

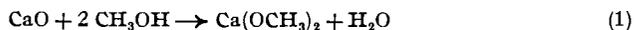
332. Endre Berner: Über die Einwirkung der Erdalkalioxyde auf Alkohole.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Universität Oslo.]

(Eingegangen am 26. August 1938.)

Die chemische Umsetzung zwischen Erdalkalioxyden und Alkoholen ist bisher wenig untersucht worden; in der Literatur liegen meist ältere Angaben über die Zusammensetzung und das Verhalten der entstandenen Verbindungen vor. Schon Dumas und Peligot fanden, daß Bariumoxyd sich unter beträchtlicher Wärmeentwicklung in Methanol löst, und sie erhielten beim Eindampfen der Lösung eine krystallisierte Verbindung von 1 Mol. BaO mit 2 Mol. CH₃OH. Später gewann M. de Forcrand¹⁾ auf dieselbe Weise Verbindungen, die je nach den Versuchsbedingungen verschiedene Zusammensetzung besaßen, z. B. BaO.2 CH₃OH.2 H₂O und 3 BaO.4 CH₃OH. C. Neuberg²⁾ gibt an, daß beim Einengen einer Lösung von BaO in Methanol wasserfreies Bariummethylat zurückbleibt. Forcrand, der die Einwirkung sowohl von Calcium- wie Bariumoxyd auf verschiedene Alkohole untersuchte, kam zu dem Ergebnis, daß die entstandenen Produkte als Additionsverbindungen aufzufassen sind und nicht als wirkliche Alkoholate³⁾. Auch in Äthylalkohol löst sich Bariumoxyd, wie schon von de Fourcroy und Vauquelin festgestellt wurde, unter Wärmeentwicklung auf. Beim Kochen einer derartigen Lösung erhielt Berthelot⁴⁾ einen Niederschlag, den er als Bariumäthylat Ba(OC₂H₅)₂ ansah. A. Destrem⁵⁾, der die Einwirkung von Calcium- und Bariumoxyd auf Äthyl-, Propyl-, Butyl- und Amylalkohol bei Temperaturen von 110—130° ziemlich eingehend untersuchte, faßte die Reaktionsprodukte als innere Mischungen von normalen Alkoholaten mit Hydraten der Oxyde auf, wie z. B. (C₂H₅O)₂Ba + Ba(OH)₂.

Während meiner Untersuchungen über die Alkoholyse von Kohlehydraten und Estern bemerkte ich zufällig, daß Methanol, wenn es über Calciumoxyd destilliert oder sogar nur in der Kälte darüber aufbewahrt worden war, stets etwas Wasser enthielt. Eine Wiederholung des Versuches mit einem nach N. Bjerrum und L. Zechmeister⁶⁾ mittels metallischen Magnesiums wasserfrei gemachten Methanol und frisch geglühtem Marmorkalk führte zu demselben Ergebnis. Die Ursache des Wassergehalts kann nur in irgend einer Reaktion zwischen Calciumoxyd und Methanol zu suchen sein. Eine einfache Reaktion nach der Gleichung



ist wenig wahrscheinlich, da das entstandene Wasser sofort von dem anwesenden Kalk gebunden werden würde. Die Erklärung für den Wassergehalt des Methanols fand ich aber, als ich entdeckte, daß der Bodenkörper nicht mehr aus Calciumoxyd bestand, sondern hauptsächlich aus einer Verbindung, die auf 1 Mol. Oxyd 1 Mol. Methanol enthielt.

¹⁾ Ann. Chim. [8] **26**, 209 [1912].

²⁾ Chem.-Ztg. **29**, 1044 [1905].

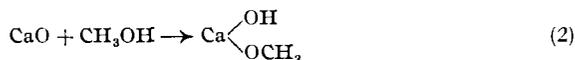
³⁾ Ann. Chim. [8] **26**, 220 [1912].

⁴⁾ Bull. Soc. chim. France [2] **8**, 389 [1867].

⁵⁾ Ann. Chim. [5] **27**, 5 [1882].

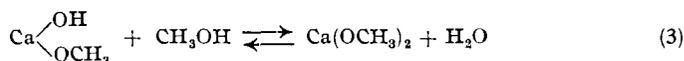
⁶⁾ B. **56**, 894 [1923].

Diese Verbindung, die schon in der Kälte entsteht, fasse ich als ein basisches Alkoholat auf, das nach Gleich. (2) entstanden ist.



