54, 515.