

Die Phenyl-hippursäure ist von Kossel durch Benzoyliren von Phenylaminoessigesterchlorhydrat nach Schotten-Baumann und Verseifen des entstandenen Phenylhippursäureesters mit Kalilauge erhalten worden<sup>1)</sup>.

Sie lässt sich auch direct durch Benzoyliren von Phenylaminoessigsäure nach der Fischer'schen Methode erhalten.

Angewandt wurden 3 g Säure, 30 g Natriumbicarbonat, 30 ccm Wasser und 8.5 g Benzoylchlorid. Das gefällte Product wurde durch Auskochen mit Ligroin von anhaftender Benzoëssäure befreit. Ausbeute: 55 pCt. der Theorie.

1 Theil Phenylhippursäure löst sich bei 17° in 686.8 Theilen Wasser, ein Theil Phenylpyromycursäure in 713.3 Theilen.

Durch Digeriren von Phenylpyromycursäure mit Baryumcarbonat wurde das Baryumsalz als gelatinöse Kruste erhalten, die beim Anreiben mit Alkohol in ein Gefüge dreikantiger Prismen überging.

0.3253 g Sbst.: 0.1022 g BaCO<sub>3</sub>.

(C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>)Ba. Ber. Ba 21.91. Gef. Ba 21.84.

#### 446. Wl. Ipatiew: Katalytische Reactionen bei hohen Temperaturen und Drucken.

[VIII. Mittheilung<sup>2)</sup>.]

(Eingegangen am 6. Juni 1904.)

Bis jetzt hatte ich die katalytischen Reactionen organischer Substanzen bei hohen Temperaturen und gewöhnlichem Druck untersucht, was vom Standpunkt der chemischen Mechanik ziemlich unbequem — um nicht mehr zu sagen — erscheint. Die Reactionen wurden derart ausgeführt, dass Dämpfe verschiedener Flüssigkeiten durch Röhren, welche mit Contactsubstanzen gefüllt und auf bestimmte Temperaturen erhitzt waren, geleitet wurden, wobei das Reguliren der Durchgangsgeschwindigkeit ziemlich schwierig ist und man die Zersetzungsgeschwindigkeit in Gegenwart verschiedener Katalysatoren nicht mit genügender Genauigkeit beurtheilen kann. Andererseits spielt der Druck, wie bekannt, eine sehr grosse Rolle bei chemischen Reactionen, indem derselbe einzelne chemische Processe fördert, welche bei gewöhnlichem Druck nicht vor sich gehen, und umgekehrt anderen Processen, welche bei gewöhnlichem Druck vollständig verlaufen, eine Grenze setzt und sie unvollständig macht. Diese Gründe bewogen mich, auch eine Untersuchung katalytischer Reactionen or-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 4151 [1891].

<sup>2)</sup> s. diese Berichte 36, 2016 [1903].

ganischer Substanzen unter hohen Drucken vorzunehmen. Durch Einführung eines neuen Factors, des Druckes, konnte ich hoffen, solche mechanische Grössen zu ermitteln, welche mir erlauben würden, die Wirkung verschiedener Katalysatoren unter einander zu vergleichen und mir ein Urtheil über die Arbeit, welche bei katalytischen Processen gewonnen wird, zu bilden. Angesichts dessen aber, dass der Druck den Verlauf chemischer Processe hemmt, d. h. die Zersetzungsgeschwindigkeit verringert, konnte man auch voraussetzen, dass einzelne Reactionen bei gewissen Drucken ihre Grenze erreichen werden, oder mit anderen Worten umkehrbar werden. Aus dem Weiteren wird zu sehen sein, dass sich diese Voraussetzungen bis zu einem gewissen Grade bewährt haben, und ungeachtet dessen, dass zur Zeit verschiedene Details noch nicht mit genügender Vollständigkeit aufgeklärt sind, entschliesse ich mich, die erlangten Resultate zu veröffentlichen, da dieselben in einzelnen Fällen zur Aufklärung der chemischen Processe bei den von mir untersuchten katalytischen Reactionen unter hohem, sowie auch gewöhnlichem Drucke beitragen können.

Im Gebiet der organischen Chemie sind mehrere Reactionen bekannt, welche (auch im technischen Betrieb) unter höheren, als den atmosphärischen Drucken ausgeführt werden müssen. Aber gewöhnlich ist der bei diesen Reactionen angewandte Druck nicht höher als einige zehn Atmosphären, und ausserdem sind, soviel mir aus der Literatur bekannt ist, diese Reactionen nicht allseitig genug untersucht worden. Ebenso sind die katalytischen Reactionen organischer und anorganischer Substanzen nur unter gewöhnlichem Druck untersucht worden. Deshalb war es auch beinahe unmöglich, vorauszusehen, ob die Katalysatoren bei hohen Drucken ihre Wirkung vollkommen oder auch nur zum Theil bewahren würden.

### Der Apparat für Reactionen unter hohem Druck.

Der Grund, weshalb bis jetzt katalytische Reactionen unter hohem Druck nicht in den Kreis der Untersuchungen gezogen wurden, lag wohl darin, dass dieselben experimentell sehr schwer auszuführen waren. Die Hauptschwierigkeit bestand in der Construction eines Apparates, welcher ein Erhitzen auf die hohe Temperatur von gegen 600° erlaubte und dabei einen inneren Druck von mehreren hundert Atmosphären aushielt. Der Apparat musste ferner so construirt sein, dass man nach Beendigung des Versuchs die angesammelten gasförmigen Reactionsproducte organischer Verbindungen langsam und allmählich herauslassen und dabei während der ganzen Dauer des Versuches den Druck im Apparat messen konnte.

Nach langen Versuchen ist es mir endlich gelungen, einen Hochdruckapparat zu construiren, der es mir erlaubte, mehr als hundert Versuche bei

einer Temperatur bis  $625^{\circ}$  und einem Druck bis zu 400 Atm. auszuführen. Derartige Apparate wurden für mich von der Firma Langensippen und dem Mechaniker Malmström in St. Petersburg angefertigt, und unterschieden sich von einander nur in einzelnen Details. Der Apparat der Firma Langensippen (Fig. 1, S. 2983) besteht aus dem Rohre *A*, dem Deckel *B*, dem Manometer *K* und der Verschlussvorrichtung (Obturator) *L*. Das Rohr *A* ist aus bestem, weichem, schmiedbarem Stahl gemacht und musste einen Druck von 600 Atm. bei einer Temperatur von  $600^{\circ}$  aushalten. Statt dessen konnte auch ein Mannesmann-Rohr genommen werden, ähnlich denen, welche zum Erhitzen von Glasröhren nach Ullmann's Methode gebraucht werden. Das Rohr fasst 250–270 cm bei einem inneren Durchmesser von 2.5 cm. Auf das Rohr wird ein Flansch aufgeschraubt mit drei Oeffnungen für ebensoviele Bolzen.

Der Deckel *B* ist mit einem dicht aufgesetzten Flansch *g* mit drei Bolzenöffnungen versehen und hat zwei Abzweigeröhren *c* und *d*. Durch den Deckel geht ein dünner Kanal, der in den Abzweigeröhren *c* und *d* endet. Das Rohr *d* ist mittels eines dickwandigen Kupferrohres mit dem Manometer *K* verbunden, das Rohr *c* ist mit einem Ventil versehen, das die Möglichkeit giebt, die Gase aus dem Rohre herauszulassen oder fremde Gase mittels einer Pumpe in das Rohr einzuführen.

