

582. W. Ipatiew¹⁾: Pyrogenetische Contactreactionen organischer Verbindungen.

(Eingeg. am 21. Oct. 1901: vorgetragen i. d. Sitzg. v. Hrn. W. Marekwald.)

Die Zersetzungen organischer Substanzen in der Hitze können zweierlei Art sein: 1. Pyrogenetische Zersetzungen, welche nur unter dem Einfluss der Wärme vor sich gehen, d. h. solche, bei denen die Gefässwandungen keine Rolle spielen, und 2. Pyrogenetische Contactzersetzungen, welche ebenfalls durch die Wärme bewirkt werden, aber zugleich die Anwesenheit fremder Stoffe erfordern, mit denen die Dämpfe der angewärmten Substanzen in Berührung oder in Contact kommen. Je nach der Natur der Contactkörper treten solche Zersetzungen bei niedrigeren Temperaturen ein, und in Folge dessen ändern sich die Zersetzungsproducte nicht nur quantitativ, sondern auch qualitativ.

Meine Versuche erstrecken sich auf diese beiden Arten pyrogenetischer Zersetzungen, und obgleich ich noch über zu wenige Versuche verfüge, um den Charakter solcher Reactionen völlig aufzuklären, entschliesse ich mich, diese Versuche, wie auch die zukünftigen, sofort zu veröffentlichen, um dann später aus allem factischen Material, allen Voraussetzungen und Hypothesen, die entsprechenden Schlussfolgerungen zu ziehen und ein Bild von den pyrogenetischen Reactionen zu gewinnen.

Gegenwärtig habe ich Versuche über die Zersetzung von wasserfreiem Aethylalkohol gemacht, und zwar will ich zunächst die Versuche über dessen Zersetzung durch Wärme allein beschreiben.

Der betreffende Apparat war in folgender Weise zusammengestellt. Der Alkohol wurde in einem Kolben zum Sieden erhitzt; die entweichenden Dämpfe wurden in ein schwer schmelzbares Glasrohr geleitet, das in einem gewöhnlichen Gasofen für organische Analysen glühend erhalten wurde; aus dem Rohre gingen die Zersetzungsproducte in einen grossen, mit Wasser gekühlten Kolben, und aus Letzterem in einen Rückflusskühler; weiter passirten die Producte ein Schlangenrohr, darauf zwei mit Schnee und Kochsalz gekühlte Vorlagen; die nicht condensirten Gase wurden durch Brom geleitet und in einem Gasometer zur Analyse gesammelt. Vor dem Beginn des Versuches wurde die Luft aus dem Kolben mit Alkohol und aus dem Rohr durch Kohlensäure verdrängt.

Zur Bestimmung der Temperatur bediente ich mich des Pyrometers von Le Chatelier, das während des Durchleitens der Dämpfe in die Mitte der Röhre eingeführt war. Uebrigens konnte in Folge

¹⁾ Vorläufige Mittheilung siehe Diese Berichte 34, 596 [1901].

der zahlreichen Versuche nachher die Temperatur auch nach Augenmaass annähernd bestimmt werden.

Die Zersetzung des Aethylalkohols in einem schwer-schmelzbaren Glasrohr. Beim Durchleiten der Alkoholdämpfe durch ein auf 700° erhitztes Glasrohr ist kaum eine Zersetzung zu bemerken. Der Alkohol destillirt unverändert über, es entsteht nur eine minimale Menge Gas, und es werden nur Spuren von Aldehyd gebildet, die höchstens qualitativ, aber in keinem Falle quantitativ bestimmt werden können. Wenn man aber die Temperatur erhöht, kann man schon bei 800° eine Zersetzung wahrnehmen, die sich durch Bildung von Gasen und Acetaldehyd bemerkbar macht. Bei einer Temperatur von 820—850° findet schon eine energische Zersetzung des Aethylalkohols statt.

