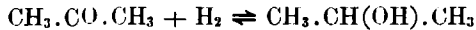


175. Wl. Ipatiew: Katalytische Reaktionen bei hohen Temperaturen und Drucken. — Reduktionskatalyse.

[X. Mitteilung.]

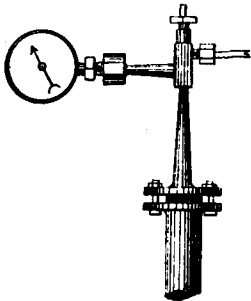
(Eingegangen am 15. März 1907.)

In meinen früheren Arbeiten habe ich gezeigt, daß bei einem hohen Wasserstoffdruck und bei einer Temperatur von 400°, in Gegenwart von Eisen als Katalysator, das Aceton sich in dem von mir konstruierten Apparat mit Wasserstoff, unter Bildung von Isopropylalkohol, verbindet. Zugleich hatte ich auch gezeigt, daß in einem geschlossenen Raum diese Reaktion nach der Gleichung:



umkehrbar ist; denn der gebildete Isopropylalkohol erleidet, in Gegenwart von katalytisch wirkendem Eisen, bei hohem Druck ebenso wie bei gewöhnlichem, eine Zersetzung in Aceton und Wasserstoff.

Um die Reduktion der Aldehyde und Ketone durch Wasserstoff in Gegenwart von metallischem Eisen näher zu untersuchen, wurde eine Reihe von Versuchen mit Aceton, Isobutyraldehyd, Isovaleraldehyd und Methyl-äthyl-keton ausgeführt. Dabei wurde der von mir schon früher beschriebene Hochdruckapparat benutzt; derselbe bestand wesentlich aus einem Rohr aus Eisen oder Phosphorbronze, von 270—370 ccm Inhalt, mit einem Deckel, der bei den neueren Versuchen aus einem ganzen Stück Metall



angefertigt und mit einer Vorrichtung zum Einpumpen und Ausströmenlassen der Gase, sowie auch mit einem Manometer von Bourdon, zum Messen der Drucke, versehen war. Der Deckel in der neuen Form ist in der beistehenden Zeichnung abgebildet. Derartige Apparate werden von der mechanischen Fabrik Langesieppen in St. Petersburg geliefert. Die einzelnen Teile sind gut an einander angepaßt, so daß die Apparate lange Zeit ohne Reparatur benutzt werden können, mit Ausnahme der kupfernen

Scheibe, welche das Manometer mit dem Apparat verbindet, die öfters gewechselt werden muß. Wenn die Gegenwart von Eisen bei den Versuchen vermieden werden mußte, wurden Apparate benutzt, deren Rohr und Deckel aus Phosphorbronze angefertigt waren, wobei auch die Dimensionen des Rohres beliebig geändert werden können. Mit

¹⁾ Journ. d. Russ. Phys.-chem.-Ges. **38**, 75 [1906]; Chem. Zentralbl. **1906**, II, 86.

Phosphorbronzeröhren kann man bequem bei Drucken bis 200 Atmosphären und Temperaturen von 350—400° arbeiten.

Bei den betreffenden Versuchen wurde in das eiserne Rohr eine bestimmte Menge (40 g) des zu untersuchenden Ketons eingegossen, der Apparat geschlossen und mittels einer Pumpe mit Chlorcalcium getrockneter Wasserstoff eingeführt. Der Apparat wurde meistens in einem elektrischen Ofen erhitzt und der Gang der Reaktion nach den Anzeigen des Manometers verfolgt.

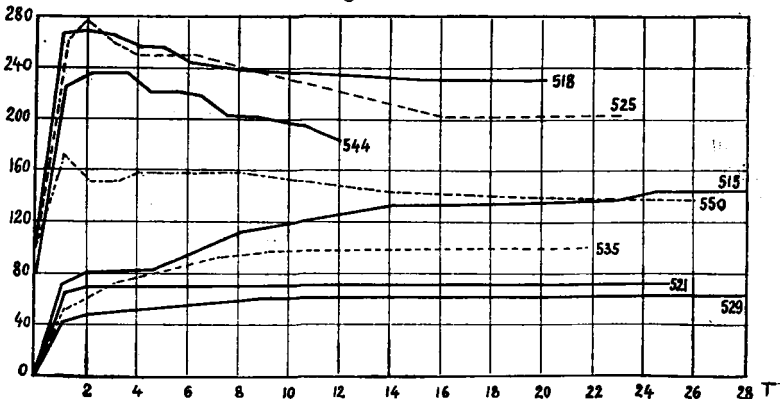
Eisen als Katalysator.