Um einen hermetischen Verschluss des Rohres durch den Deckel zu sichern, dient der Obturator *L* (Fig. 2), der aus einer Scheibe aus weichem Rothkupfer mit einer Oeffnung in der Mitte besteht. Um das Rohr luftdicht zu schliessen, legt man auf dessen oberen Rand (der zu einem stumpfen cylindrischen Messer geformt ist) den Obturator und darauf den Deckel auf und schraubt mittels der Schrauben an den Bolzen der Deckel ihn an das Rohr fest an. Der Rand des Rohres schneidet sich stark in die Obturatorscheibe ein, deren obere Seite sich dabei eng an die nichtpolirte innere Fläche des Deckels andrückt. Das Anziehen des Deckels an das Rohr mittels der Bolzen muss gleichmässig, aber ziemlich stark geschehen. Das Manometer ist ein für alle Mal mit dem Deckel verbunden, und um das Rohr zu schliessen, braucht man nur das Ventil zuzuschrauben. Das Ventil ist ebenso eingerichtet, wie in der calorimetrischen Bombe von Berthelot oder in der Bombe von Sarrau und Vieille (zur Untersuchung von Sprengstoffen), mit kleinen Aenderungen. Das Ventil darf nicht zu stark zuge dreht werden, da es sonst verdorben werden würde. Wenn die Oberfläche der Flansche am Deckel, welche den Obturator berührt, verdorben sein sollte, kann man die Flansche wechseln, und der Apparat ist wieder zur Arbeit tauglich. Selbstverständlich muss zu jedem Versuch ein neuer Obturator genommen werden (sein Preis ist 20–25 Kopeken, also gegen eine halbe Mark). Wenn die Berührung der Dämpfe der zu untersuchenden organischen Verbindungen mit den eisernen Wandungen des Rohres vermieden werden soll, wird in das eiserne Rohr ein entsprechendes Kupferrohr eingelegt, dessen Ränder an das eiserne Rohr angelöthet werden. In diesem Falle berühren die Dämpfe der Flüssigkeit nur eine geringe Oberfläche des Deckels, die vom Obturator nicht bedeckt ist, wobei die Temperatur dieses Theiles des Apparats nicht so hoch ist, dass das Eisen eine katalytische Wirkung ausüben könnte. Da das Kupfer kein

Katalysator ist, können in ein derartig beschicktes Rohr verschiedene Katalysatoren eingeführt werden.

### Die Untersuchungsmethode.

Das mit der Substanz beschickte Rohr wurde in einem elektrischen Ofen erhitzt, welcher im Laboratorium der Artillerie-Akademie nach einem Vorschlage von A. Kurdjumow durch den Laboranten A. Nikolajew construirt war. Der Ofen hat eine Umwicklung von vernickeltem Draht und eine Fütterung von Gyps. Der Preis eines solchen Ofens ist ziemlich gering. Die Stromstärke wurde mittels eines Rheostaten regulirt und betrug nicht über 10 Amp. Die Temperatur konnte dabei leicht bis zu  $5^{\circ}$  regulirt werden und wurde mittels eines Pyrometers von Le Chatelier oder eines Thermometers gemessen; beide berührten dabei unmittelbar das erhitzte Rohr. Beide Enden des Rohres wurden mit Asbestplatten bedeckt.

Alle eisernen Röhren, deren Inhalt gegen 250—270 ccm betrug, wurden mit je 40 g der organischen Substanzen beschickt. Die eisernen Wandungen des Rohres dienten beim Erhitzen als Katalysator. Nach dem Eingiessen der Flüssigkeit wurde der Deckel aufgelegt, mittels der Bolzen, wie oben angegeben, der Verschluss luftdicht gemacht, die Luft (in einzelnen Versuchen) durch das Ventil ausgepumpt und das Ventil mit einem Schraubenschlüssel zuge dreht. Das beschickte Rohr wurde in den elektrischen Ofen gelegt, der darauf sogleich angeheizt wurde, und zwar immer bei einer maximalen Stromstärke von 9.5 Amp. so lange, bis das Thermometer die erforderliche Temperatur zeigte. In einigen Versuchen wurde das Rohr in den angeheizten Ofen gebracht; es zeigte sich aber, dass die Masse des Rohres so gross ist, dass sogleich eine starke Abkühlung des Ofens eintritt und der Gang der Erhitzung sich wenig dabei unterscheidet von dem Falle, wenn das Rohr in den kalten Ofen eingebracht und zusammen mit diesem erhitzt wird.

Wenn das Rohr eine gewisse Temperatur, z. B. 300—320°, erreicht, zeigt das Manometer (das für Drucke bis 600 Atm. eingerichtet ist) den Dampfdruck der im Rohre befindlichen Substanz, und von diesem Moment an wurden die Temperatur  $T_0$ , die Zeit  $T$  und die Drucke  $P$  notirt.

Alle Versuche mit Alkoholen wurden bei Temperaturen ausgeführt, die höher sind als die kritischen; die Alkohole waren folglich in dampfförmigem Zustande in den Röhren vorhanden. Zu Anfang des Versuches ist also der am Manometer abgelesene Druck ausschliesslich der Dampfdruck des entsprechenden Alkohols bei verschiedenen Temperaturen. Aber schon bei einer Temperatur von gegen 450° beginnt die Zersetzung der Alkohole, und das Manometer

zeigt dann ausser dem Dampfdruck des unzersetzt gebliebenen Alkohols auch den Dampfdruck der Zersetzungsproducte an. Je höher die Temperatur steigt, ein desto grösserer Theil der abgelesenen Drucke ist den Zersetzungsproducten zuzuschreiben, und, wie der Versuch zeigt, ist bei einer Temperatur über 600° die ganze Menge des Alkohols schon zersetzt. Wenn die Dampfdruckvergrösserung für Alkohole bei Temperaturen über 450° dem Gesetze  $p = p_0 (1 + \alpha t)$  folgt, würde die Dampfdruckvergrösserung, wie leicht zu ersehen ist, der Temperatursteigerung proportional sein in dem Falle, wenn der Alkohol im Rohre keine Zersetzung erleidet; jeder Temperatur würde ein bestimmter Dampfdruck entsprechen, und derselbe würde unabhängig sein von der Erhitzungsdauer des Rohres. Wenn aber das Molekül des Alkohols zu zerfallen beginnt, hört diese Proportionalität zwischen Druck und Temperatur auf; wie aus den Versuchen zu ersehen war, zeigt der Charakter der Curven, welche diesen Zusammenhang ausdrücken, die dabei stattfindende Zersetzung an, und der Zuwachs des Druckes  $\frac{dP}{dT}$  ist schon von der Dauer der Erhitzung des Rohres abhängig. Bei einer jeden Temperatur, bei der die Zersetzung einer organischen Verbindung vor sich geht, kann der Zuwachs des Druckes in einem gewissen Zeitintervall mit einem genügenden Annäherungsgrade als eine Grösse angesehen werden, welche der Zersetzungsgeschwindigkeit der Substanz proportional ist. Wenn man die Zersetzung in Gegenwart eines Katalysators ausführt und darauf den Zuwachs des Druckes in Gegenwart des Katalysators und ohne denselben vergleicht, kann man sich eine Vorstellung darüber machen, welche beschleunigende Wirkung auf die Zersetzung der gegenwärtige Katalysator ausübt. Auf diese Weise können wir uns ein Urtheil bilden über die mittlere Zersetzungsgeschwindigkeit organischer Verbindungen bei hohen Drucken und Temperaturen bei dem gegenwärtigen Katalysator.

Um den Zersetzungsgang organischer Verbindungen anschaulich darzustellen, wurden Curven zusammengestellt, welche den Zusammenhang zwischen den herrschenden Drucken und der Dauer der Zersetzung ausdrückten. Auf die Ordinaten wurden die am Manometer abgelesenen Drucke aufgetragen, auf die Abscissen die Zeiten in Minuten. Aus dem Charakter der Curven, welche den Zuwachs des Druckes bei verschiedenen organischen Verbindungen ausdrücken, muss man aber schliessen, dass den Zersetzungsgang der gegebenen Verbindung nicht der mittlere Druckzuwachs während der Zersetzung am besten charakterisirt, sondern die maximale Druckzuwachsbeschleunigung  $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\max}$ . Diese Grösse ist nun proportional der maximalen

Zersetzungsgeschwindigkeit der organischen Verbindung und stellt geometrisch die  $\tan$  des allergrössten Winkels, der von der Tangente der gegebenen Curve mit der Abscissenaxe gebildet wird. Die maximale Beschleunigung des Druckzuwachses ist deshalb die am meisten charakteristische Grösse, weil sie demjenigen Zersetzungsstadium entspricht, bei welchem sie am wenigsten durch Nebenumstände beeinflusst wird, und deswegen mit grösserer Genauigkeit berechnet werden kann.

Diese Grösse bietet auch in der Hinsicht ein Interesse, dass ihr Product mit der Zeit  $T$ , während welcher der maximale Druck erreicht wird, bei den Alkoholen eine Constante ist:

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\max} \cdot T = \text{const} = R.$$

Diese Gleichung zeigt nun, dass im Falle, wenn die Zersetzungsgeschwindigkeit sich vermindert, die Zeit, während welcher der maximale Druck  $P_{\max}$  erreicht wird, grösser wird. Dieses Product bleibt, wie es sich erweist, für eine ganze Reihe von Temperaturen constant, wobei die Anfangstemperatur, für welche diese Regel gültig ist, für verschiedene Alkohole nur in geringen Grenzen schwankt.