Die Menge des zersetzten Aethylalkohols ist natürlich von der Zeit abhängig, während welcher die Alkoholdämpfe durch das glühende Rohr passiren. Ueberhaupt ist die Menge K eines jeden auf diese Weise zersetzten Alkohols eine Function

$$K = f(m, v, t, p)$$

von dem Molekulargewicht des Alkohols m, der Durchgangsgeschwindigkeit v, der Temperatur t und des Dampfdruckes p. Um nun die Versuche vergleichbar zu machen, wurde eine gleichmässige Geschwindigkeit eingehalten, und zwar derart, dass in der Stunde gegen 150 g Alkohol überdestillirten.

Versuch No. 58. Von 140 g Aethylalkohol wurden bei $t = 800 - 820^{\circ}$ 50 g zersetzt. Die grössere Menge Alkohol wurde dabei in Aldehyd und Wasserstoff zersetzt; ein Theil des Aldehyds hatte sich seinerseits in Folge der hohen Temperatur in einfachere Gase zersetzt; der andere Theil des Alkohols hatte sich in Aethylen und Wasser gespalten.

Die Menge des entstandenen Aldehyds wurde durch Ueberführen in Aldehydammoniak bestimmt; zu diesem Zwecke wurde der Inhalt des ersten und des zweiten Kolbens bis 70° abdestillirt, das Destillat, nach Verdünnen mit Aether, mit Ammoniakgas gesättigt, aus der erhaltenen Menge des krystallinischen Aldehydammoniaks der Aldehyd berechnet und zu der Gewichtszunahme der Waschflaschen addirt, — da specielle Versuche gezeigt hatten, dass dieselben noch Aldehyd enthielten, welcher durch die Vorlagen uncondensirt passirt war. Es wurden auf diese Weise 9 g Aldehyd erhalten.

Die Gasanalyse nach Hempel gab folgende Resultate:

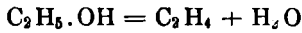
C_2H_4	11.5 pCt.	CH_4	26,2 pCt.
CO	18.9 »	H_2	41.3 »

Zusammensetzung der Gase nach Abzug des Aethylens:

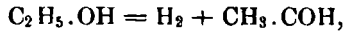
CO	21.8 pCt.	CH_4	30.3 pCt.
H_2	46.6 »		

Versuch No. 60 diente zur Bestimmung der Ausbeute an Aethylen. 140 g Alkohol wurden in derselben Weise bei 820—830° zersetzt und die Gase durch Brom geleitet. Nach Entfernen des überschüssigen Broms wurden 45 g Aethylenbromid erhalten, das beinahe vollständig bei 130—132° siedete und in Eis gebracht zu einer krystallinischen Masse erstarrte.

Wenn wir annehmen¹⁾, dass alles dieses Aethylen durch Zersetzung des Alkohols nach der Gleichung



entstanden ist, lässt sich die Menge des auf diese Weise zerlegten Alkohols zu 12 g berechnen. Im Ganzen waren bei diesem Versuche 59 g Alkohol zersetzt; durch Abziehen der erwähnten 12 g finden wir, dass die übrigen 47 g Alkohol während des Durchgehens durch die Röhre auf eine andere Weise sich zersetzen mussten, nämlich nach der Gleichung:



d. h. in Aldehyd und Wasserstoff, unter Bildung von 45 g des Ersteren und 2 g des Letzteren.

Bei unserem Versuche gelang es, gegen 17 g Aldehyd zu isoliren, die übrigen 28 g Aldehyd mussten bei der gegebenen Temperatur hauptsächlich nach der Gleichung:



in Kohlenoxyd und Methan zerfallen sein; mit anderen Worten, wir müssten 10 g Methan und gegen 18 g Kohlenoxyd erhalten; in Volume umgerechnet, haben wir folglich 22.32 L H₂, 14 L CO und 15 L CH₄, oder

in Procenten:	die Gasanalyse hatte ergeben:
H ₂ 43 pCt.	H ₂ 41.6 pCt.
CH ₄ 30 »	CH ₄ 31.4 »
CO 27 »	CO 24.5 »

Die Zusammensetzung der Mischung, berechnet nach den Ausbeuten der Producte und auf Grund der Voraussetzungen über den Gang der Zersetzung, stimmt, wie ersichtlich, ziemlich gut mit der Analyse des Gasgemisches überein, was für die Richtigkeit der angenommenen Zersetzungsgleichungen spricht. Wir dürfen demnach annähernd annehmen, dass bei dieser Temperatur gegen $\frac{1}{3}$ des Alkohols in Aethylen und Wasser und gegen $\frac{4}{5}$ in Wasserstoff und Aldehyd gespalten werden. Gegen $\frac{1}{3}$ des entstandenen

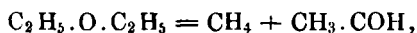
¹⁾ Eine geringe Menge Aethylen konnte auch durch Spaltung von Acetaldehyd entstanden sein.