Reduktion von Aceton. Die Versuchsergebnisse der Reduktion von Aceton mittels Wasserstoff in Gegenwart von Eisen sind in der Tabelle I angegeben, und der Verlauf der Reaktion ist in dem Diagramm Nr. 1 übersichtlich dargestellt.

Tabelle I.

Nr. d. Versuche	Substanz	Katalysator	Temperatur	P d. eingeführten Gases (Atm.)	P _{max} (Atm.)	P nach Erkalten (Atm.)	Zeit in Stunden	Gasmenge in L	Gasanalyse in Prozenten				
									CO ₂	C _n H _{2n}	CO	H ₂	C _n H _{2n+2}
519	Aceton	Fe	420°	0	102	4	24	1.0	1.6	2	37.0	18.8	36.8
521	»	»	400°	0	70	1	24	0.2	—	—	—	—	—
511	»	»	445°	100	248	50	20	14.3	6.0	1.6	—	16.6	67.0
512	»	»	400°	101	241	59	19	13.2	1.2	0.5	1.8	79.6	16.2
516	»	reduz. Fe	400°	100	270	59	23	14.8	1.4	10.8	3.6	60.8	23.6
518	»	Fe	400°	103	272	70	20	17.3	0.4	—	2.8	78.8	14.4
524	»	»	400°	58	187	17	24	2.4	0.8	1.6	8.8	79.0	9.5
515	Isopropyl-alkohol	»	400°	0	141	18	24	4.0	2.0	4.2	3.0	45.0	44.0

Diagramm Nr. 1.



Die Versuche 519 und 521 hatten den Zweck, zu zeigen, welche Umwandlungen das Aceton beim Erhitzen in einem eisernen Rohr auf 400° ohne Einleiten von Wasserstoff erleiden könnte; der Verlauf der Reaktion läßt sich durch die Kurve (521) des Diagramms Nr. 1 wiedergeben. Bei dieser Temperatur bleibt das Aceton beinahe unverändert, denn die 40 g Aceton, welche jedesmal zu den einzelnen Versuchen genommen wurden, gaben nicht über 2—3 ccm eines in Wasser unlöslichen, leichten Öles. Wenn die Temperatur bis auf gegen 420° steigt, wird etwa ein Drittel des Acetons in ein in Wasser unlösliches Öl umgewandelt, und nur ein geringer Teil des Acetons zersetzt sich in Kohlenoxyd und Methan. Was das in Wasser unlösliche Produkt betrifft, so siedet es zwischen 60° und 200°, verbindet sich mit Brom und entfärbt Kaliumpermanganat; näher wurde dasselbe nicht untersucht.

Die Versuche 511, 512, 518 und 524 hatten den Zweck, die Reduktionskatalyse des Acetons in Gegenwart von Eisen aufzuklären. Im Versuch 518, Kurve (518), wurde die Menge des aus Aceton gebildeten Isopropylalkohols bestimmt¹⁾. In den Apparat wurden 40 g Aceton und Wasserstoff bis zu einem Druck von 103 Atmosphären eingeführt. Nachdem sich nach einem 20-stündigem Erhitzen das Gleichgewicht eingestellt hatte, enthielt der Apparat 37 g oder 47 ccm einer Flüssigkeit; ein Teil davon, etwa 10 ccm, war unlöslich in Wasser, die übrigen 37 ccm (31 g) wurden langsam durch ein mit Tonerde gefülltes und auf 400° erhitztes Rohr geleitet. Aceton erleidet bei dieser Temperatur in Gegenwart von Tonerde keine Veränderung, während Isopropylalkohol sich dabei vollständig in Propylen und Wasser zersetzt. Das gebildete Propylen wurde durch Brom absorbiert und dabei gegen 20 g Propylenbromid, mit einem bis auf 1 Grad konstanten Siedepunkt, erhalten. Die Menge des unveränderten Acetons betrug gegen 20 g. Wenn man nun annimmt, daß die in dem Wasser unlösliche Flüssigkeit, wie es die Versuche 519 und 521 zeigen, ein Zersetzungsprodukt des Acetons ist, kann man auf Grund der angeführten Zahlen für erwiesen halten, daß gegen 25 % des ursprünglichen Acetons unter den gegebenen Versuchsbedingungen zu Isopropylalkohol reduziert werden; weiter geht die Reaktion nicht, denn von diesem Momente an beginnt schon der umgekehrte katalytische Prozeß zu überwiegen: der Isopropylalkohol zersetzt sich in Gegenwart desselben Eisenkatalysators in Aceton und Wasserstoff. Versuch 515 zeigt, daß der Isopropylalkohol sich in der

¹⁾ Die Kurven sind in den Tabellen nach den Nummern der Versuche bezeichnet.