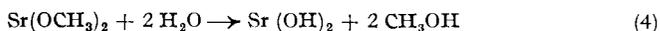
Das Calciumoxyd wird sozusagen von dem Methanol gelöscht, und man kann sogar die hierbei auftretende Wärme-Entwicklung wahrnehmen, wenn Methanol auf ein Stückchen frisch geglühten Marmoralk getropft oder gepulverter Kalk mit wenig Methanol verrührt wird. Beim Stehenlassen der Kalkstückchen mit Methanol verändert sich auch deren Aussehen auffallend; sie werden auf der Oberfläche wachsähnlich und lassen sich mit den Fingern wie Wachs zerbrechen. Diese Affinität zwischen Calciumoxyd und Methanol läßt sich auf folgende einfache Weise veranschaulichen. Ein Stückchen Marmoralk wird unter eine geschlossene Glocke mit einem kleinen Becher wasserfreiem Methanol aufbewahrt. Von Tag zu Tag nimmt das Gewicht des Kalkstückes zu; gleichzeitig tritt Bersten ein, ganz wie beim Liegen eines Kalkstückes in feuchter Luft. Nach einigen Wochen hat sich der Kalk in ein Pulver verwandelt, das seinen Gehalt an Methanol beim Erhitzen auf 100° im Vak. über Calciumchlorid nicht vermindert.

Der Wassergehalt des mit Kalk behandelten Methanols läßt sich nun erklären durch die Annahme folgender Gleichgewichtsreaktion zwischen dem primär gebildeten basischen Calciummethylat und dem Methanol:



Es entsteht also normales Calciummethylat, das in Methanol wenig löslich ist, sich daher im wesentlichen mit dem basischen Methylat vermischt; deshalb enthält der Bodenkörper immer etwas mehr als 1 Mol. Methanol auf 1 Mol. Oxyd. Ein quantitativer Versuch lehrt auch, daß der gefundene Mehrgehalt an Methanol der Menge des gebildeten Wassers entspricht. Die Einzelheiten werden im Versuchsteil wiedergegeben.

Es liegt nahe, anzunehmen, daß auch die Umsetzungen des Methanols mit Strontium- und Bariumoxyd sowie diejenigen anderer Alkohole mit den Erdalkalioxyden nach ähnlichen Gleichungen wie (2) und (3) erfolgen. Vorläufige Versuche haben diese Auffassung bestätigt. Die Untersuchungen müssen aber fortgesetzt werden, um zahlenmäßiges Material herbeizuschaffen. Indes kann schon hier gesagt werden, daß die Verhältnisse bei den Oxyden des Strontiums und Bariums wegen der zunehmenden Löslichkeit der Alkoholate dieser Metalle komplizierter werden. Es hat sich nämlich gezeigt, daß eine Réaktion zwischen normalem Alkoholat und Wasser nicht nur nach Gleich. (3) (von rechts nach links), sondern wie im Falle des Strontiumoxyds auch nach Gleich. (4) stattfindet.

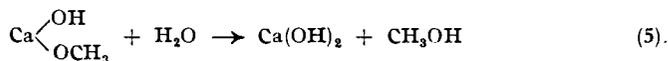


Das Eintreten dieser Reaktion ist in erster Linie von der Temperatur abhängig. So fand ich beim Behandeln von Strontiumoxyd mit wasserfreiem Methanol bei gewöhnlicher Temperatur, daß das Methanol eine recht bedeutende Menge Wasser enthielt (etwa 3.7 Gew.-%), trotzdem das Methanol

gleichzeitig gelöstes Strontiummethylat enthielt. Beim Erhitzen trat sofort Reaktion zwischen Alkoholat und Wasser nach Gleich. (4) ein, und es entstand ein Niederschlag, der nur Spuren von Methanol enthielt und beim Titrieren die für Strontiumhydroxyd berechnete Säuremenge verbrauchte.

