

Über die Oxydation der Natriumalkoholate durch den Sauerstoff der Luft

von

Franz v. Hemmelmayr.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. April 1891.)

Schon Löwig¹ war es bekannt, dass Kaliumäthylat sich bei längerem Liegen an der Luft oxydirt. Als er ein solches längere Zeit der Einwirkung der Luft ausgesetztes Kaliumäthylat mit Phosphorsäure destillirte, bekam er ein saures Destillat, in dem er Essigsäure nachweisen konnte. Auch alkoholische Kalilösung färbt sich an der Luft bald braun, unter Bildung von Aldehydharz und Essigsäure. Es schien desshalb einladend, die Wirkung des Sauerstoffes auf verschiedene Natriumalkoholate näher zu untersuchen und zu prüfen, ob es nicht etwa möglich wäre, den gesammten Alkohol in Säure zu verwandeln.

Ich will nun die Resultate einiger in dieser Richtung angestellter Versuche, sowie die daraus gezogenen Schlüsse mittheilen.

A. Allgemeines.

Die zu diesen Versuchen benötigten Alkoholate wurden durch Lösen von Natrium in den betreffenden Alkoholen und Abdestilliren des überschüssigen Alkohols im Wasserstoffstrom hergestellt. Die so erhaltenen amorphen Körper wurden analysirt und zeigten sich der allgemeinen Formel $C_nH_{2n+1}O.Na$ gemäss zusammengesetzt.

Hierauf wurden sie unter möglichstem Ausschluss von Feuchtigkeit fein gepulvert, in weite Glasröhren gefüllt und im

¹ Pogg. Ann., 42, 399.

Luftbade erhitzt, während gleichzeitig vollkommen trockene Luft darüber geleitet wurde.

Nachdem die Einwirkung mehrere Stunden gedauert hatte, wurde im Luftstrome erkalten gelassen und ein gewogener Theil des Röhreninhaltes mit verdünnter Schwefelsäure so lange destillirt, bis keine sauren Tropfen mehr übergingen. Im Destillate wurde durch Titration mit Kalilauge die Menge der gebildeten Säure bestimmt. Die Quantität der fast immer mit entstandenen Kohlensäure musste für sich festgestellt werden, und zwar geschah dies durch Lösen einer gewogenen Menge in Wasser und Fällung mit Bariumchlorid. Sowohl die organischen Säuren, als auch die Kohlensäure wurden auf Natrium umgerechnet und in Procenten des gesammten Natriumgehaltes des Oxydationsproductes ausgedrückt. Der letztere wurde in der Weise ermittelt, dass der Destillationsrückstand in einer Platinschale eingedampft und geglüht wurde. Aus dem so erhaltenen Natriumsulfat berechnet sich der Natriumgehalt auf einfache Art.

B. Specieller Theil.

1. Einwirkung von Sauerstoff auf Natriummethylat.

Schon bei gewöhnlicher Temperatur, z. B. beim Stehen im Exsiccator, wird das Natriummethylat verändert. Sein Aussehen bleibt zwar vollkommen gleich, destillirt man es aber mit Schwefelsäure, so liefert es ein saures Destillat. Viel merklicher ist dies bei höherer Temperatur. Erhitzt man es nämlich im Luftstrome, so gehen bemerkenswerthe Mengen von Methylalkohol weg und nach längerer Zeit hat man bei genügend hoher Temperatur kein Alkoholat, sondern ein Salzgemisch vor sich. Wie wir später sehen werden, entsteht hiebei Ameisensäure und Kohlensäure.

Verfolgt man die Reaction quantitativ, so wird man finden, dass die Bildung der Ameisensäure schliesslich eine Grenze erreicht, und zwar dann, wenn beiläufig 50% des gesammten Natriums in Form von Formiat vorhanden sind. Von diesem Punkte an wird bloss noch Kohlensäure gebildet.

Ich will nun einige dieser Versuche, von denen viele ausgeführt worden sind, kurz mittheilen:

a) Temperatur 100; Dauer der Einwirkung 6^h.

7·979 g wurden mit Schwefelsäure destillirt. Das Destillat brauchte 2·094 g Kaliumhydroxyd zur Neutralisation.

In 1·560 g Substanz fanden sich 0·069 g CO₂.

Der gesammte Natriumgehalt war 2·934 g Natrium.

b) Temperatur 130°; Dauer der Einwirkung 8^h.

Mit Schwefelsäure destillirt wurden 5·8724 g.