Tat unter diesen Bedingungen in Aceton und Wasserstoff zersetzt, und daß auch hier nach einer gewissen Zeit ein Gleichgewichtszustand eintritt (Kurve 515). Und auch in diesem Falle bildet sich eine in Wasser unlösliche Substanz und in derselben Menge, wie beim Aceton.

Das Einführen von 3 g reduziertem Eisen (von Kahlbaum bezogen) in das eiserne Rohr hat eine Änderung des Verlaufes der Reaktion zur Folge, wie aus der Analyse der Gase und auch aus der Zusammensetzung der flüssigen Produkte zu ersehen ist.

Reduktion des Isobutyraldehydes.

Eine Reihe von Versuchen über die Reduktion des Isobutyraldehydes ist in der Tabelle II zusammengestellt und der Verlauf der Reaktion in dem Diagramm Nr. 1 graphisch dargestellt¹⁾.

Tabelle II.

Nr. der Versuche	Substanz	Katalysator	Temperatur	P des eingeführten Gases (Atm.)	P _{max} (Atm.)	P nach Erkalten (Atm.)	Zeit in Stunden	Gasmenge in L	Gasanalyse in Prozenten				
									CO ₂	C _n H _{2n}	CO	H ₂	C _n H _{2n+2}
542	Isobutyraldehyd	Cu	400	85	203	85	9	25.00	—	—	—	—	—
529	Isobutylalkohol	Fe	400	0	61	4	28	1.60	0.2	1.0	19.2	54.6	22.4
531	Isobutyraldehyd	»	400	0	88	21	24	7.40	2.6	0.6	51.2	2.6	40.8
535	»	»	400	0	99	26	23	9.15	3.0	0.8	46.8	5.6	43.6
532	»	»	350	0	42	1	3	—	—	—	—	—	—
525	»	»	400	101	274	69	26	16.00	—	—	—	—	—
550	»	»	360	100	170	61	26	15.80	2.6	0.4	17.4	50.8	26.4

Um zu unterscheiden, ob die Ketone und Aldehyde beim Erhitzen mit Wasserstoff den letzteren auch in Abwesenheit des Eisenkatalysators addieren können, wurde der Versuch 542 angestellt. 30 g Isobutyraldehyd wurden in einem Apparat aus Phosphorbronze, der keinen einzigen Teil aus Eisen hatte, erhitzt; der Apparat war mit Wasserstoff bis zu einem Druck von 85 Atmosphären gefüllt. Nach 9-stündigem Erhitzen wurden die Reaktionsprodukte untersucht, und

¹⁾ Alle benutzten Aldehyde wurden mittels des Kontaktverfahrens — Zersetzung der entsprechenden Alkohole in einem eisernen Rohr unter gewöhnlichem Druck — dargestellt (Ipatiew, diese Berichte **35**, 1047 [1902]).

es erwies sich dabei, daß dieselben zu $\frac{2}{3}$ aus unverändertem Aldehyd bestanden, der übrige Teil aus Wasser und Kondensationsprodukten des Isobutylens. Aus einer geringen Fraktion, die bei 100—115° siedete, konnten keine einigermaßen nachweisbare Mengen Isobutylalkohol ausgeschieden werden; nach Abdestillieren des Aldehyds ging die Hauptmenge des Reaktionsproduktes zwischen 115° und 160° über. Folglich findet eine Addition von Wasserstoff an Aldehyd in Gegenwart von Kupfer nicht statt, trotz des hohen (gegen 200 Atmosphären) Wasserstoffdruckes im Apparate.

Was die Produkte betrifft, welche beim Erhitzen von Isobutylalkohol und Isobutyraldehyd in einem eisernen Rohr ohne Mitwirkung von Wasserstoff entstehen, so wurden zur Kenntnis derselben die Versuche 529, 531, 535 und 532 (Tabelle II, Diagramm Nr. 1) angestellt. Isobutylalkohol bildet dabei (Versuch 529) bei einer Temperatur von 400° den entsprechenden Aldehyd und eine ganz unbedeutende Menge von Kondensationsprodukten. Isobutyraldehyd (Versuch 531—535) bildet bei 400° schon bedeutende Mengen Kondensationsprodukte des Isobutylens, und die vorhandenen Gase enthalten viel Kohlenoxyd. Bei 350° erleidet Isobutyraldehyd beinahe keine Zersetzung, denn es wird eine nur unbedeutende Menge Gas und eine geringe Menge von Kondensationsprodukten gebildet.