Die Reaktionsfähigkeit der Erdalkalioxyde mit Methanol steigt von Calciumoxyd über Strontiumoxyd bis Bariumoxyd, was man leicht an der Intensität der auftretenden Wärmetönung erkennt. Dieselbe Reihenfolge findet man auch bei der Reaktion mit anderen Alkoholen. Calciumoxyd reagiert selbst bei Siedetemperatur äußerst langsam mit wasserfreiem Äthylalkohol. Bei 40-stdg. Kochen war ungefähr die Hälfte des Kalks in ein Pulver verwandelt, das nach 4-stdg. Erhitzen auf 100° im Vak. über Calciumchlorid 3% Alkohol enthielt, während ein basisches Calciumäthylat 45.1% enthalten würde. Wie schon oben erwähnt, wandte Destem Temperaturen von 110—130° an, um eine vollständige Umsetzung zu erzielen. Dagegen fand ich, daß das Vermischen von Strontiumoxyd mit absol. Alkohol eine schwache, nur mittels eines Thermometers feststellbare Temperatursteigerung hervorrief. Bariumoxyd gab, wie bereits bekannt, eine starke Wärmeentwicklung. Von dem Verhalten anderer Alkohole sei hier noch folgendes bemerkt: Glykol gab mit CaO eine starke, mit SrO eine stärkere und mit BaO eine sehr starke Wärmeentwicklung. Allylalkohol gab mit CaO eine merkbare, mit SrO und BaO eine starke Wärmeentwicklung. Beim β -Phenyl-äthylalkohol konnte nur mit BaO eine Wärmetönung wahrgenommen werden. Benzylalkohol scheint bei gewöhnlicher Temperatur mit keinem der drei Oxyde zu reagieren.

Beim Aufbewahren des basischen Calciummethylates in Luft mit 50% Feuchtigkeit unter Ausschluß von CO₂ nimmt das Gewicht stetig ab, indem das Methanol gegen Wasser nach folgender Gleichung ausgetauscht wird:



Nach ungefähr einer Woche ist die Substanz methanolfrei und hat die Zusammensetzung des Calciumhydroxyds. Die Einwirkungsprodukte des Methanols auf SrO und BaO zeigten ein ähnliches Verhalten, doch wird der Vorgang hier durch das Entstehen von Hydraten der Hydroxyde kompliziert. Es tritt nämlich zuerst Abnahme und dann Zunahme des Gewichtes ein. Auch durch Einwirkung von trockenem Kohlendioxyd wird das Methanol von dem basischen Calciummethylat abgegeben, und es entsteht reines Calciumcarbonat.

Das Verhalten des basischen Calciummethylats beim trocknen Erhitzen ist sehr interessant. Es entwickelten sich dabei reichliche Mengen eines Gases, das hauptsächlich aus Wasserstoff bestand, daneben etwas Methan und unter Umständen auch Kohlenoxyd enthielt, während der Rückstand aus Calciumoxyd und Calciumcarbonat bestand. Bei einem Versuch, wo 5 g eines basischen Calciummethylats, das nach dem Methanolgehalt 8% normales Methylat enthielt, auf 450° erhitzt wurden, erhielt ich in $\frac{3}{4}$ Stdn. 2420 ccm (0°, 760 mm) Gas, bestehend aus 94% H₂ und 4.0% Methan. Umgerechnet entspricht dies 2470 ccm Wasserstoff, während der Methanolgehalt der 5 g theoretisch 2720 ccm Wasserstoff entspricht.

Es wurden also 90.8% des Methanol-Wasserstoffs wiedergefunden. Der nach dem Erhitzen übrig gebliebene, etwas verkohlte Rest enthielt auf 0.215 g 0.123 g CaO, 0.084 g CaCO₃ und einige mg Kohlenstoff. Bei einem anderen Versuch, wo die Temperatur 420° nicht überschritt, wurden 2610 ccm Gas von der Zusammensetzung 74.4% H₂, 2.5% CH₄ und 18.5% CO enthalten. Der Rest bestand aus gleichen Teilen CaO und CaCO₃ mit sehr wenig Kohlenstoff. Auch beim Erhitzen der Verbindungen zwischen SrO und BaO mit Methanol entstanden ähnliche Gasmischungen. Einige Daten werden im Versuchsteil wiedergegeben. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Beschreibung der Versuche.

Spezifisches Gewicht von wasserfreiem Methanol.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes geschah auf die früher beschriebene Weise⁷⁾. Die Genauigkeit war wegen der großen Flüchtigkeit des Methanols etwas kleiner als damals und lag zwischen 5 und 10 Einheiten in der 6. Dezimalen.