Aldehyds bleibt bei dieser Temperatur unverändert, die anderen $\frac{2}{3}$ zerfallen weiter in Sumpfgas und Kohlenoxyd¹⁾.

Je höher wir die Zersetzungstemperatur des Alkohols steigern, desto grösser wird die Ausbeute an Aldehyd, desto grösser wird aber auch die Zersetzung des Letzteren; bei höheren Temperaturen werden sich daher die Mengen des H_2 , CO und CH_4 im Gasgemisch immer mehr ausgleichen. Und umgekehrt, je niedriger die Temperatur, desto mehr Aldehyd wird unverändert bleiben, und desto grösser wird der Procentgehalt von Wasserstoff im Gasgemisch werden. Nach der Zusammensetzung der Gase können wir also uns ein Urtheil über den Gang der pyrogenetischen Alkoholzersetzung bilden. Weitere Versuche haben die angeführten Ansichten auch bestätigt.

In der Literatur sind einzelne Fälle der Bildung von Aldehyden beim Durchleiten von Aethern durch glühende Röhren angegeben. Der erste Versuch in dieser Richtung ist von Liebig²⁾ beschrieben, der aus Aethyläther Acetaldehyd erhalten hatte. Cannizzaro³⁾ erhielt beim Erhitzen von Benzyläther Benzaldehyd und Toluol. Tischtschenko⁴⁾ hatte ebenfalls aus einigen Aethern (Dimethyläther und Methylpropyläther) Aldehyde erhalten, macht aber keine Angaben über die Menge der gebildeten Aldehyde und Aethylenkohlenwasserstoffe, so dass man sich über den Gang der Zersetzung der Aether kein Bild machen kann; seine Gasanalysen zeigen aber, dass der Wasserstoffgehalt ganz bedeutend geringer ist als bei der Zersetzung von Alkohol. Wenn man noch andere Umstände ausser Acht lässt, kann man deshalb in keinem Falle die Bildung von Aldehyd aus Alkohol dadurch erklären, dass sich zunächst unter Verlust von einem Molekül Wasser ein Aether bildet, der sich darauf in Aldehyd und einen Grenzkohlenwasserstoff spaltet.

Eine derartige Zersetzung nach der Gleichung:



kann nach meiner Meinung nicht als bewiesen angesehen werden, da die Bildung des Aldehyds aus dem Aether auch auf andere Weise stattfinden kann. Wenn man annimmt, dass die Aether in Wasser und Aethylenkohlenwasserstoffe zerfallen — diese Annahme wird auch durch die Anwesenheit von Aethylenkohlenwasserstoffen in den Gasen bestätigt —, können die gebildeten Wasserdämpfe andere

¹⁾ Freilich können dabei auch Nebenreactionen auftreten, unter Bildung noch anderer Zersetzungsproducte, aber die Menge der Letzteren ist so gering, dass sie unberücksichtigt bleiben können. So z. B. wurde die Bildung minimaler Mengen Oxymethylen und Acetylen beobachtet.

²⁾ Ann. d. Chem. 14, 134.

³⁾ Ann. d. Chem. 92, 116.

⁴⁾ Ueber die Einwirkung von amalgamirtem Aluminium auf Alkohole, Dissertation (russisch).

Moleküle Aether in je zwei Moleküle Alkohol spalten, durch deren weitere Zersetzung Aldehyd und Wasserstoff entstehen. Diese Frage kann übrigens nur durch weitere Versuche endgültig entschieden werden.

Die Zersetzung von Aethylalkohol in einem Platinrohr.