Beim Erhitzen von Isobutyraldehyd in einem eisernen Rohr, in welches Wasserstoff bis zu einem Druck von 100 Atmosphären eingeführt war (Versuche 525 und 550), geht die Hauptmenge des Aldehydes in Isobutylalkohol über. Im Versuch 550 (Kurve 550 des Diagrammes Nr. 1) lehrte die Untersuchung des flüssigen Reaktionsproduktes, daß von der angewandten Quantität des Aldehydes nur etwa 2 g unverändert geblieben waren; das Reaktionsprodukt bestand zu $\frac{2}{3}$ aus Isobutylalkohol, das übrige aus Kondensationsprodukten des Isobutylens, welches sich seinerseits durch Zersetzung des Isobutylalkohols gebildet hatte. Die Addition von Wasserstoff durch Isobutyraldehyd, unter Bildung von Isobutylalkohol, findet folglich nur in Gegenwart von katalytisch wirkendem Eisen statt.

Reduktion des Isovaleraldehydes.

Beim Erhitzen von Isovaleraldehyd in Gegenwart von Eisen, als Katalysator, mit Wasserstoff im Hochdruckapparat findet die Bildung von Gärungsamylalkohol statt, wobei als Nebenprodukt das Amylen, hauptsächlich als Zersetzungsprodukt des Aldehydes, auftritt; denn unter diesen Bedingungen werden, wie die Versuche zeigen, Amylen und dessen Zersetzungsprodukte aus Amylalkohol beinahe gar nicht gebildet.

Die Versuchsergebnisse sind in der Tabelle III zusammengestellt, der Verlauf der Reaktion ist durch Kurven im Diagramm Nr. 1 wiedergegeben.

Tabelle III.

Nr. der Versuche	Substanz	Katalysator	Temperatur	P des eingeführten Gases (Atm.)	P _{max} (Atm.)	P nach Erkalten (Atm.)	Zeit in Stunden	Gasmenge in L	Gasanalyse in Prozenten				
									CO ₂	C _n H _{2n}	CO	H ₂	C _n H _{2n+2}
541	Isoamyl-	Fe	400	100	230	100	12	19.6	Keine Zersetzung				
546	alkohol	»	400	79	192	74	7	18.0	—	—	—	—	—
543	Isovaleraldehyd	»	400	83	215	68	19	12.0	0.8	—	19.2	58.6	19.4
544		»	400	85	232	60	12	10.0	—	—	18.0	57.6	22.8

Die Reduktionsversuche an Aldehyden und Ketonen in Gegenwart von Eisen zeigen folglich ganz deutlich, daß dem Eisen die Fähigkeit zukommt, dieselben unter Bildung der entsprechenden Alkohole zu hydrogenisieren. Diese Hydrogenisation geht bei bestimmten Temperaturen und hohem Wasserstoffdruck vor sich und gehört zu den umkehrbaren Reaktionen. Meine früheren Versuche hatten gezeigt, daß in Gegenwart von Eisen auch Äthylenkohlenwasserstoffe hydrogenisiert werden, und in diesem Falle ist Eisen, auch nicht reduziertes, ein eben solcher Katalysator, wie reduziertes Nickel; der Unterschied in ihrer Wirkung besteht nur darin, daß die erforderliche Temperatur beim Eisen höher liegt, als beim Nickel. Was die Hydrogenisation bei gewöhnlichem Druck in Gegenwart von anderen Metallen der Eisengruppe, Chrom und Mangan, betrifft, ist die Reduktion der Aldehyde und Ketone unter diesen Bedingungen noch nicht untersucht worden; in nächster Zeit beabsichtige ich, diese Reaktion näher kennen zu lernen.

Katalyse mittels reduziertem Nickel.