Als Ausgangsmaterial diente Methanol, puriss. von Schering-Kahlbaum (d_4^{20} 0.791305). Nach zweimaliger Behandlung mit metallischem Magnesium wurde bei zwei verschiedenen Versuchen d_4^{20} 0.791245 und 0.791237 gefunden. Als spezif. Gewicht des wasserfreien Methanols nehme ich daher den abgerundeten Mittelwert d_4^{20} 0.79124. Etwas von dem Methanol, puriss., das nach dem spezif. Gewicht 0.023% Wasser enthielt, wurde 10 Stdn. mit Marmorkalk gekocht. Nach dieser Behandlung war d_4^{20} auf 0.79315 gestiegen, was einem Gehalt von 0.68% Wasser entspricht. Bei einem anderen Versuch wurden 30 g frisch bei 1000° geglühter Kalk 48 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur mit 200 ccm wasserfreiem Methanol geschüttelt. Unter sorgfältigem Ausschluß von Luftfeuchtigkeit wurde filtriert und destilliert. Das Destillat zeigte d_4^{20} 0.79177. Das Methanol hatte daher während der kalten Behandlung mit Kalk 0.19% Wasser aufgenommen.

Reaktion vom Calciumoxyd mit Methanol.

a) Bei gewöhnlicher Temperatur: 65 g Marmorkalk wurden zu einem groben Pulver zerdrückt und bei Zimmertemperatur in einer Flasche mit 200 ccm wasserfreiem Methanol geschüttelt. Daß eine Reaktion eingetreten war, merkte man daran, daß die Mischung nach ruhigem Stehenlassen über Nacht zu einem festen Kuchen erstarrt war, der bei energischem Schütteln wieder flüssig wurde. Nach 4 Tagen war der Flascheninhalt so dickflüssig geworden, daß 50 ccm Methanol zugesetzt werden mußten, um den Inhalt ausgießen zu können. Dieser wurde in zwei Teile, A und B, geteilt. Teil A wurde sofort in einen Vakuumexsiccator über Calciumchlorid gebracht; dabei blieb eine feste, poröse und leicht pulverisierbare Masse zurück, die nach 2-stdg. Erhitzen auf 78° im Vak. über CaCl₂ ihr Gewicht nicht änderte.

25.0 g dieser Substanz, mit 150 ccm Wasser destilliert, gaben 45.0 ccm Destillat von d_4^{15} 0.96580. Das Destillat enthielt folglich nach Landolt-Börnsteins Tabellen 9.417 g Methanol. Zur vollständigen Lösung des

⁷⁾ Ztschr. physik. chem. (A) **141**, 91 [1929].

Oxyds wurde dem Destillationsrückstand Salzsäure zugesetzt und 25 ccm abdestilliert. d_4^{25} 0.99791, was 0.042 g Methanol entspricht. Im ganzen also 9.459 g oder, auf 100 g Substanz berechnet, 36.52 g Methanol. 100 g basisches Ca-Methylat würden 36.35 g, 100 g normales Methylat 62.74 g Methanol geben. Nach der gefundenen Methanolmenge besteht die Substanz aus 99.35 % basischem und 0.65 % normalem Ca-Methylat. Zur Kontrolle wurde eine gewogene Menge geglüht. 3.2012 g Substanz gaben 2.0347 g CaO. Aus der erwähnten Zusammensetzung berechnen sich 2.0355 g CaO.

Teil B wurde nach 14 Tagen wie A behandelt. 10 g des erhaltenen Pulvers, 3 Stdn. auf 100° im Vak. erhitzt, gaben beim Destillieren mit Wasser 3.834 g Methanol. Die Substanz bestand daher aus 92.5 % basischem und 7.5 % normalem Methylat. 3.298 g, in CO₂-freier feuchter Luft aufbewahrt, wogen nach 14 Tagen 2.778 g. Nach dem Methanolgehalt sollten dabei 2.744 g Ca(OH)₂ zurückbleiben.

b) Bei Siedetemperatur: 30 g geglühter und zerstoßener Marmor-kalk wurden zu 100 ccm wasserfreiem Methanol zugesetzt, wobei schwache Wärme-Entwicklung eintrat. Nach 30-stdg. Kochen am Rückflußkühler wog der Kolbeninhalt 104.7 g. 20 ccm Methanol von d_4^{20} 0.79467, entspr. einem Wassergehalt von 1.20 Gew.-%, wurden abdestilliert. Der Destillationsrückstand wurde im Vakuumexsiccator eingedunstet und nachher 5 Stdn. auf 100° im Vak. über CaCl₂ erhitzt. Gewicht 47.4 g (Präp. 1020). 15 g dieser Substanz, in verd. Salzsäure zu 100 ccm gelöst, ergaben bei der Destillation 32.4 ccm Destillat von d_4^{25} 0.97018, was 18.553 Gew.-% Methanol entspricht. 100 g der Substanz gaben daher 38.88 g Methanol.