Die pyrogenetische Zersetzung des Aethylalkohols erfolgt im Platinrohr in derselben Weise wie in einem Glasrohre, aber scheinbar bei einer niedrigeren Temperatur. Dabei ist übrigens nicht ausser Acht zu lassen, dass das Platinrohr, wenn es unmittelbar durch Gasbrenner angewärmt wird, an einzelnen Stellen eine niedrigere Temperatur haben kann, an anderen eine höhere. Es wurden drei Versuche im Platinrohre gemacht.

Versuch Nr. 61. Ein 80 cm langes Platinrohr lag unmittelbar, ohne Rinne, in einem Gasofen, sodass die Flammen das Rohr berührten.

Von 100 g Alkohol wurden 70 g zersetzt, und zwar 10 g in Aethylen und Wasser, die übrigen 60 g in Aldehyd und Wasserstoff; gegen 5 g Aldehyd wurden isolirt, die übrigen 55 g waren in Kohlenoxyd und Aether zersetzt.

Die Gasanalyse gab folgende Resultate:

Ber. H_2 34.2, CO 32.9, CH_4 32.8.

Gef. » 36.4, » 31.4, » 32.3.

Die Zahlen beider Reihen stimmen also ziemlich gut überein, was zu Gunsten der gegebenen Deutung der pyrogenetischen Reaction spricht.

Versuch No. 62. Das Platinrohr lag im Gasofen auf einer eisernen Rinne. Von 145 g Alkohol waren 52 g zersetzt, davon 8 g in Aethylen und Wasser, die übrigen 44 g in Aldehyd und Wasserstoff; erhalten wurden 6 g Aldehyd, der übrige Aldehyd hatte sich weiter zersetzt. Die Gasanalyse gab folgende Resultate.

H_2 39.1, CO 27.6, CH_4 33.3 pCt.

Der Charakter der Zersetzung ist derselbe wie im vorigen Versuche.

Versuch No. 63. Das Platinrohr lag in einem weiten eisernen Rohr, welches auf Rothgluth, bis 780° , erhitzt wurde. Von 117 g Alkohol waren 87 g zersetzt, und dabei wurden gegen 9—10 g Aldehyd erhalten. Die Gasanalyse ergab folgende Resultate.

C_2H_4 10.8 pCt, oder in pCt. ohne Aethylen.

H_2 42.5 » H_2 47.5 pCt.

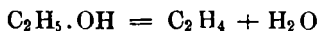
CO 18.6 » CO 20.8 »

CH_4 28.32 » CH_4 31.6 . . .

Wir finden also bei diesem Versuche eine Vergrösserung des Wasserstoffgehaltes in den Gasen und ausserdem eine beinahe doppelt

so grosse Ausbeute an Aldehyd wie in den früheren Versuchen. Natürlich können auch hier, wie bei dem Versuche im Glasrohr, Nebenreactionen beobachtet werden, z. B. die Bildung minimaler Mengen Oxymethylen. Die Hauptrichtung aber, in welcher die Zersetzung des Aethylalkohols in einem Platinrohr stattfindet, ist folgende:

Ungefähr der siebente Theil des Alkohols zersetzt sich nach der Gleichung:



und $\frac{6}{7}$ des Alkohols nach der Gleichung:



Je höher die Temperatur ist, desto mehr nähern sich einander die Volume des gebildeten Wasserstoffs, Kohlenoxyds und Methans.

Die Zersetzung des Aethylalkohols in Gegenwart von Zink.

Beim Durchleiten der Dämpfe verschiedener Alkohole durch ein eisernes Rohr¹⁾ hatte ich beobachtet, dass die flüssigen Reactionproducte eine grosse Menge Aldehyd enthielten, und dass die Zersetzungstemperatur der Alkohole dabei bedeutend niedriger ist als in Gläseröhren. Es war nun wünschenswerth, den Grund dieser leichten Zersetzung in Gegenwart von Eisen näher zu untersuchen.

Wenn man einen Alkohol als Wasser auffasst, in welchem ein Atom Wasserstoff durch organische Radicale ersetzt ist, müssen einige Metalle bei höheren Temperaturen Alkohole in derselben Weise zersetzen wie das Wasser. Letzteres zersetzt sich für sich bei 1000°; in Gegenwart gewisser Metalle, wie z. B. Eisen, lässt es sich bei bedeutend niedrigerer Temperatur zersetzen. In einem eisernen Rohr zersetzt sich das Wasser, wie ich beobachtet habe, schon bei 620--660°. Aethylalkohol zersetzt sich bei 800°; in Gegenwart von Eisen muss die Zersetzung bei niedrigerer Temperatur erfolgen; und in der That haben entsprechende Versuche gezeigt, dass die dazu nöthige Temperatur gegen 660° beträgt.