In meinen früheren Arbeiten¹⁾ habe ich gezeigt, daß in meinem Hochdruckapparat, wenn er nur eine genügende Menge Wasserstoff enthält, in Gegenwart von 2—3 g reduziertem Nickel (aus käuflichem Nickeloxyd) eine Hydrogenisation verschiedener Verbindungen stattfindet. Die Vorzüge dieser Hydrogenisationsmethode vor dem Verfahren von Sabatier und Senderens bestehen darin, daß man dabei auch solche Verbindungen reduzieren kann, welche durch ein Rohr

¹⁾ Journ. der Russ. Phys.-chem. Ges. 38, 75; Chem. Zentralbl. 1906, II, 86.

gar nicht oder nur schwierig durchgeleitet werden können; außerdem geht in einem geschlossenen Raum die Reaktion stets bis zu Ende und kann, wenn man die Änderungen des Druckes während der Versuche nach dem Manometer beobachtet, dynamisch verfolgt werden. Auf diesem Wege wurde die Umkehrbarkeit der Hydrogenisation einiger organischer Verbindungen in Gegenwart von reduziertem Nickel untersucht.

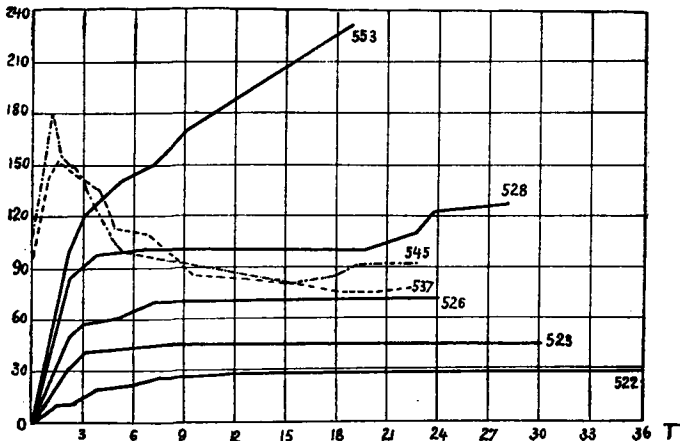
Isopropylalkohol.

In der Tabelle IV und dem Diagramm Nr. 2 sind die Versuchsergebnisse über die katalytische Zersetzung des Isopropylalkohols im Hochdruckapparat bei Temperaturen zwischen 200° und 325° zusammengestellt.

Tabelle IV.

Nr. der Versuche	Substanz	Katalysator	Temperatur	P des eingeführten Gases (Atm.)	P _{max} (Atm.)	P nach Erkalten (Atm.)	Zeit in Stunden	Gasmenge in L.	Gasanalyse in Prozenten				
									CO ₂	C _n H _{2n}	CO	H ₂	C _n H _{2n+2}
522	Isopropylalkohol	Reduziertes Nickel	200	0	28	11	33	2.1	0.2	—	—	93.8	5.3
523	»		230	0	46	20	29	3.6	0.4	—	—	83.4	15.2
526	»		260	0	73	30	25	5.6	1.6	—	—	58.3	39.7
528	»		300	0	128	45	28	11.8	9.4	1.4	—	17.6	71.4
553	»		325	0	230	77	24	22.0	13.4	0.6	—	19.0	67.1
537	Aceton	Reduziertes Nickel	250	100	152	32	21	7.5	1.0	—	—	61.8	37.2
545	»		250	111	181	38	23	9.1	0.6	—	—	58.1	40.1

Diagramm Nr. 2.



Zu jedem Versuch wurden 40 g Isopropylalkohol genommen und der Apparat in einem Gasofen auf eine bestimmte Temperatur erhitzt, wobei die Schwankungen derselben nicht über 8—9° betragen.