Ausserdem ändert sich die Constante  $R$  bei Alkoholen in Abhängigkeit vom Katalysator; sie ist z. B. für Eisen beinahe doppelt so gross wie für Thonerde. Da diese Constante  $R$  als ein Maass für die Zersetzung des Alkohols dienen kann oder, besser gesagt, als ein Charakteristikum, das ein annäherndes Urtheil ermöglicht über die relative Energiemenge, welche von verschiedenen Katalysatoren zur Zersetzung der Alkohole transformirt wird, so kann das Verhältniss  $K$  zweier Constanten  $R$  und  $R_1$ , welche in Gegenwart verschiedener Katalysatoren erhalten werden, also

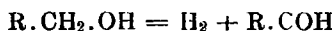
$$R:R_1 = K,$$

uns bis zu einem gewissen Grade anzeigen, um wieviel Mal mehr Energie von dem einen Katalysator bei derselben Temperatur transformirt wird als von dem anderen.

Alle diese Betrachtungen haben möglicherweise nur eine sehr annähernde Beziehung zu dem, was in Wirklichkeit vorgeht, aber sie lassen sich unmittelbar aus dem unten beschriebenen Versuchsmaterial folgern und bildeten den Leitfaden bei der Untersuchung der Zersetzungen unter hohen Drucken — bis jetzt hauptsächlich der Alkohole. Da ich in den früheren Versuchen unter gewöhnlichem Druck als Katalysatoren vorwiegend Eisen, Zink und Thonerde benutzte und ihr Einfluss auf die Zersetzung der Alkohole ein sehr verschiedener war, will ich in dieser Abhandlung die katalytische Zersetzung der Alkohole unter hohen Drucken in Gegenwart von Metallen beschreiben.

## Primäre Alkohole.

Wie meine früheren Versuche gezeigt haben, zerfallen primäre Alkohole in Gegenwart von Eisen und Zink in Aldehyd und Wasserstoff, und wenn die Temperatur genügend hoch ist, zerfallen Erstere weiter in Grenzkohlenwasserstoffe und Kohlenoxyd:



Derselbe Process findet auch beim Erhitzen der Alkohole in einem eisernen, geschlossenen Rohre statt; nur ist zu bemerken, dass die Temperatur, bei der die Aldehydbildung unter hohen Drucken vor sich geht, höher ist als bei gewöhnlichem Druck, d. h. der Druck vermindert die katalytische Wirkung des Metalles. Der zweite Unterschied des Reactionsverlaufes unter Druck besteht darin, dass dabei in einigen Fällen besondere Producte auftreten, die unter gewöhnlichem Druck nicht bemerkt wurden. Weiter ist bei der Zersetzung der Alkohole unter Druck keine Abscheidung von Kohle zu bemerken, und die Zusammensetzung der Gase ist eine andere, denn dieselben enthalten viel Grenzkohlenwasserstoffe (von  $\frac{2}{3}$ — $\frac{3}{4}$ ) und zuweilen grössere Mengen Kohlensäure.

## Aethylalkohol.

Beim Durchleiten von Aethylalkohol durch ein kupfernes Rohr unter gewöhnlichem Druck bei 580° (Versuch No. 299) fand nur eine sehr schwache Zersetzung statt, und nur Spuren von Aldehyd wurden gebildet. Beim Erhitzen aber von 40 g Aethylalkohol im geschlossenen, mit Kupferspännen gefülltem Rohr findet eine schwache Zersetzung schon bei 530° statt. Curve I<sup>1)</sup> zeigt den Gang der Zersetzung; in der folgenden Tabelle I sind die Aenderungen von T, T<sup>0</sup> und P während dieser Zersetzung angegeben.

Tabelle I (Curve I).

T Min.	T <sup>0</sup>	P Atm.	T Min.	T <sup>0</sup>	P Atm.
0	300 <sup>0</sup>	14	90	518 <sup>0</sup>	122
20	410 <sup>0</sup>	62	100	520 <sup>0</sup>	126
30	440 <sup>0</sup>	78	110	525 <sup>0</sup>	131
40	460 <sup>0</sup>	90	125	530 <sup>0</sup>	134
50	480 <sup>0</sup>	100	185	530 <sup>0</sup>	159
60	497 <sup>0</sup>	108	255	525 <sup>0</sup>	171
70	510 <sup>0</sup>	118	285	530 <sup>0</sup>	180
80	518 <sup>0</sup>	124			

1) S. 2983.

$\frac{dP}{dT}$  ist klein, gleich gegen 1 kg/Min. Nach dem Erkalten betrug der Druck im Rohr 24 Atm.; es wurden 3.900 L Gas und 29 g Flüssigkeit erhalten. Die Analyse der Gase ergab:

$CuH_{2n}$  10.4,  $CO_2$  3.6, O 1.2, CO 6,  $H_2$  45.4,  $CuH_{2n+2}$  33.6.

Die Flüssigkeit enthielt Spuren von Aldehyd und ein wenig Wasser, welches durch Zerfall des Alkohols unter Bildung von Aethylen entstanden war. Wie ersichtlich, ist das Kupfer kein Katalysator für Alkohol.

Wenn aber Aethylalkohol in einem eisernen Rohr erhitzt wird, findet eine energische katalytische Zersetzung statt, deren Geschwindigkeit natürlich von der Temperatur abhängt. Die Curven, welche den Druckzuwachs bei Temperaturen von 625°, 580°, 540°, 508° und 450° darstellen (S. 2984), sind nach einander mit II, III, IV, V und VI bezeichnet, dieselben Bezeichnungen haben auch die entsprechenden Tabellen für die Aenderungen von  $T^0$  und P in den Zeiten T bei der Zersetzung von 40 g Aethylalkohol.

Tab. II (Curve II)			Tab. III (Curve III)			Tab. IV (Curve IV)			Tab. V (Curve V)			Tab. VI (Curve VI)		
T Min.	$T^0$	P Atm.	T Min.	$T^0$	P Atm.	T Min.	$T^0$	P Atm.	T Min.	$T^0$	P Atm.	T Min.	$T^0$	P Atm.
0	370	37	0	380	43	0	440	58	0	380	58	0	400	59
10	430	76	10	440	76	10	480	90	10	440	83	10	445	85
20	480	99	20	500	103	20	505	109	20	480	101	20	450	96
30	520	119	30	530	126	30	530	140	30	505	119	30	450	99
40	540	144	40	560	168	35	540	160	40	508	128	40	449	100
45	555	164	45	575	201	40	540	180	50	506	136	50	450	100
50	575	198	50	580	241	50	540	190	60	507	143	110	447	105
55	590	248	55	580	265	60	538	210	70	509	152	170	444	110
60	605	300	60	575	288	70	539	230	80	510	160	230	451	115
65	615	340	65	578	300	80	540	240	90	508	164	290	450	120
70	625	363	70	580	313	90	540	248	155	508	188	350	448	120
75	625	372	80	580	330	110	539	250	325	509	216	—	—	—
80	625	373	90	580	340	130	540	258	335	509	218	—	—	—
95	625	373	100	580	344	160	540	262	—	—	—	—	—	—
100	625	373	150	580	344	180	535	262	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	200	540	268	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	420	540	272	—	—	—	—	—	—

Die angeführte Tabelle zeigt, dass bei der Zersetzung des Alkohols bei  $T^0 = 625$  die Grösse  $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\max} = \frac{42}{5} = 10.4$ , die Zeit T, während welcher der maximale Druck erreicht war, gleich 75 Min. und das Product  $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\max} \cdot T = 780$  kg/Min. ist. Bei der Zersetzung bei 580° war  $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\max} = \frac{40}{5} = 8$ , die Zeit T zur Erreichung des maxi-



malen Druckes  $P_{\max} = 344$  Atm. gleich 100 Min. und das Product  $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\max} \cdot T = 800$  kg/Min. Bei  $540^\circ$  war  $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\max} = \frac{20}{5} = 4$ ;  $T = 200$  Min.;  $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\max} \cdot T = 800$  kg/Min. Bei  $510^\circ$  ist  $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\max} = \frac{18}{10} = 1.8$ ; das Product ist gleich 603, aber die Zersetzung ist noch nicht beendet, und man kann voraussetzen, dass sie noch ungefähr eine Stunde dauern würde.