Das Destillat brauchte 3·0169 g KOH zur Neutralisation.

In 1·0648 g Substanz waren 0·1028 g CO₂.

In 5·8724 g waren 2·3062 g Natrium enthalten.

c) Temperatur 150°; Dauer der Einwirkung 8^h.

Mit Schwefelsäure destillirt wurden 5·635 g.

Das Destillat verbrauchte 2·7138 g KOH.

Gebildete Kohlensäure in 5·635 g Substanz 0·8346 g.

Natriumgehalt in derselben Menge 2·1652.

Zusammenstellung der gebildeten Säuremengen in Procenten des gesammten Natriums.

Temperatur	100°	130°	150°
Fettsäuren	29·30%	53·73	51·49
Kohlensäure	12·05	25·69	40·30
Summe..	41·35	79·42	91·79

Bei 150° ist also nahezu der gesammte Methylalkohol in Säure umgewandelt.

Um die Natur der entstandenen Säuren kennen zu lernen, wurde auf eine grössere Menge Methylat bei 150° Luft einwirken gelassen und das Einwirkungsproduct mit Schwefelsäure destillirt. Das saure Destillat zeigte stark reducirende Eigenschaften und gab auch sonst die Reactionen der Ameisensäure. Um die Gegenwart derselben mit Sicherheit festzustellen, wurde ein Theil der Flüssigkeit mit einem Überschuss an Bleioxyd eingedampft. Der Rückstand wurde mit kochendem Wasser ausgezogen, worauf

sich beim Erkalten schöne, grosse Prismen ausschieden, deren Lösung alkalisch reagirte und die, wie die Analyse ergab, basisch ameisensaures Blei waren.

Eine Bleibestimmung gab:

$$78 \cdot 38\% \text{ Pb,}$$

während basisch ameisensaures Blei

$$78 \cdot 67\% \text{ Pb}$$

erfordert.

Nach nochmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser gab die Bleibestimmung

$$78 \cdot 42\% \text{ Pb.}$$

Um Gewissheit zu haben, dass sich ausser Ameisensäure keine anderen Fettsäuren gebildet haben, wurde ein anderer Theil des Destillates mit Quecksilberoxyd am Rückflusskühler gekocht. Nachdem die Reduction des Quecksilberoxydes beendet war, wurde mit überschüssigem Natriumcarbonat eingedampft und der Rückstand mit Alkohol digerirt. Beim Verdunsten desselben blieb keine Spur eines festen Körpers zurück. Es entsteht demnach bei der Einwirkung von Sauerstoff auf Natriummethylat bloss Ameisensäure und Kohlensäure.

Die Entstehung dieser Säuren lässt sich, wie ich glaube, auf folgende Weise erklären:

Bei der Einwirkung des Sauerstoffes addirt sich derselbe zum Methylat unter Bildung von ameisensaurem Natron und Wasser. Das gebildete Wasser zersetzt nun einen weiteren Theil des Methylates in Methylalkohol und Natriumhydroxyd, wovon der erstere entweicht, während das letztere auf neue Mengen Methylat unter Bildung von Kohlensäure einwirkt.

Für diese Erklärung spricht vor Allem die verhältnissmässig bedeutende Menge von Methylalkohol, welche aus dem alkohol-freien Methylat ausgetrieben wird, ferners aber auch der Umstand, dass es nicht einmal bei niedrigen Temperaturen, bei denen die Kohlensäurebildung minimal ist, möglich ist, selbst durch oftmalige Erneuerung der Oberfläche auch nur annähernd den grösseren Theil des Alkohols in Säure überzuführen. Auch scheint

es, dass die Kohlensäurebildung erst in höherer Temperatur durch das Natriumhydroxyd erfolgt.

Man könnte also die Einwirkung des Sauerstoffes auf das Methylat in folgenden drei Stadien vor sich gehend denken:

1. $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{Na} + 2\text{O} = \text{CHO}_2 \cdot \text{Na} + \text{H}_2\text{O}$.
2. $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{Na} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_4\text{O} + \text{NaOH}$.
3. $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{Na} + \text{NaOH} + 3\text{O} = \text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$.

2. Einwirkung des Sauerstoffes auf das Äthylat.

Natriumäthylat färbt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft bald braun und gibt dann bei der Destillation mit Schwefelsäure ein saures Destillat, unter gleichzeitiger Ausscheidung eines gelben Harzes. So fand ich, dass bei einem einige Wochen im Exsiccator gestandenen Äthylat bereits 14% des Natriums an Säure gebunden waren.