Wenn wir aber eine Parallele zwischen den Zersetzungen von Alkohol und Wasser in Gegenwart gewisser Metalle ziehen, müssen wir auch folgenden wesentlichen Unterschied zwischen diesen Reactionen beachten. Die Zersetzung des Wassers durch Metalle bei hoher Temperatur ist eine umkehrbare, begrenzte Reaction, die pyrogenetische Zersetzung des Alkohols in Gegenwart von Metallen aber ist eine nicht umkehrbare Reaction; die angewandte Menge Metall bleibt unverändert, unabhängig davon wie viel Alkohol wir damit zersetzen, weshalb wir auch eine derartige Zersetzung des Alkohols zu den pyrogenetischen Contactreactionen rechnen müssen. Metalle und auch andere Substanzen, welche die Fähigkeit haben, die

¹⁾ W. Ipatiew, diese Berichte 34, 596 [1901].

Zersetzung organischer Substanzen in bestimmte Stoffe einzuleiten, und zwar bei einer Temperatur, die niedriger ist als die Zersetzungstemperatur derselben Substanz allein genommen, müssen Erreger der pyrogenetischen Reactionen genannt werden.

Um zu ermitteln, welche Metalle als Erreger von pyrogenetischen Zersetzungen der Alkohole dienen können, wurden Versuche angestellt über die Zersetzung des Aethylalkohols in Gegenwart verschiedener Metalle: Natrium, Magnesium, Aluminium, Mangan, Nickel, Eisen, Cadmium, Kupfer, Zinn, Wismuth, Antimon und Zink. Diese Versuche sollen später ausführlich beschrieben werden, nach Abschluss der quantitativen Untersuchung aller Zersetzungsproducte; augenblicklich werde ich mich bei der Beschreibung der Versuche beschränken auf Mittheilungen über die Zersetzung des Aethylalkohols in Gegenwart von Zink, welchem in besonderem Grade die Fähigkeit zukommt, Alkohole bei hoher Temperatur zu zersetzen.

Versuch No. 33. Durch ein Glasrohr, das 170 g chemisch reinen Zinks in Stäben enthielt, wurden bei 660° 144 g Aethylalkohol geleitet. Der Apparat war derselbe wie in den früheren Versuchen. Die Zersetzung erfolgte sehr energisch. Die 54 g des zersetzten Alkohols gaben gegen 32 g Acetaldehyd, also eine Ausbeute von mehr als 60 pCt.

Versuch No. 64. 145 g Alkohol wurden durch ein Glasrohr mit 137 g chemisch reinen Zinks bei einer Temperatur von $620-650^{\circ}$ geleitet; es wurden dabei 35 g Alkohol zersetzt und 26—27 g Aldehyd erhalten, was einer Ausbeute von gegen 80 pCt. Aldehyd, auf die Menge des zersetzten Alkohols berechnet, entspricht. Aethylen wurde weniger als ein Gramm gebildet. Das Gasgemisch hatte folgende Zusammensetzung:

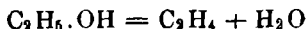
H_2 95.5, CO 1.1, CH_4 3.8 pCt.

Der Versuch giebt also eine grosse Ausbeute an Aldehyd und auch, wie es zu erwarten war, einen grossen Gehalt an Wasserstoff in den Gasen. Die grosse Ausbeute an Aldehyd lässt sich, abgesehen von der Gegenwart des Zinks, auch dadurch erklären, dass derselbe sich bei dieser Temperatur nicht zersetzt.