Die Druckzuwachscurve IVb giebt das Product  $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\max} \cdot T = 720^1$ .

Die Druckzuwachscurve IVc ist nach einem Versuch construiert worden, der den Zweck hatte, die Zusammensetzung der gasförmigen Producte, welche beim Erhitzen des Alkohols bis zum Moment der Erreichung des maximalen Druckes bei  $540^\circ$  entstehen, zu bestimmen.

Um den Gang der Zersetzung des Aethylalkohols im geschlossenen Rohr besser beurtheilen zu können, führe ich in Tabelle VII alle Zahlen an, welche bei einer ganzen Versuchsreihe erhalten wurden.

Tabelle VII.

No. des Versuches und Curve	T in Min.	T <sup>o</sup>	P <sub>max</sub> in Atm.	Katalysator	Gasanalyse in Procenten						P nach d. Erkalten Atm.	Menge der Gase in L	Menge der Flüssigkeit in g
					C <sub>2</sub> H <sub>2n</sub>	CO <sub>2</sub>	O	CO	H <sub>2</sub>	C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub>			
323, I	180	530	180	Fe	10.4	3.6	1.2	6.0	45.4	33.6	24	3.900	27
326, II	100	625	373	»	7.8	6.2	1.4	6.2	12.2	66.0	89	25.500	3
328, III	150	580	344	»	8.0	7.6	1.0	4.0	13.0	67.0	88	25.100	3
331, IV	420	540	272	»	1.8	13.4	1.4	3.6	28.0	51.8	67	19.650	12
330	280	540	289	»	16		1.2	5.4	22.0	58.2	66	19.400	13
333	95	540	226	»	5.2	4.0	1.4	13.2	18.0	58.0	42	11.250	25
331, V	335	510	218	»	5.8	4.2	1.2	12.0	20.0	57.0	43	11.850	23
332	350	450	120	»	10.4	1.2	1.2	5.8	43.0	37.8	8	2.050	34
246	90	510	> Atm.	Fe	20.6	2.0	0.8	9.0	34.6	32.2	—	5.000	—
252	40	520	»	»	19.4	2.6	0.6	11.2	31.4	34.8	—	7.500	—
247	50	530	»	»	15.2	2.8	1.0	13.8	31.6	36.4	—	8.200	—
258	35	540	»	»	7.0	4.4	0.8	15.8	24.2	48.2	—	10.600	—
250	60	550	»	»	7.2	5.0	0.8	13.0	20.2	54.2	—	11.500	—
292	80	620	»	»	8.0	10.1	0.8	2.6	12.3	66.4	—	24.900	—
256	85	450	> Atm.	Fe	11.4	3.0	1.0	1.2	74.8	8.4	—	13.000	8 Ald.
260	60	500	»	»	6.0	2.2	1.0	5.0	—	—	—	28.000	10 »
253	45	525	»	»	4.0	3.0	0.6	16.2	65.4	10.0	—	28.000	1 Kohle

<sup>1)</sup> Nach Verlauf von 280 Min. ist  $P_{\max}$  noch nicht erreicht; für diesen Versuch kann man daher annehmen, dass das Gleichgewicht erst nach 10—20 Min. erreicht sein würde. Der Versuch ist augenscheinlich nicht ganz gelungen.

In dieser Tabelle sind zwei Versuchsreihen unter hohem Druck und eine Versuchsreihe unter gewöhnlichem Druck angeführt, die Letztere (auch unter genauer Messung der Temperatur), um den Einfluss des Druckes auf den Reactionsgang zu zeigen. Wie ersichtlich, verläuft die Reaction unter gewöhnlichem Druck bei niedrigerer Temperatur und in kürzerer Zeit. Bis  $525^{\circ}$  findet hauptsächlich nur die Aldehydspaltung statt, wie es die Analyse der Gase zeigt, die sehr reich an Wasserstoff sind. Bei  $525^{\circ}$  aber beginnt schon die Abscheidung von Kohle.

Bei hohen Drucken beginnt die Zersetzung erst gegen  $450^{\circ}$  und geht sehr langsam vor sich (Curve VI), und zwar bis zu einer gewissen Grenze, denn bei Erreichen eines Druckes von 118 Atm. wird die Curve parallel der Abscissenaxe. Aus der Gasanalyse ist dabei zu ersehen, dass in diesem Falle ausser der Aldehydspaltung des Alkohols auch eine Zersetzung des gebildeten Aldehyds stattfindet, unter Bildung von Grenzkohlenwasserstoffen, die zum grössten Theile aus Methan bestehen; ganz anders verläuft die Zersetzung des Aethylalkohols dagegen unter gewöhnlichem Drucke. Von  $510^{\circ}$  an ist die Zersetzung des Alkohols im geschlossenen Gefässe viel rascher, und hier wird auch die oben angedeutete Regelmässigkeit in der Zersetzung beobachtet, dass nämlich das Product  $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{max}}$  T sich einer Constante k nähert, welche zu 800 kg/Min. sich berechnen lässt. Die Curven des Druckzuwachses bestehen aus drei Theilen; die ersten Theile, ungefähr bis 120 Atm., entsprechen hauptsächlich der Dampfdruckvergrösserung des Aethylalkohols und sind in verschiedenen Versuchen unter einander ungefähr parallel. Die zweiten Theile entsprechen dem Druckzuwachs in Folge der Alkoholzersetzung; sie sind für jede Curve charakteristisch und unterscheiden sich von einander bei verschiedenen maximalen Temperaturen der Versuche. Die Geschwindigkeit der Alkoholzersetzung ist vom Katalysator und von der Temperatur abhängig. Die dritten Theile beginnen an der Stelle, wo die Druckcurven parallel der Abscisse werden, d. h. wenn der maximale Druck beim Eintreten der maximalen Temperatur erreicht wird. Diese dritten Theile zeigen entweder die volle Zersetzung des Alkohols und das eingetretene Gleichgewicht der gasförmigen Zersetzungsproducte an, oder auch, dass die Zersetzung des Alkohols eine gewisse Grenze erreicht hat. Die Existenz einer Grenze der Zersetzung kann aber nur in dem Falle zugelassen werden, wenn zwischen den Producten der Zersetzung, also einerseits dem Aldehyd und dem Wasserstoff, andererseits dem Alkohol, die Reaction umkehrbar ist; in diesem Fall ist die Grenze der Reaction eine Fraction der Temperatur und des Druckes. Ob nun die Reaction der Aldehydbildung aus

Alkohol in Gegenwart von Eisen, als Katalysator, umkehrbar ist oder nicht, können wir mit Gewissheit, ohne entsprechende Versuche, nicht sagen, aber nach der Zusammensetzung der flüssigen Producte, welche nach der Zersetzung des Alkohols bei  $510^{\circ}$ ,  $520^{\circ}$  und  $540^{\circ}$  erhalten werden, können wir schliessen, dass die Reaction der Alkoholzersehung unter Druck bedeutend complicirter ist in Folge der Bildung neuer Producte, welche bei der Aldehydzersehung des Alkohols unter gewöhnlichem Druck nicht beobachtet wurden.

Unter den flüssigen Zersetzungsproducten des Aethylalkohols wurde eine Substanz gefunden mit dem Sdp.  $70-80^{\circ}$ , welche in Wasser unlöslich ist, Brom und Kaliumpermanganat entfärbt, also zu den ungesättigten Verbindungen gehört, deren Natur aber wegen Mangel an Material nicht bestimmt werden konnte. Diese Substanz bildet sich wahrscheinlich aus Aldehyd, denn bei der Zersetzung des Letzteren wird sie auch erhalten, und vielleicht muss ihre Bildung aus Aldehyd im Zusammenhang mit der umkehrbaren Reaction aufgefasst werden, deren Grenze von der Temperatur und vom Druck abhängt. Ihrerseits kann diese Substanz bei einer gewissen Temperatur und einem gewissen Druck eine weitere Zersetzung erleiden und bei einer gewissen höheren Temperatur nicht existenzfähig sein, wobei ihre Zersetzungsreaction auch nicht umkehrbar sein kann. Zersetzungsversuche an Alkohol bei  $580^{\circ}$  und  $625^{\circ}$  bestätigen diese Voraussetzung, denn die dabei hinterbleibende Flüssigkeit (gegen 3 g) enthält hauptsächlich Wasser und eine kleine Menge verschiedener Condensationsproducte.