Lässt man den Sauerstoff auf frisch bereitetes Äthylat in höherer Temperatur einwirken, so färbt es sich anfangs dunkel, wird aber dann beim Steigen der Temperatur wieder lichter und schliesslich abermals weiss.

Auch die Menge des gebildeten Harzes nimmt in gleicher Weise ab, und hatte man gegen 200° erhitzt, so löst sich das Einwirkungsproduct in Wasser vollkommen klar und farblos auf.

Sonst zeigt das Äthylat beim Erhitzen im Luftstrome analoge Erscheinungen wie das Methylat; es geht Äthylalkohol weg, und die Mengenverhältnisse der gebildeten Säuren sind denen beim Methylat ähnlich.

Nur tritt hier zum erstenmale die Entstehung von Oxalsäure auf, wohl eine Folge der angewandten hohen Temperaturen.

Ich will wiederum einige Versuche kurz mittheilen:

a) Temperatur 100°; Dauer der Einwirkung 4^h.

6·4225 g mit Schwefelsäure destillirt.

Das Destillat verbrauchte 1·405 g Kaliumhydroxyd zur Neutralisation.

Der Natriumgehalt ergab sich zu 2·4122 g.

Kohlensäure war wenig gebildet und nicht näher bestimmt.

b) Temperatur 200°; Dauer der Einwirkung 4^h.

5·074 g mit Schwefelsäure destillirt.

Verbrauch an Kaliumhydroxyd zur Neutralisation des Destillates 1·9562 g.

Natriumgehalt 1·830 g.

c) Temperatur 210°; Dauer der Einwirkung 10^h.

4·9899 g mit Schwefelsäure destillirt.

Verbrauch an Kaliumhydroxyd zur Sättigung des Destillates 2·066 g.

Natriumgehalt 1·725 g.

Kohlensäuregehalt 0·6843 g.

Zusammenstellung der gebildeten Säuremengen in Procenten des gesammten Natriums.

Temperatur	100°	200°	210°
Fettsäuren	23·92%	43·90	49·20
Kohlensäure	wenig	30·60	41·48
Oxalsäure	keine	wenig	2·63
Summe	23·92	74·50	93·31

Zur Feststellung der Natur der entstandenen Fettsäuren wurde eine grössere Menge Äthylates bei 210° der Einwirkung des Luftsauerstoffes ausgesetzt und hierauf mit Schwefelsäure destillirt. Nachdem die Anwesenheit der Ameisensäure im Destillate unzweideutig erwiesen worden, wurde dasselbe mit Silberoxyd eingedampft, der Rückstand mit heissem Wasser ausgezogen und der Auszug erkalten gelassen. Nach dem Erkalten schieden sich schöne, weisse Krystalle aus, die das Silbersalz der Essigsäure vorstellten.

Eine Silberbestimmung gab:

64·46% Ag,

während essigsäures Silber

64·66% Ag

verlangt.

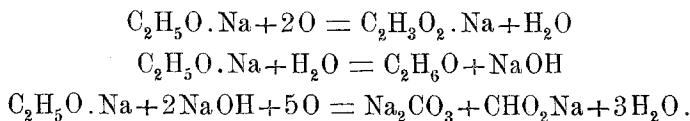
Propionsäure oder andere höhere Fettsäuren waren nicht nachweisbar.

Der Sauerstoff verwandelt demnach das Natriumäthylat in ein Gemenge von ameisensaurem, essigsäurem und kohlen-säurem Natron. Die geringe Menge Oxalsäure, die beim Erhitzen über 200° sich bildet, kommt wohl nicht in Betracht, auch dürfte sie erst aus dem Natriumformiat entstanden sein.

Für das Äthylat lässt sich ebenfalls die beim Methylat gegebene Erklärung der Säurebildung anwenden, und zwar aus analogen Gründen wie früher.

Man kann sich vorstellen, dass der Sauerstoff sich zum Äthylat addirt und dasselbe theilweise in Acetat verwandelt. Das hiebei entstehende Wasser spaltet einen andern Theil des Äthylates in Alkohol und Natriumhydroxyd, welches letztere dann zur Bildung der Kohlensäure und Ameisensäure Veranlassung gibt, und zwar in der Weise, dass unter dem Einflusse des Ätznatrons das Äthylat sich in Carbonat und Formiat spaltet.