Versuch No. 65. Wenn man statt des Zinks in Stäbchen Zinkstaub¹⁾ anwendet, nimmt die Zersetzung einen ganz anderen Charakter an. Beim Durchleiten von 134 g Alkohol durch ein auf 550° erhitztes und mit Zinkstaub (100 g) gefülltes Glasrohr wurden gegen 40 g Alkohol zersetzt und gegen 10 g Acetaldehyd, neben 76 g

¹⁾ Käuflicher Zinkstaub wurde gereinigt und bei 150° in einem Kohlen säurestrom getrocknet.

Aethylenbromid erhalten. Daraus kann man berechnen, dass ungefähr die Hälfte des zersetzten Alkohols nach der Gleichung



zerfällt, die andere Hälfte in Wasserstoff und Aldehyd, der darauf zum Theil weiter in Kohlenoxyd und Methan zerfällt. Da aber Zinkstaub sehr energisch Wasser unter Bildung von Wasserstoff zersetzt, muss Letzterer im Gasgemisch stark vorwiegen. Die Gasanalyse gab folgende Resultate:

H₂ 88.7, CO 4.3, CH₄ 5.7 pCt.

Versuche über die Zersetzung von Aethylalkohol in Gegenwart von Zinkstaub sind schon von Jahn¹⁾ gemacht worden, der diesen Alkohol bei 300—350° und bei dunkler Rothgluth zersetzte. Im ersteren Falle erhielt er hauptsächlich Aethylen und Wasser, im letzteren Falle Wasserstoff, Kohlenoxyd und Methan. Meine Versuche zeigen, dass bei einer Temperatur über 500° der Zerfall des Alkohols in zwei Richtungen stattfindet: 1. in Aethylen und Wasser und 2. in Aldehyd und Wasserstoff. Der Gehalt von Kohlenoxyd und Methan in den Gasen muss durch eine secundäre Zersetzung des gebildeten Acetaldehyds erklärt werden, und nicht durch eine unmittelbare Zersetzung des Alkohols, wie Jahn meinte.

Die Zersetzung des Alkohols in Gegenwart von Messing.

Die vorhergehenden Versuche hatten gezeigt, dass das Zink als Erreger der pyrogenetischen Reaction wirken kann; von Interesse war es nun zu erfahren, ob dasselbe auch in Legirungen ebenso die Zersetzung des Alkohols in Wasserstoff und Aldehyd einleiten kann. Das Glasrohr wurde deshalb mit Messingdrehspännen von der Zusammensetzung: 33 pCt. Zn und 67 pCt. Cu gefüllt und die Alkoholdämpfe durch dasselbe geleitet.

Versuch No. 38. 143 g Aethylalkohol wurden durch ein Glasrohr mit 90 g Messing bei 660° geleitet; zersetzt wurden 53 g Alkohol, und dabei wurden 38 g Acetaldehyd erhalten.

Versuch No. 66. Von 144 g Aethylalkohol wurden beim Durchgange durch ein mit Messing gefülltes und auf 650° erhitztes Glasrohr 49 g zersetzt; davon waren 5 g in Aethylen und Wasser zerfallen, die übrigen 44 g gaben gegen 37 g Aldehyd, und nur 5 g hatten sich in Kohlenoxyd und Methan zersetzt.

Die Gasanalyse gab folgende Zahlen:

H₂ 94.7, CO 1.4, CH₄ 3.9 pCt.

Bemerkenswerth ist, dass bei dieser Temperatur eine Verflüchtigung des Zinks aus dem Messing stattfindet; in den kälteren Theilen des Rohres setzte sich dasselbe als feiner Staub ab. Während beider

¹⁾ Diese Berichte 13, 987 [1880].

Versuche hatte das Messing gegen ein Gramm an Gewicht zugenommen und sich mit einem leichten Anflug von Kohle bedeckt; ausserdem bemerkte man an einzelnen Stellen des Rohres einen weisslichen Anflug, wahrscheinlich von Zinkoxyd.

Um die Zersetzung des Aethylalkohols mit derjenigen des Aethyläthers zu vergleichen, wurde ein Versuch angestellt zur Zersetzung des Letzteren ebenfalls in Gegenwart von Zink. Es erwies sich, dass zur Zersetzung des Aethers die Temperatur weit höher gesteigert werden muss, als es zur Zersetzung des Alkohols erforderlich ist.