In einem geschlossenen Gefässe verläuft also die Zersetzung des Alkohols complicirter in Folge von intermediären Reactionen, welche nur durch den herrschenden grossen Druck bedingt werden. Der Druck verhindert die vollständige Zersetzung der organischen Verbindung und erhöht die Grenze intermediärer Reactionen, welche bei gewöhnlichem Druck entweder gar nicht stattfinden oder so gering sind, dass sie unbemerkt bleiben. Die Versuche mit Aethylalkohol zeigen aber auch, dass in Gegenwart des Katalysators solche kritischen Zersetzungstemperaturen auftreten können, bei denen der Alkohol in einfache, gasförmige Verbindungen zerfällt. Für Aethylalkohol liegen diese Temperaturen bei etwa  $580^{\circ}$ . Ein Erhitzen des Alkohols auf höhere Temperaturen ist überflüssig, denn bei  $625^{\circ}$  wird eine gleiche Menge Gas, gegen 25 L, gebildet, und von derselben Zusammensetzung, natürlich bei einer gleichen Erhitzungsdauer. Die Erhitzungsdauer bei einer gegebenen Temperatur hat einen grossen Einfluss nicht nur auf die Menge der sich bildenden Zersetzungsproducte, sondern auch auf ihre Zusammensetzung. In Tabelle VII, in der zweiten Versuchsreihe, und auch im Versuch No. 333 (Curve IV c) war die Erhitzungsdauer

gering; die Menge der Gase, sowie auch deren Zusammensetzung, ist dementsprechend eine andere als bei längerem Erhitzen.

Was die Zusammensetzung der Gase bei der Zersetzung des Alkohols unter hohen Drucken betrifft, so lässt sich aus den entsprechenden Versuchen schliessen, dass die Gase mit Steigerung des Druckes reicher an Grenzkohlenwasserstoffen und ärmer an Wasserstoff werden. Die Menge des Kohlenoxyds steigt bis zu einer gewissen Grenze und fällt nachher.

Die Curve VII zeigt anschaulich die Aenderungen im Procent-Gehalt des Wasserstoffes, des Kohlenoxyds und der Grenzkohlenwasserstoffe in Abhängigkeit von dem Druck und den Temperaturen. Diese Aenderungen lassen schliessen, dass zwischen den Gasen Reactionen stattfinden, welche vielleicht auch einen katalytischen Charakter haben. Sabatier und Senderens<sup>1)</sup> haben gezeigt, dass Kohlenoxyd und Kohlensäure mit reducirtem Nickel als Katalysator unter gewöhnlichem Druck leicht zu Methan reducirt werden; andere Metalle üben eine schwächere katalytische Wirkung aus. Möglicherweise findet unter hohen Drucken auch eine Katalyse der Gase statt, wobei Kohlenoxyd sich in Methan umwandelt. Andererseits weist die Nichtbildung der Kohle bei der Alkoholzersetzung im eisernen Rohre unter hohem Druck darauf hin, dass der Kohlenstoff, welcher sich beim Zerfall des Alkoholmoleküls abscheiden könnte, im Moment seiner Abscheidung mit Wasserstoff zusammentrifft und bei dem herrschenden hohen Druck (und unter Einfluss des Katalysators) mit demselben Methan bildet, denn unter gewöhnlichem Druck wird bei der Zersetzung des Aethylalkohols bei einer Temperatur über 520° in eisernen Röhren immer Kohle abgeschieden. Zur Untersuchung der Reactionen, welche zwischen Gasen unter hohen Drucken vor sich gehen, werden specielle Versuche angestellt werden.

Als Resultat aller ausgeführten Versuche mit Aethylalkohol ergibt sich, dass Eisen bei hohen Drucken katalytisch schwächer wirkt, und dass, obgleich der Zerfall des Alkohols in Aldehyd und Wasserstoff auch hier die dominirende Reaction ist, der Druck, sowie die Dauer der Zersetzung einen starken Einfluss auf den weiteren Verlauf der Reaction ausüben, und dass die Endproducte der Zersetzung unter hohen Drucken von denjenigen unter gewöhnlichem Druck stark abweichen. Nach der grossen Menge der Grenzkohlenwasserstoffe könnte man die Zersetzung des Alkohols unter Druck als eine Paraffinzersetzung bezeichnen.

<sup>1)</sup> Compt. rend. 134, 514, 689 [1902].

## Propylalkohol.

Primärer Propylalkohol wurde in derselben Menge wie Aethylalkohol (40 g) in dem oben beschriebenen Apparat erhitzt. Es wurden zwei Versuche, No. 369 und 370, angestellt, wobei im Versuch 369 ganz zu Ende desselben der Verschluss etwas undicht wurde und eine kleine Menge Gas verloren ging. Die unten angeführten Tabellen und Curven IX und X zeigen die Aenderungen der Temperaturen und der Drucke während der Versuche, wobei bemerkt werden muss, dass nach dem Versuch No. 369 in den noch nicht ganz erkalteten elektrischen Ofen sogleich das zum Versuch No. 370 beschickte Rohr eingelegt wurde, was auch auf den Druckzuwachs und die Zeit bis zur Erreichung des maximalen Druckes einen Einfluss hatte.

Curve IX			Curve X		
T in Min.	T <sup>o</sup>	P in Atm.	T in Min.	T <sup>o</sup>	P in Atm.
0	380	21	0	385	28
10	410	41	10	430	50
20	450	52	20	475	62
30	490	62	30	505	73
40	515	71	40	535	89
50	540	80	50	560	120
60	565	92	60	585	190
70	585	123	65	600	240
75	592	152	70	610	284
80	598	192	80	620	310
85	605	232	90	620	310
95	615	290	100	620	310
100	618	301			
105	620	301			

Die Betrachtung der Druckzuwachscurven IX und X zeigt, dass auch in diesem Falle die Curven aus drei Theilen bestehen, und zwar von derselben Bedeutung, wie beim Aethylalkohol.

Der maximale Druckzuwachs  $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\max}$  für die Curve IX ist gleich 8 kg in der Minute, das Product mit der Zeit der Erreichung des maximalen Druckes,  $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\max} \times T$  ist gleich  $8 \times 100 = 800$  kg/Min.

Für die Curve X ist  $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\max} = 10$  und  $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\max} \times T = 10 \times 80 = 800$  kg/Min.

Die Constante K für Propylalkohol ist also dieselbe, wie für Aethylalkohol.

Die Zersetzungsproducte des Propylalkohols bei 620° bestehen hauptsächlich aus Gasen, denn es wurden nur 3 g einer Flüssigkeit erhalten, die aus Wasser und Condensationsproducten bestand.

Die Zusammensetzung der Gase ist in der folgenden Tabelle angeführt.

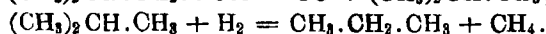
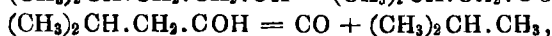
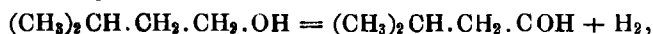
No. des Versuches und Curve	T	T <sup>0</sup>	P <sub>max</sub>	P nach d. Erkalten	Katalysator	Gasanalyse in pCt.						
						C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub>	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub>	Flüssigkeit in g
369, IX	100	615	301	68.0	Fe	2.4	13.0	1.0	6.0	77.8		3
370, X	110	620	310	69.5	Fe	2.4	13.6	1.0	3.8	7.4	71.6	2

Die Gase enthalten viel Grenzkohlenwasserstoffe und wenig Kohlenoxyd und Wasserstoff, haben also die gleiche Zusammensetzung, wie beim Aethylalkohol. Die Grenzkohlenwasserstoffe bestehen aus Methan und Aethan.

#### Isoamylalkohol.

Isoamylalkohol mit dem Sdp. 129—130° wurde unter hohem Druck in Gegenwart von Eisen oder von Zink erhitzt; in letzterem Falle wurden die Röhren mit etwa 35 g Zink beschickt. Die Versuche haben übrigens gezeigt, dass das Zink in Gegenwart von Eisen keine besondere katalytische Wirkung ausübt, weshalb ich auch diese Versuche nicht beschreiben werde.