Aus den Versuchen 522 und 523 (Tabelle IV, Diagramm Nr. 2) kann man ersehen, daß die Zersetzung des Isopropylalkohols bei 200—230° in Gegenwart von reduziertem Nickel eine unkehrbare Reaktion nach der Gleichung $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ ist, denn ungeachtet der langen Erhitzungsdauer kommt sie nach einiger Zeit zum Stillstand, und eine weitere Änderung des Druckes findet nicht mehr statt. Die Reaktionsprodukte bestehen aus Aceton, Isopropylalkohol und Wasserstoff; die Gase enthalten eine geringe Menge Grenzkohlenwasserstoffe (hauptsächlich Methan), welche sich infolge einer Nebenreaktion — Zersetzung des Isopropylalkohols in Gegenwart von Nickel in Grenzkohlenwasserstoffe — bilden. Je höher die Temperatur der katalytischen Zersetzung des Isopropylalkohols ist, desto größer ist die Menge des aus dem Alkohol gebildeten Acetons, zugleich aber wird eine um so größere Menge Grenzkohlenwasserstoffe gebildet; infolgedessen kann das Gleichgewicht nur nach längerer Zeit eintreten. In den Versuchen 526 und 528 (Diagramm Nr. 2) ist, trotz des lange dauernden Erhitzens, das Gleichgewicht noch nicht erreicht, obgleich die Zersetzung gegen Ende des Versuches schon äußerst langsam vor sich geht. Die Versuche zeigen außerdem, daß für das katalytisch wirkende reduzierte Nickel eine gewisse Temperatur (gegen 300°) sich konstatieren läßt, bei welcher Isopropylalkohol hauptsächlich in Wasser und Gase zersetzt wird; die Gase bestehen zum größten Teil aus Grenzkohlenwasserstoffen, mit einer geringen Beimengung von Wasserstoff. Diese Temperatur liegt bei Nickel bedeutend niedriger als bei Eisen, für welches ich sie gleich 570° fand¹⁾. Diese Eigenschaft des reduzierten Nickels — Alkohole in Grenzkohlenwasserstoffe zu zersetzen — macht es auch zu einer katalytischen Zersetzung von Alkoholen zur Darstellung von Aldehyden und Ketonen unbrauchbar, wie ich es auch schon früher gezeigt hatte¹⁾, als ich die Vorteile meines Verfahrens zur Abscheidung von Wasserstoff aus Alkoholen in Gegenwart von Eisen²⁾ besprach, was mich weiter zur Ausarbeitung einer katalytischen Darstellungsmethode von Aldehyden und Ketonen und von Benzolkohlenwasserstoffen aus Polymethylenkohlenwasserstoffen führte³⁾.

¹⁾ Journ. der Russ. Phys.-chem. Ges. **38**, 75 [1906]; Chem. Zentralbl. **1906**, II, 86.

²⁾ Diese Berichte **35**, 1947 [1902].

³⁾ Journ. der Russ. Phys.-chem. Ges. **38**, 75 [1906]; Chem. Zentralbl. **1906**, II, 86.

Wenn man in den Apparat 40 g Aceton, 2 g reduziertes Nickel und darauf Wasserstoff einführt und den Apparat auf 250° erhitzt, werden, wie die Versuche 537 und 545 (Tabelle IV, Diagramm Nr. 2) zeigen, nach Verlauf derselben Zeit, wie in den Versuchen mit Isopropylalkohol, auch dieselben flüssigen und gasförmigen Reaktionsprodukte gebildet.

Die Reduktion des Acetons in Gegenwart von Nickel und eines Überschusses an Wasserstoff zu Isopropylalkohol geht nur bis zu einer gewissen Temperatur vor sich; diese Temperatur ist gegen 210—220°. Bei 220—230° beginnt schon die entgegengesetzte Reaktion, die Rückbildung von Aceton und Wasserstoff, wobei ein Teil des Isopropylalkohols außerdem in Wasser und Grenzkohlenwasserstoffe zersetzt wird. Infolge des im Apparat herrschenden hohen Druckes geht aber die umgekehrte Reaktion nicht bis zu Ende, sondern nur bis zu einer gewissen Grenze, und es entsteht ein Gleichgewicht, ebenso wie wir es beim Isopropylalkohol gesehen haben. Bei einer Temperatur von gegen 250° stellt sich das Gleichgewicht nur nach sehr langer Zeit ein, denn nach der Reduktion des größten Teiles des Acetons beginnt eine allmähliche, langsame Zersetzung des Alkohols, und vielleicht auch des Acetons, in Wasser und Grenzkohlenwasserstoffe. Auf den Kurven (Diagramm Nr. 2) kann man leicht die beiden Teile unterscheiden, welche diesen beiden Reaktionen entsprechen; der niedersteigende Teil entspricht der Reduktion des Acetons, der aufsteigende der Zersetzung des gebildeten Alkohols.

Methyl-äthyl-carbinol.

Sekundärer Butylalkohol, der im Hochdruckapparat durch Reduktion von Methyläthylketon durch Wasserstoff in Gegenwart von Nickel dargestellt war, zersetzt sich in Gegenwart desselben Katalysators in derselben Weise, wie Isopropylalkohol, nur sind die entsprechenden Temperaturen für Methyläthylcarbinol ein wenig höher, als für Isopropylalkohol.

Tabelle V.