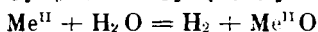
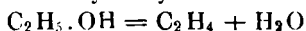
Versuch No. 67. Von 145 g Aethyläther wurden beim Ueberleiten über Zink, das auf 750° erhitzt war, 33 g zersetzt und hierbei gegen 10 g Acetaldehyd und gegen 3 g Aethylen erhalten. Die Gasanalyse gab:

H₂ 11.7, CO 16.6, CH₄ 56.0, C₂H₆ 18.3 pCt.

Die Zusammensetzung der Gase bei dem Aethyläther ist, wie ersichtlich, sehr verschieden; in diesem Falle nähert sie sich derjenigen beim Durchleiten durch ein Glasrohr, unterscheidet sich aber von der Zusammensetzung der Gase bei der Zersetzung des Aethers in einer eisernen Röhre. Die betreffenden Versuche werden an einer anderen Stelle beschrieben werden.

Die von mir bis jetzt ausgeführten Versuche (ungefähr 70) über die Zersetzung der Alkohole bei hoher Temperatur, in Gegenwart verschiedener Substanzen, sowie auch in leeren Glasröhren, erlauben mir schon jetzt eine Hypothese auszusprechen zur Erklärung der Leichtigkeit, mit welcher Alkohole in Gegenwart gewisser Metalle (Eisen und Zink), die als Erreger der pyrogenetischen Reactionen wirken, in Aldehyd und Wasserstoff zerfallen. Während meiner Arbeit musste ich öfters nach verschiedenen Hypothesen suchen, um mir die Contactwirkung verschiedener Metalle zu erklären. So z. B. konnte man schon nach den ersten Versuchen voraussehen, dass nicht alle Metalle die Fähigkeit haben, bei verhältnissmässig niedrigen Temperaturen gute Ausbeuten an Aldehyd zu geben. Diejenigen Metalle, welche leicht Wasser zersetzen, sich folglich leicht oxydiren, und ausserdem sich auch leicht reduciren lassen, mussten den Zerfall des Alkohols in Aldehyd und Wasserstoff erleichtern und demgemäss als Erreger pyrogenetischer Reactionen wirken. Die bis jetzt mit verschiedenen Metallen ausgeführten Versuche bestätigen diese Vermuthung, und auf Grund des zur Zeit verfügbaren experimentellen Materials kann man auch eine wahrscheinliche Erklärung geben über die Rolle des Metalls, das die pyrogenetische Zersetzung von Alkoholen in Aldehyd und Wasserstoff einleitet und erleichtert.

Der Versuch zeigt, dass bei jeder pyrogenetischen Zersetzung von Alkohol Wasser abgespalten wird und sich ein Aethylenkohlenwasserstoff bildet. Das entstehende Wasser kommt mit dem leicht oxydirbaren Metalle in Berührung, es entwickelt sich Wasserstoff, der Sauerstoff aber bildet mit dem Metalle ein Oxyd. Dieses leicht reducirbare Oxyd oxydirt sodann ein Molekül Alkohol unter Bildung von Aldehyd und Wasser, indem es selbst zu Metall reducirt wird; das gebildete Wasser wird wiederum vom Metalle zersetzt, es bildet Wasserstoff und Metalloxyd, das von Neuem ein Molekül Alkohol zu Aldehyd oxydirt u. s. w., nach den Gleichungen:



Die beiden letzten Gleichungen erklären das Wesentliche der Reaction; die Menge des Metalls bleibt während der ganzen Dauer derselben unverändert; am Anfange der Reaction tritt das Wasser als eines der Zersetzungsproducte des Alkohols (in Aethylen und Wasser) auf, im weiteren Verlauf der Reaction bildet sich dasselbe durch Oxydation des Alkohols durch das Metalloxyd. Bei den pyrogenetischen Contactzersetzungen des Alkohols haben wir folglich zwei gleichzeitige, parallele Reactionen — einen Oxydationsprocess und einen Reductionsprocess. Um den Mechanismus der Umwandlung des Alkohols in Aldehyd näher aufzuklären und die Wirkung verschiedener Factoren in diesem Falle festzustellen, sollen noch weitere Versuche in derselben Richtung vorgenommen werden.