Die Druckzuwachscurven XI bis XVII für Isoamylalkohol bei verschiedenen Temperaturen haben eine ähnliche Form, wie die früheren, und bestehen ebenfalls aus drei Theilen, welche desto schärfer hervortreten, je höher die Zersetzungstemperatur ist. Beim Isoamylalkohol fehlt aber der Theil der Dampfdruckcurven, welcher der Abscisse parallel sein sollte, was sich dadurch erklären lässt, dass nach der Zersetzung des Alkohols in Wasserstoff und Aldehyd, sowie des Letzteren in Isobutan und Kohlenoxyd eine langsame Zersetzung des Grenzkohlenwasserstoffes, unter Mitwirkung von Wasserstoff, in Methan, Propan und zum Theile Aethan stattfindet:



Hier haben wir also noch eine dritte Reaction, welche ziemlich langsam vor sich geht.

Wenn wir noch an den Curven solche Punkte betrachten, in denen der Druck schon sehr langsam steigt (1 bis 2 Atm. in 5 Minuten),

dabei annehmen, dass an dieser Stelle die Zersetzung des Alkohols nach den ersten beiden Gleichungen beendet ist, und den Druck in diesem Punkte der Curve als maximal ( $P_{\max}$ ) bezeichnen, können wir die Constante R auch für den Isoamylalkohol berechnen. In den Tabellen, welche mit denselben Ziffern bezeichnet sind, wie die entsprechenden Curven, sind die Aenderungen von T,  $T^0$  und P bei der Zersetzung von je 40 g Isoamylalkohol bei verschiedenen Temperaturen angegeben.

Tab. XII (Curve XII)			Tab. XIII (Curve XIII)			Tab. XIV (Curve XIV)			Tab. XV (Curve XV)			Tab. XVI (Curve XVI)			Tab. XVII (Curve XVII)			Tab. XVIII (Curve XVIII)		
TMin.	T <sup>0</sup>	PAtm.	TMin.	T <sup>0</sup>	PAtm.	TMin.	T <sup>0</sup>	PAtm.	TMin.	T <sup>0</sup>	PAtm.	TMin.	T <sup>0</sup>	PAtm.	TMin.	T <sup>0</sup>	PAtm.	TMin.	T <sup>0</sup>	PAtm.
0 375	10		10 375	8		0 365	10		0 330	—		0 360	12		0 360	8		0 350	5	
10 420	28		10 435	30		10 435	30		10 360	11		10 420	32		10 430	31		10 430	22	
20 475	42		20 480	43		20 480	39		20 420	31		20 460	43		20 460	41		20 435	27	
30 515	56		30 515	52		30 500	43		30 460	42		30 485	50		30 460	43		30 440	33	
40 545	85		40 540	62		40 520	50		40 500	51		40 500	53		70 465	45		40 445	35	
50 572	141		50 565	92		50 540	60		50 518	60		50 495	55		100 478	48		60 445	35	
55 585	172		55 575	139		55 540	68		60 518	71		60 495	52		160 478	55		100 445	35	
60 600	199		60 575	165		60 535	71		70 518	85		90 515	69		220 479	70		180 440	35	
70 620	239		70 580	212		70 538	78		80 519	101		120 510	92		280 480	78		200 445	35	
80 625	267		80 580	227		80 538	84		90 519	112		180 510	126		300 480	80		240 445	35	
90 625	286		90 580	237		140 538	128		150 520	153		210 510	138		300 480	80		270 445	35	
100 625	291		100 580	242		200 540	165		215 520	176		210 510	138		300 480	80				
110 625	298		120 575	248		220 540	183		215 520	176		210 510	138		300 480	80				
145 625	318		120 575	248		220 540	183		215 520	176		210 510	138		300 480	80				

Bei der Zersetzung des Isoamylalkohols bei 625° (Versuch No. 336, Curve XII) ist  $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\max} = 6.2 \text{ kg/Min.}$ , und da man T, d. h. die Zeit der Erreichung des maximalen Druckes nach dem oben Gesagten, gleich 140 Min. annehmen kann, ist die Constante  $R = \left(\frac{dP}{dT}\right)_{\max} \times T = 868 \text{ kg/Min.}$

Für den Versuch No. 340 (Tabelle und Curve XIII) haben wir, bei der maximalen Temperatur von 580°,  $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\max} = 7.6$ ,  $T = 105 \text{ Min.}$  und  $R = 798 \text{ kg/Min.}$

Für den Versuch No. 341 (Tabelle und Curve XIV), bei der maximalen Temperatur von 540°, ist  $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\max} = 1.6$ , und die Zeit zur Erreichung des maximalen Druckes  $P_{\max}$  müsste gleich etwa 8 Stunden sein. Der Versuch dauerte 4 Stunden, und der Druck fuhr noch fort, in entsprechender Weise zu steigen.

Die Zersetzung des Isoamylalkohols bei anderen Temperaturen ist langsamer als diejenige des Aethylalkohols. Ueberhaupt zersetzt sich der Isoamylalkohol in Gegenwart von Eisen als Katalysator. weniger als der Aethylalkohol. In der nächstfolgenden Tabelle sind alle Zahlen für die Zersetzung des Isoamylalkohols bei gewöhnlichen und bei hohen Drucken angegeben.

No. der Versuche und Curven	T Min.	T <sub>0</sub>	P <sub>max</sub> Atm.	P nach d. Erkalten	Katalysator	Gasanalyse in Procenten						Gas- menge in L	Flüssig- keit in g
						C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub>	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub>		
267	60	510	Atm.	—	Fe	21.0	1.2	1.0	9.4	63.8	13.6	34.000	55
269	60	535	»	—	»	—	—	—	—	—	—	40.500	1 Kohle
266	60	570	»	—	»	11.8	1.2	1.0	11.4	60.0	14.8	40.500	3 »
350, XI	190	540	119	17	ohne	6.0	4.2	1.6	23.8	27.0	37.4	3.600	22
227	180	430	> Atm.	—	Fe	2.2	—	—	1.8	90.4	5.6	0.500	—
228	180	460	»	—	»	2.4	3.3	—	10.2	74.5	9.6	1.000	—
232	180	500	»	—	»	2.2	1.4	1.8	32.8	35.8	25.6	4.000	—
233	180	510	»	—	»	3.8	1.9	1.1	29.0	21.9	42.3	7.000	—
284	115	520	»	—	»	4.3	2.0	0.8	32.8	19.1	41.0	9.600	—
235	180	530	»	—	»	4.1	2.6	0.8	27.8	13.1	51.7	13.200	—
236	140	580	»	—	»	6.9	6.9	0.8	7.8	6.7	71.0	21.500	—
336, XII	150	625	318	81	»	2.0	7.8	1.0	5.8	5.4	79.0	27.900	3
340, XIII	130	580	298	60	»	1.8	5.0	0.8	14.0	7.0	71.0	22.950	6
341, XIV	220	540	183	40	»	4.0	8.0	1.0	16.0	15.4	55.6	14.850	12
346	210	520	176	33	»	4.0	4.2	1.2	19.6	10.0	58.8	13 350	12
343	210	510	138	—	»	5.4	3.6	1.0	27.0	12.0	51.0	8.850	24
344	300	480	80	S	»	6.2	1.8	1.6	28.8	17.0	44.0	2.250	33
352	180	440	35	—	»	—	—	—	—	—	—	—	—

Diese Tabelle enthält zwei Versuchsreihen, — die Zersetzung des Isoamylalkohols unter gewöhnlichem Druck und unter hohem Druck. Die Zersetzung des Alkohols im Versuch No. 350 (Curve XI) wurde in einem Kupferrohr ohne Katalysator vorgenommen, wobei, wie die Curve zeigt, die Zersetzung äusserst langsam vor sich geht und sich sehr stark von der Zersetzung des Isoamylalkohols in Gegenwart von Eisen, als Katalysator, unterscheidet. Unter hohem Druck zersetzt sich der Isoamylalkohol in Gegenwart von Eisen ebenfalls hauptsächlich zu Wasserstoff und Aldehyd und Letzterer zu Grenzkohlenwasserstoff und Kohlenoxyd. Der Einfluss des hohen Druckes besteht darin, dass mit Zunahme des Druckes und der Zersetzungsdauer die Ausbeute an Kohlenoxyd und Wasserstoff geringer wird, die Menge der Grenzkohlenwasserstoffe aber zunimmt. Die Curve XIX zeigt die Aenderungen des Procentgehaltes der verschiedenen gasförmigen Producte bei der Zersetzung des Alkohols bei verschiedenen Temperaturen und Drucken.