Substanz	Katalysator	Temperatur °	P des eingeführten Gases (Atm.)	P _{max} (Atm.)	P nach Erkalten (Atm.)	Zeit in Stunden	Gasmenge in L	Gasanalyse in Prozenten				
								CO ₂	C _n H _{2n}	CO	H ₂	C _n H _{2n+2}
Methyläthylcarbinol	Ni	300	0	85	22	5	5.0	1.9	1.5	0.5	62	33
Methyläthylketon	Red. Ni	250	100	142	33	24	7.0	—	—	—	28	72

Bei der Zersetzung von Methyläthylcarbinol und Methyläthylketon stellt sich bei den angegebenen Temperaturen ein Gleichgewicht ein, und die flüssigen Reaktionsprodukte bestehen in beiden Fällen aus einem Gemisch von Keton und Alkohol (die Form der Zersetzungs-kurven ist dieselbe, wie beim Isopropylalkohol).

Isoamylalkohol.

Zum Vergleich des Verhaltens eines primären Alkohols mit demjenigen eines sekundären wurde die Reduktion von Isovaleraldehyd in Gegenwart von Nickel und überschüssigem Wasserstoff vorgenommen. Versuch 539 (Tabelle VI) zeigt, daß bei 250° ein Gleichgewichtszustand erreicht wird, wobei die flüssigen Produkte hauptsächlich aus dem entsprechenden Alkohol mit etwas Aldehyd, die Gase zum größten Teil aus Wasserstoff bestehen. Auch in diesem Falle ist also die Reaktion umkehrbar, nur mit dem Unterschiede, daß bei primären Alkoholen die Zersetzung in Gegenwart von Nickel in Wasser und Grenzkohlenwasserstoffe bei einer höheren Temperatur als bei sekundären erfolgt.

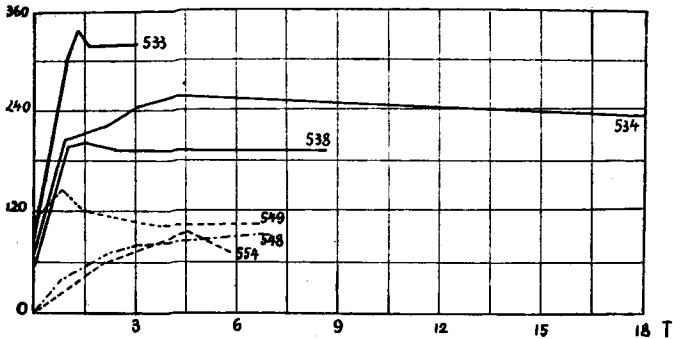
Methylalkohol.

Beim Erhitzen von Methylalkohol im Hochdruckapparat in Gegenwart von reduziertem Nickel in einer Wasserstoffatmosphäre konnte man bei hohen Temperaturen die Bildung von Methan und Wasser erwarten, denn alle Zersetzungsprodukte, welche sich bilden könnten, müßten sich durch Wasserstoff in Gegenwart von Nickel zu Methan reduzieren lassen. Die Tabelle VI aber und das Diagramm Nr. 3 zeigen uns, daß die Gase stets mehr Wasserstoff enthalten, als nach den Gleichungen 1) $\text{CH}_3 \cdot \text{OH} = \text{H} \cdot \text{COH} + \text{H}_2$, 2) $\text{H} \cdot \text{COH} = \text{H}_2 + \text{CO}$ und 3) $\text{CO} + 3\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$, folglich $\text{CH}_3 \cdot \text{OH} + \text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$

Tabelle VI.

Nr. der Versuche	Substanz	Katalysator	Temperatur	P des eingeführten Gases (Atm.)	P _{max} (Atm.)	P nach Erkalten (Atm.)	Zeit in Stunden	Gasmenge in L	Gasanalyse in Prozenten				
									CO ₂	C _n H _{2n}	CO	H ₂	C _n H _{2n+2}
539	Isovaleraldehyd	Ni	250	129	185	65	24.0	14.35	0.6	—	0.2	82.4	16.6
533	Methylalkohol 30 g	»	386	101	325	105	3.5	23.80	3.6	—	—	71.3	25.1
534	Methylalkohol 20 g	»	400	71	252	77	23.0	18.00	5.6	—	—	50.9	43.9
538	Methylalkohol 16 g	»	450	60	201	50	11.0	14.70	1.6	—	—	57.8	40.9

Diagramm Nr. 3.



zu erwarten wäre. Außerdem bleibt ein Teil des Alkohols unzersetzt, trotzdem zum Versuch weniger als die berechnete Menge Alkohol genommen wurde. Möglicherweise müßte man diese Reaktion bei höherer Temperatur leiten.

Benzol.