Es gilt dann das folgende Reactionsschema:



Einwirkung des Sauerstoffes auf Natriumamylat.

Zur Darstellung des Amylates diente Gährungsamylalkohol, der durch Destillation gereinigt worden war. Auch das Amylat färbt sich an der Luft bald braun und gibt dann bei der Destillation mit Schwefelsäure ein saures Destillat.

Was die Harzbildung anbelangt, so gilt dasselbe wie beim Äthylat.

Folgende Versuche seien kurz hervorgehoben:

a) Temperatur 140°; Dauer der Einwirkung 7^h.

4·513 g mit Schwefelsäure destillirt, gaben ein Destillat, das 21 cm³ Normalkalilauge verbrauchte.

Der gesammte Natriumgehalt wurde zu 1·333 g gefunden. Kohlensäure war nur wenig gebildet worden.

b) Temperatur 200°; Dauer der Einwirkung 6^h.

Das Destillat von 4·095 g verbrauchte zur Neutralisation 0·952 g Kaliumhydroxyd.

Kohlensäure und Oxalsäure 0·7472 g.

Der Natriumgehalt fand sich zu 1·179 g.

Zusammenstellung der gebildeten Säuren in Procenten des gesammten Natriums.

Temperatur	140°	200°
Fettsäuren	36·31%	33·15
Kohlensäure	wenig	} 66·22
Oxalsäure	Spuren	
Summe	36·31	99·37

Die Natur der entstandenen Fettsäuren wurde in folgender Weise ermittelt:

Vorerst wurde die auf dem wässerigen Destillate schwimmende ölförmige Säure mittelst des Scheidetrichters von der wässerigen Lösung getrennt und mit Silberoxyd eingedampft. Nach dem Umkrystallisiren des entstandenen Silbersalzes gab eine Silberbestimmung

$$51·52\% \text{ Ag,}$$

während valeriansaures Silber

$$51·67\% \text{ Ag}$$

erfordert.

Die wässerige Lösung wurde für sich untersucht. Nachdem in derselben Ameisensäure deutlich nachgewiesen worden, wurde auch sie mit Silberoxyd eingedampft. Der Rückstand wurde mit heissem Wasser ausgezogen und krystallisiren gelassen; es schied sich bloss valeriansaures Silber ab, wie sich durch eine Analyse feststellen liess.

Das Natriumamylat gibt in Folge dessen bei der Oxydation durch den Luftsauerstoff: Ameisensäure, Valeriansäure, Kohlensäure und kleine Mengen von Oxalsäure.

Die Entstehung dieser Säuren lässt sich wohl ebenso wie in den beiden früher erwähnten Fällen dadurch erklären, dass man annimmt, die Valeriansäure entstehe durch einen primären Process, während die Ameisensäure und Kohlensäure durch einen secundären Vorgang gebildet werden. Die Oxalsäure kann sowohl aus dem Amylat durch die Einwirkung des Ätznatrons, als auch aus dem Formiat entstanden sein.

Beim Amylat gehen ebenfalls bedeutende Mengen Amylalkohol weg, und zwar bei Temperaturen, die weit unter derjenigen liegen, bei der das Alkoholat im Wasserstoffstrome alkoholfrei gemacht wurde.

Die Zersetzung in Amylalkohol und Natriumhydroxyd durch als Nebenproduct entstandenes Wasser ist demnach sehr wahrscheinlich.

Jedenfalls ist die Wirkung des Ätznatrons auf das Amylat nicht mehr so einfach und durchsichtig wie bei den niederen Alkoholaten, deren Structur eine bedeutend einfachere ist.

Kurz zusammengefasst lässt sich die Einwirkung des Sauerstoffes auf die Natriumalkoholate in folgender Weise schildern:

Alle Alkoholate verlieren im Luftstrome noch Alkohol, selbst wenn der sogenannte Krystallalkohol vollständig ausgetrieben worden war. Durch die oxydirende Wirkung des Sauerstoffes wird vor Allem die dem Alkohol entsprechende Fettsäure gebildet, ferner aber auch noch Ameisensäure und Kohlensäure, eventuell geringe Mengen Oxalsäure.

Die Quantität der gebildeten Fettsäure übersteigt in keinem Falle bedeutend die Hälfte, wenn man auf das vorhandene Natrium bezieht.

Inwieweit die hier gefundenen Thatsachen für die Alkoholate der aromatischen Reihe gelten, will ich demnächst eingehender untersuchen.