Die folgende Berechnung zeigt, daß die in dem Methanol gefundene Wassermenge mit der Zusammensetzung des Reaktionsproduktes übereinstimmt, unter der Voraussetzung, daß das Wasser durch die Reaktion HO.Ca.OCH₃ + CH₃OH → Ca(OCH₃)₂ + H₂O entstanden ist: Die gesamte Menge ungebundenes Methanol 104.7—47.4 = 57.3 g von d_4^{20} 0.79467 enthielt 0.6876 g Wasser. Nach der obigen Gleichung entspricht diese Wassermenge 3.902 g Ca(OCH₃)₂, die 2.445 g Methanol geben würden.

47.4 g Reaktionspropukt gaben	18.43 g Methanol
davon Methanol aus Ca(OCH ₃) ₂	2.445
Diff. Methanol aus HO.Ca.OCH ₃	15.985
15.985 g Methanol entspr.	43.96 g HO.Ca.OCH ₃
		dazu 3.902 g Ca(OCH ₃) ₂
ber. Menge Reaktionsprodukt	47.86 g. Gef. 47.4 g

0.4097 g des Reaktionsproduktes verbr. zur Neutralisation 46.24 ccm n/5-HCl.
Berechnet aus der obigen Zusammensetzung 46.00 ccm n/5-HCl.

Erhitzen des basischen Calciummethylates: 5.0 g des Präparates 1020 wurden in einem horizontalen Glasrohr elektrisch erhitzt. Bei 350° begann eine schwache Gasentwicklung, die bei steigender Temperatur stetig zunahm. Von 410° ab wurde das Gas über Wasser aufgefangen. Die Temperatur überstieg 450° nicht. Nach $\frac{3}{4}$ Stdn. hörte die Gasentwicklung auf; es hatten sich im ganzen 2620 ccm (trocken, 0°, 760 mm) Gas gebildet. Die Analyse ergab⁸⁾: 86.9 % H₂, 3.7 % CH₄ und 1.5 % O₂.

⁸⁾ Die Gas-Analysen wurden von stud.-chem. A. Pappas ausgeführt.

Umgerechnet auf luftfreies Gas, entspricht dies 2420 ccm mit 94.0 % H_2 und 4.0 % CH_4 . Da 1 Vol. CH_4 2 Vol. H_2 entspricht, beträgt die gesamte Wasserstoffmenge 2470 ccm, während nach der Zusammensetzung des Ausgangsmaterials im ganzen 2720 ccm entstehen konnten. 90.8 % des Wasserstoffs wurden in dem Gas wiedergefunden. Bevor das Gas aufgefangen wurde, passierte es ein in einer Kältemischung befindliches Kondensationsrohr, wo jedoch nur Spuren von flüssigen Produkten niedergeschlagen wurden.

Der dunkelgefärbte verkohlte Rest wog 3.8 g. Zur Analyse wurde mit Wasser verrührt und nach Zusatz von Phenolphthalein in der Kälte langsam mit $n/5$ -HCl titriert. Nach Neutralisieren des Calciumoxyds wurde überschüss. Salzsäure zugesetzt, die Kohlensäure ausgetrieben und mit Lauge zurücktitriert.

0.205 g Sbst. verbr. direkt 22.0, nach Entfernung von CO_2 30.4 ccm $n/5$ -HCl.

Dies entspricht 0.1232 g CaO und 0.0840 g $CaCO_3$ (zus. 0.2072 g). Beim Filtrieren der titrierten Lösung wurden nur einige mg Kohle erhalten.

Bei einem anderen Versuch wurden 5 g von Präparat 1020 auf 420° erhitzt. Die Gasentwicklung dauerte länger ($1\frac{3}{4}$ Stdn.), und die Zusammensetzung von Gas und Rest war eine andere: 2610 ccm Gas (0°, 760 mm) mit 75.4 % H_2 , 2.5 % CH_4 , 18.5 % CO und 0.7 % O_2 .