Beim Erhitzen von Hexahydrobenzol in einem eisernen Rohre zersetzt es sich, wie meine Versuche ¹⁾ gezeigt haben, in Wasserstoff und Benzol. Interessant war es nun, die Zersetzung des Benzols und des Hexahydrobenzols in dem Hochdruckapparat in einer Wasserstoffatmosphäre in Gegenwart von den Katalysatoren Nickel und Eisen näher kennen zu lernen. Die Versuchsergebnisse sind in der Tabelle VII zusammengestellt.

Tabelle VII.

Nr. der Versuche	Substanz	Katalysator	P des eingeführten Gases (Atm.)	P _{max} (Atm.)	P nach Erkalten (Atm.)	Zeit in Stunden	Temperatur	Gasanalyse in Prozenten		Gasmenge in L
								H ₂	C ₆ H ₆ +2	
547	Benzol 21 g	Fe	110	297	48	21	580	92.2	7.1	10.70
548	» 40 »	Fe	0	91	10	4	650	95.2	4.0	0.85
554	» 40 »	Fe	0	99	—	5	630	Wasserstoff		—
559	» 25 »	Ni	120	184	25	43	255	Wasserstoff		5.10
549	» 10 »	Ni	112	165	50	5	330	87.0	12.4	12.00

Aus diesen Versuchen ersieht man, daß die Zersetzung des Benzols in Gegenwart von Eisen bei Temperaturen über 600° stattfindet.

¹⁾ Journ. der Russ. Phys.-chem. Ges. 38, 75 [1906]; Chem. Zentralbl. 1906, II, 86.

Seine Zersetzungsprodukte sind Wasserstoff und Diphenyl. Im Versuch 554 wurden etwa 12 g rohes Diphenyl erhalten. Der Versuch 547 bei 580° mißlang, da der Apparat nicht dicht hielt, oder vielleicht auch infolge der Diffusion des Wasserstoffs durch die Gefäßwände.

Beim Erhitzen von Benzol mit Wasserstoff im Hochdruckapparat bei 255° in Gegenwart von reduziertem Nickel (Versuch 559) bildet sich reines Hexahydrobenzol; bei dieser Temperatur kann folglich die Reaktion zur Darstellung von Hexahydrobenzol ohne Gefahr einer Zersetzung des letzteren vorzüglich benutzt werden. Über 300° zersetzt sich Hexahydrobenzol in Gegenwart von Nickel zum Teil in Benzol, hauptsächlich aber in Kohle und Methan. Wie aber der Versuch 549 zeigt, stellt sich hier ein Gleichgewicht ein, denn während drei Stunden bleibt der Druck unverändert; die Reaktionsprodukte bestehen hauptsächlich aus Kohle und Hexahydrobenzol. Gegenwärtig bin ich mit der Untersuchung der Zersetzung des Hexahydrobenzols bei verschiedenen Temperaturen und Drucken beschäftigt.

St. Petersburg, den 28. Januar/10. Februar 1907. Chemisches Laboratorium der Artillerieakademie.

176. Wl. Ipatiew: Katalytische Reaktionen bei hohen Temperaturen und Drucken. Reduktionskatalyse in Gegenwart von Metalloxyden.

[XI. Mitteilung.]

(Eingegangen am 15. März 1907.)

Als ich die katalytische Zersetzung der Alkohole in Aldehyde oder Ketone und Wasserstoff¹⁾ entdeckte, konstatierte ich zugleich auch experimentell die Tatsache, daß Metalle, welche in freiem Zustande keine Aldehydzersetzung der Alkohole hervorrufen, in Form von Oxyden diese katalytische Wirkung auf Alkohole ausüben, und daß man auf diese Weise mit guter Ausbeute Aldehyde und Ketone darstellen kann. Von Zinn und Kupfer zum Beispiel werden Alkohole nicht in Aldehyde und Wasserstoff zersetzt; wenn man aber Alkoholdämpfe über Kupferoxyd oder Zinnsäureanhydrid leitet, findet, wie die Analysen zeigen, eine Reduktion der Metalle statt, welche sich in fein verteiltem Zustande ausscheiden, als Katalysatoren wirken und die Aldehydzersetzung der Alkohole hervorrufen.

Gegenwärtig habe ich diese Untersuchungen über die katalytische Wirkung der Metalloxyde auf organische Verbindungen von neuem aufgenommen in der Absicht, ein Versuchsmaterial zu sammeln,

¹⁾ Diese Berichte 34, 3579 [1901]; 35, 1047 [1902].