Die Flüssigkeit, welche nach der Zersetzung des Isoamylalkohols zurückbleibt, besteht aus Isovaleraldehyd, dessen Menge mit steigender Temperatur bis zu einem Grenzwert zunimmt und darauf wieder fällt. Ausserdem enthält die Flüssigkeit etwas Amylen und Wasser; die Menge des Letzteren nimmt mit steigender Temperatur zu. Eine Kohlenabscheidung ist, wie auch bei der Zersetzung anderer Alkohole in Gegenwart von Zink und Eisen, nicht zu bemerken. Endlich bilden sich kleine Mengen von Condensationsproducten, welche nicht näher untersucht wurden.

Was die Zusammensetzung der Grenzkohlenwasserstoffe betrifft, so enthalten dieselben um so mehr Aethan und Propan, je niedriger die Zersetzungstemperatur des Alkohols ist.

### Methylalkohol.

Obgleich der Methylalkohol zu den primären Alkoholen gezählt wird, unterscheidet er sich von den anderen primären Alkoholen in seinen Reactionen in Folge des Umstandes, dass die für primäre Alkohole charakteristische Gruppe  $\text{CH}_2\text{OH}$  im Methylalkohol nicht mit einem Radical, sondern mit einem Wasserstoffatom verbunden ist.

Für den Methylalkohol werden Zersetzungsversuche im eisernen Rohr bei den Temperaturen  $590^\circ$ ,  $545^\circ$  und  $450^\circ$  angestellt. Bei der letzteren Temperatur beginnt erst die Zersetzung des Methylalkohols und hört, wie es scheint, beim Erreichen eines Druckes von 112 Atm. auf. Bei  $590^\circ$  geht die Zersetzung äusserst rasch vor sich, bei  $545^\circ$  ist die Zersetzungsgeschwindigkeit ungefähr gleich derjenigen anderer Alkohole. In den Tabellen und Curven XX, XXI und XXII sind die Aenderungen von T,  $T^0$  und P bei der Zersetzung von 40 g Methylalkohol angegeben.

Tabelle und Curve XX			Tabelle und Curve XXI			Tabelle und Curve XXII		
T Min.	$T^0$	$P_{\text{max}}$ Atm.	T Min.	$T^0$	$P_{\text{max}}$ Atm.	T Min.	$T^0$	$P_{\text{max}}$ Atm.
0	405	50	0	405	45	0	—	48
10	450	88	10	450	84	20	418	91
20	490	117	20	495	112	40	437	103
30	515	139	30	527	140	60	447	107
40	545	164	40	540	175	95	446	108
45	560	188	50	548	223	155	450	111
50	575	<b>228</b>	60	<b>547</b>	280	215	450	112
55	585	<b>292</b>	65	<b>550</b>	312	275	450	113
60	590	<b>400</b>	70	545	335	365	450	113
—	—	—	110	540	376	—	—	—

Nach Tabelle und Curve XX ist  $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{max}}$  gleich etwa 20, und da die Zersetzung 60 Min. dauerte, ist R gleich 1200 kg/Min. In diesem

Falle ist die Constante bedeutend höher, als bei anderen Alkoholen. und man muss deshalb annehmen, dass die Zersetzungstemperatur von  $590^{\circ}$  eine sehr hohe für Methylalkohol ist. Die Zersetzung geht äusserst schnell, schon innerhalb 10 Min., vor sich, was  $\frac{1}{6}$  der ganzen Versuchsdauer ausmacht, während bei anderen Alkoholen dieses Verhältniss bedeutend grösser ist; deshalb ist auch der Werth der Constante R ein zu grosser.

In Tabelle und Curve XXI ist  $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{max}} = 6.4 \text{ kg/Min.}$ ,  $T = 110$  und  $R = 710 \text{ kg/Min.}$  Bei dieser und niedrigeren Temperaturen nähert sich R den Constanten bei anderen Alkoholen.

In der folgenden Tabelle ist die Zusammensetzung der Gase angegeben.

No. des Versuches und der Curve	T Min.	T <sup>o</sup>	P <sub>max</sub> Atm.	P nach d. Erkalten	Katalysator	Gasanalyse in pCt.						Gasmenge in L	Flüssigkeit in g
						C <sub>n</sub> H <sub>n</sub>	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub>		
359, XX	80	590	400	114	Fe	—	12.2	1.6	9.6	37.4	38.4	—	10
360, XXI	125	545	376	105	»	—	12.2	1.2	9.2	39.4	39.4	25.500	12

Von Interesse ist das Fehlen von Aethylenkohlenwasserstoffen bei der Zersetzung des Methylalkohols und der grosse Gehalt der Gase an Methan. Unter gewöhnlichem Druck enthalten die Gase 70 pCt. Wasserstoff.

Bevor ich zur Beschreibung der Zersetzungsversuche secundärer und tertiärer Alkohole übergehe, will ich noch der Zersetzung des Acetaldehyds unter hohem Druck in Gegenwart von Eisen erwähnen. Der Gang seiner Zersetzung ist in Tabelle und Curve XXIII dargestellt.

Tabelle und Curve XXIII		
T Min.	T <sup>o</sup>	P Atm.
0	365	48
10	425	68
20	475	82
30	515	138
35	530	181
40	545	211
50	550	231
60	545	232
70	545	225
75	545	218

$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\max}$  ist für diese Zersetzung gleich 8.6 kg/Min., die Zeit T gleich 50 Min., die Constante  $R = 430$  kg/Min., d. h. beinahe um das Zweifache kleiner als für Alkohole. Bemerkenswerth ist, dass zu Ende des Versuches der Druck gefallen war, obgleich der Verschluss ganz in Ordnung war.

Nach dem Erkalten war der Druck im Rohre gleich 60 Atm. Es wurden 16.250 L Gas und 12 g Flüssigkeit erhalten. Das Gas bestand aus:

$\text{CO}_2 = 19.4$  pCt.,  $\text{C}_n\text{H}_{2n} = 3.0$  pCt.,  $\text{O}_2 = 1.6$  pCt.,  $\text{CO} = 17.4$  pCt.,  
 $\text{H}_2 = 9.6$  pCt.,  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2} = 49$  pCt.

Das Gas unterscheidet sich von dem, welches bei gewöhnlichem Druck erhalten wird, durch einen geringeren Gehalt an Kohlenoxyd. Der Unterschied lässt sich dadurch erklären, dass unter hohem Druck eine Reaction zwischen Gasen vor sich geht unter Verschwinden von Kohlenoxyd und Bildung von Kohlensäure.

Aus der erhaltenen Flüssigkeit konnte ein Product abgeschieden werden, das in Wasser unlöslich ist, bei  $70-80^\circ$  siedet, zu den ungesättigten Verbindungen gehört und dem bei der Zersetzung von Aethylalkohol sich bildenden gleicht.

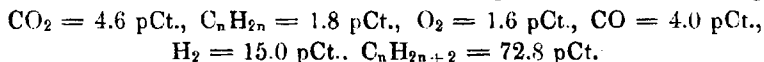
#### Secundärer Propylalkohol und Aceton.

Isopropylalkohol vom Sdp.  $81-82^\circ$  zersetzt sich beim Erhitzen im eisernen Rohre in anderer Weise als primäre Alkohole. Tabelle und Curve XXIV zeigen den Gang der Zersetzung des Isopropylalkohols, Tabelle und Curve XXV denjenigen des Acetons.