Der dunkelbraune Rest wog 3.95 g und bestand zu gleichen Teilen aus CaO und $CaCO_3$ mit sehr wenig Kohlenstoff.

Strontiumoxyd und Methanol.

Zu 26 g bei 1100° geglühtem Strontiumoxyd wurde wasserfreies Methanol getropft, wobei starke Erhitzung erfolgte. Im ganzen wurden 100 ccm Methanol zugesetzt und das luftdicht geschlossene Reaktionsgefäß 1 Woche bei gewöhnlicher Temperatur ruhig stehengelassen. Die obere klare Schicht (58.5 g) wurde dann abgegossen und destilliert. Schon beim Erhitzen schieden sich 4 g eines festen weißen Stoffes aus, der aus Strontiumhydroxyd bestand: 2.0 g, im Vakuum bei 100° getrocknet, gaben bei der Destillation mit Wasser nur Spuren von Methanol. Bei Neutralisation verbrauchten die 2 g Sbst. 161.5 ccm $n/5$ -HCl gegen 164.5, berechnet für $Sr(OH)_2$.

Das bei der Destillation erhaltene Methanol hatte das spezif. Gew. d_4^{20} 0.79600, was einem Gehalt von 1.67 Gew.-% Wasser entspricht. Nach Gleich. (4) entsprechen 4 g $Sr(OH)_2$ 1.19 g Wasser. Dies sind 2.04 Gew.-% des Methanols (58.5 g), das also vor der Destillation im ganzen rd. 3.7 Gew.-% Wasser enthielt.

Der Rest nach Abgießen der Hauptmenge des Methanols gab beim Eindunsten und Erhitzen auf 100° im Vak. 32.7 g Reaktionsprodukt. 10 g davon gaben nach Zusatz von Wasser und Salzsäure und nachfolgender Destillation ein Destillat, das 3.482 g Methanol enthielt. Die Berechnung zeigt, daß dies einer Mischung von 58 % normalem und 42 % basischem Strontiummethylat entspricht, was mit der gefundenen Wassermenge übereinstimmt.

Erhitzen der Strontiummethylate.

5.0 g der beschriebenen Mischung von normalem und basischem Strontiummethylat wurden wie früher erhitzt. Die Gasentwicklung begann bei 390°. Zwischen 415 und 430° wurden in 2 Stdn. 1230 ccm Gas (trocken, 0°, 760 mm) gesammelt von folgender Zusammensetzung: H₂ 84.4, CH₄ 8.9, CO 2.3 und O₂ 0.2 %. Theoretisch konnten aus 5 g Ausgangsmaterial 2050 ccm Wasserstoff entstehen, während nur 1150 ccm gefunden wurden. Da das Gas über Wasser gesammelt wurde, ist es möglich, daß darin lösliche Verbindungen entstanden sind. Dies wird noch näher untersucht. Der Rest nach dem Erhitzen war fast schwarz und roch ähnlich wie Carbid. Er bestand zu $\frac{1}{3}$ aus SrO und $\frac{2}{3}$ aus SrCO₃ mit einigen % Kohle.

Bariumoxyd und Methanol.

Es wurde nur ein orientierender Versuch angestellt. 27 g BaO wurden zu 75 ccm Methanol zugesetzt, wobei starke Erwärmung eintrat. Nach 8-tägigem Stehenlassen bei Zimmertemperatur wurde ein Teil der obenstehenden klaren Lösung für sich im Vakuumexsiccator über Calciumchlorid eingedunstet und die dabei erhaltene Substanz 2 Stdn. auf 100° im Vak. erhitzt. Sie bestand offenbar aus reinem Bariummethylat, denn 0.7515 g verbrauchten 37.65 ccm n_{15} -HCl, während sich für Ba(OCH₃)₂ 37.77 ccm berechnen.

Die nach Abgießen der klaren Lösung zurückgebliebene Reaktionsmischung wurde im Vak. eingengt und auf 100° erhitzt. 10 g des erhaltenen Produktes enthielten 1.55 g Methanol; berechnet für ein basisches Bariummethylat 1.73 g. 5 g, auf 390—400° erhitzt, gaben 815 ccm Gas der Zusammensetzung H₂ 89.7 und CH₄ 7.1 %.

Die Untersuchung wurde von Det Videnskabelige Forskningsfond av 1919 unterstützt.