Ausser der eben besprochenen, erscheint noch eine andere Hypothese in der Hinsicht beachtenswerth, dass sie ebenfalls über die pyrogenetischen Contactzersetzungen Aufklärung giebt — nämlich die Hypothese der Bildung von Wasserstoffverbindungen der Metalle. Man konnte nämlich voraussetzen, dass gewisse Metalle die Fähigkeit haben, bei hohen Temperaturen den Alkoholmolekülen unmittelbar Wasserstoff zu entziehen, unter Bildung von Aldehyd und der Wasserstoffverbindung des entsprechenden Metalls, die ihrerseits weiter in Wasserstoff und Metall zerfällt.

Eine derartige Reaction findet augenscheinlich in denjenigen Versuchen statt, die von Sabatier und Senderens¹⁾ über die Hydrogenisation durch Wasserstoff in Gegenwart von reducirtem Nickel angestellt wurden. Aus Benzol und Wasserstoff haben die genannten Autoren in Gegenwart von reducirtem Nickel Hexahydrobenzol erhalten. Die Hydrogenisation ist in diesem Falle ein Reductionsprocess; die pyrogenetische Zersetzung des Alkohols ist hingegen ein Oxydationsprocess, der die Bildung des Aldehyds zur Folge hat. — Dieser

¹⁾ Compt. rend. 132, 210.

Hypothese widersprechen übrigens auch andere Thatsachen, sodass ich dieselbe, ohne eingehende Versuche, nicht weiter besprechen werde.

Schliesslich will ich noch bemerken, dass ich eine ganze Reihe von Versuchen angestellt habe über die pyrogenetische Zersetzung von Alkoholen in Gegenwart verschiedener Metalloxyde: Eisenoxyd, Mangan- und Blei-Superoxyd, Zinndioxyd, Kupfer- und Zink-Oxyd u. a. Ebenso sind zur Aufklärung der Bildung verschiedener Nebenproducte bei der Zersetzung von Alkoholen entsprechende Versuche mit Kohlenwasserstoffen, Aethern und anderen organischen Verbindungen ausgeführt worden. Die Resultate dieser Versuche werden in nächster Zeit veröffentlicht werden.

^{25. September}
^{8. October} 1901. St. Petersburg, Chem. Laboratorium der Artillerie-Academie.

533. A. Nastukoff: Notiz über die Oxycellulosen.

(Eingegangen am 1. October 1901.)

Wie bekannt, bezeichnet man die beim Kochen von Cellulose oder cellulosehaltigem Material mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.3 entstehenden, ammoniaklöslichen Oxycellulosen als β -Oxycellulosen. Bei ihren ersten Versuchen zur Darstellung dieser Verbindungen erhielten Cross und Bevan¹⁾ aus Baumwolle und ähnlichen Stoffen nur eine Ausbeute von 30 pCt, während der Rest des Materials zu Oxalsäure verbrannte. Auf Grund dieser Ausbeute, sowie der Eigenschaften der β -Oxycellulose (dieselbe färbt sich mit Chlorzinkjod violett) kamen Cross und Bevan zu dem Schluss, dass das Molekül der Cellulose aus einem beständigen Kern und secundären, leicht oxydirbaren Gruppen bestehen dürfte, deren Entfernung den chemischen Charakter der Cellulose nicht wesentlich verändert.

Ähnliche Ausbeuten von rund 30 pCt. wurden später von Bull²⁾ und anderen Autoren erzielt. Im Jahre 1899 erschien jedoch eine Untersuchung von v. Faber und Tollens³⁾, nach welcher die Ausbeute an β -Oxycellulose aus Baumwolle 70 pCt. beträgt.

Bei meinen Versuchen habe ich stets mehr als 90 pCt. Ausbeute an β -Oxycellulose erzielt, wenn ich wie folgt verfuhr: Auf 1 Gewichtstheil schwedisches Filtrirpapier von Schleicher & Schüll nahm ich nur ca. $2\frac{1}{2}$ Gewichtstheile Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.3, sodass das Papier kaum nass erschien, und erhitze in einem Kolben

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 43, 22 [1883].

²⁾ Journ. Chem. Soc. 71, 1090 [1897].

³⁾ Diese Berichte 32, 2589 [1899].