Isopropylalkohol Tabelle und Curve XXIV			Aceton Tabelle und Curve XXV		
T Min.	T°	P Atm.	T Min.	T°	P Atm.
0	330	10	0	320	31
10	460	40	20	440	69
60	565	100	40	520	90
70	580	109	70	540	120
75	590	115	75	560	130
80	600	128	80	580	141
90	602	150	90	580	160
100	602	171	100	580	169
110	603	192	140	580	180
135	615	240	140	—	—

$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\max}$  ist für Isopropylalkohol bei hoher Temperatur ( $615^\circ$ ) nicht gross und gleich 2.6 kg/Min., deshalb ist eine volle Zersetzung

und das Erreichen von  $P_{\max}$  nur nach längerer Zeit zu erwarten ist. Nach den Zersetzungsproducten zu urtheilen, zerfällt der Isopropylalkohol in Aceton und Wasserstoff, das Aceton aber erleidet eine weitere Zersetzung. Nach dem Erkalten war im Rohr ein Druck von 42 Atm. vorhanden; es enthielt 12.150 L Gas von folgender Zusammensetzung:



Die Grenzkohlenwasserstoffe bestanden aus Aethan und Methan. Die 27 g der erhaltenen Flüssigkeit bestanden beinahe zur Hälfte aus Aceton, ausserdem aus unzersetztem Alkohol und einer geringen Menge Condensationsproducte.

Die Zersetzung des Acetons geht bedeutend langsamer vor sich, als des Acetaldehyds.  $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\max}$  ist für Aceton gleich 2.2, nähert sich also derselben Grösse für Isopropylalkohol.

Die Constante R wurde nicht berechnet, da der Versuch nicht zu Ende geführt war. Nach dem Erkalten war der Druck 38 Atm.; die Röhre enthielt 10.900 L Gas von folgender Zusammensetzung:



Die Grenzkohlenwasserstoffe bestehen hauptsächlich aus Methan, enthalten aber auch Aethan. Aus den 19 g der zurückgebliebenen Flüssigkeit konnte eine niedrig siedende ungesättigte Verbindung abgetrennt werden.

### Tertiärer Amylalkohol.

Beim Durchleiten von Dimethyläthylcarbinol durch ein eisernes Rohr unter gewöhnlichem Druck findet eine Zersetzung erst über 600° statt, wodurch sich derselbe auch scharf von primären und secundären Alkoholen unterscheidet. Als Zersetzungsproducte treten Wasser und Amylen auf, wobei das Letztere sich bei dieser Temperatur in gasförmige Producte zu spalten beginnt.

Beim Erhitzen des Dimethyläthylcarbinols im geschlossenen Gefäss in Gegenwart von Eisen als Katalysator findet bei 605–610° dieselbe Zersetzung statt; da aber das Amylen bei dieser Temperatur leicht Condensationsproducte bildet, bleibt in dem eisernen Rohr eine Menge dicken Theeres und Wasser zurück.

Der Gang der Zersetzung ist in der Tabelle und Curve XXVI dargestellt.

$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\max}$  ist gleich 3.8, die Zeit T gleich 120 Minuten, R lässt sich zu 480 kg/Min. berechnen. Der Druck nach dem Erkalten betrug 46 Atm. Die Zusammensetzung der 14.300 L Gas war folgende:

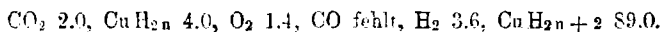


Tabelle und Curve XXVI.

T Min.	T°	P Atm.
0	365°	13
10	422°	31
40	527°	67
60	565°	100
70	585°	119
75	595°	132
80	605°	151
85	612°	170
90	615°	182
110	625°	207
120	625°	211

Das Gas enthält viel Grenzkohlenwasserstoffe, die aus Methan und Aethan bestehen; Kohlenoxyd wird nicht gebildet, was für den tertiären Alkohol, bei dessen Zersetzung weder Aldehyde noch Ketone entstehen, sehr charakteristisch ist. Die 5 g Flüssigkeit bestanden beinahe ausschliesslich aus Wasser.

Wie aus allen oben beschriebenen Versuchen zu ersehen ist, unterscheiden sich die Constanten R scharf für alle drei Klassen der Alkohole. Bei primären Alkoholen sind sie unter einander ziemlich gleich und nähern sich der Grösse von 800 kg/Min. Für secundäre Alkohole, trotz der hohen Temperatur und dem längeren Erhitzen, ist die Constante R mehr als zweimal kleiner; für den tertiären Alkohol ist sie zweimal kleiner als für den primären. Wodurch könnte man nun einen derartigen Unterschied erklären? Wie es mir scheint, müsste man diese Erklärung in der Fähigkeit der Alkohole suchen, unter Einwirkung des Katalysators sich in einer bestimmten Richtung zu zersetzen, und in der grösseren oder kleineren Beständigkeit der entstehenden Producte. Die primären Alkohole zerfallen in Gegenwart von Eisen in Aldehyd und Wasserstoff; die Aldehyde sind aber so unbeständig, dass sie sogleich eine weitere Zersetzung erleiden. Als Resultat haben wir zwei chemische Prozesse; aus einem Molekül Alkohol entstehen zwei Moleküle, und eines von diesen beiden Molekülen zerfällt weiter in zwei neue Moleküle. Die Wärmeenergie wird von dem Katalysator, der als Transformator der Energie wirkt, in innere Energie des Systems umgewandelt und bewirkt auf diese Weise die beiden chemischen Prozesse. Das Product aus der maximalen Druckzuwachsbeschleunigung und der Zeit, während welcher der maximale Druck erreicht wird, kann uns mit einer gewissen Annäherung eine Vorstellung von der relativen Menge der Energie geben, welche durch Wirkung des Katalysators transformirt wird. Wenn bei

der Zersetzung des Alkohols nur ein chemischer Process vor sich ginge, könnte man erwarten, dass auch weniger äussere Energie verbraucht würde und die Constante  $R$  kleiner sein müsste. Der Versuch mit Acetaldehyd bestätigt diese Voraussetzung, denn die Constante  $R$  ist dabei zweimal kleiner als bei primären Alkoholen.

Ebenso erweist es sich, dass für den primären Isopropylalkohol, der in Gegenwart von Eisen Aceton bildet — eine viel beständigere Verbindung —, die Constante  $R$  um die Hälfte kleiner ist als für primäre Alkohole. Die geringe Grösse von  $R$  für Isopropylalkohol zeigt eine grössere Beständigkeit des secundären Alkohols hinsichtlich seiner Zersetzung durch Eisen als Katalysator an.

Tertiäre Alkohole erweisen sich endlich ebenfalls als beständig hinsichtlich ihrer Zersetzung unter Einfluss von Eisen wie bei gewöhnlichem, so auch unter hohem Druck. Der Quotient  $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\max}$  erreicht sein Maximum nur bei sehr hohen Temperaturen, und die Zersetzung ist dennoch sehr langsam. In diesem Falle findet eine Zersetzung des Alkohols zum Theil in Amylen und Wasser statt, grösstentheils aber zerfällt das Molekül des tertiären Alkohols unter Kohlenabscheidung in Grenzkohlenwasserstoffe und Wasser.

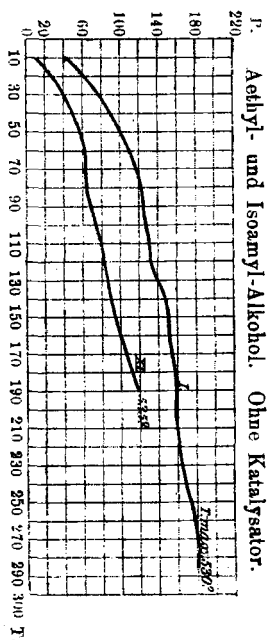
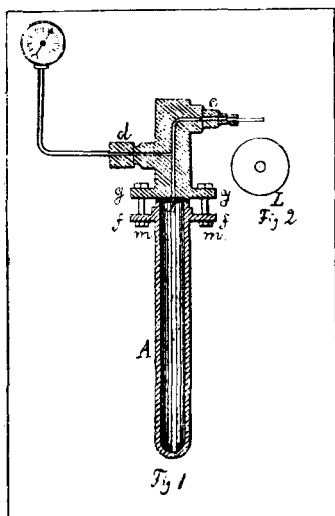
Für primäre Alkohole, ausser dem Methylalkohol, sind die Constanten  $R$  einander ziemlich nahe. Wenn man für verschiedene Alkohole auf der Abscissenaxe die Zeiten bezeichnet, welche dem maximalen Druck entsprechen, und auf der Ordinatenaxe die Grössen  $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\max}$ , so muss die Curve, welche diese Punkte verbindet, eine gleichseitige Hyperbel sein. Die so bezeichneten Punkte sind mit einander durch Curve XXVII (S. 2985) verbunden.

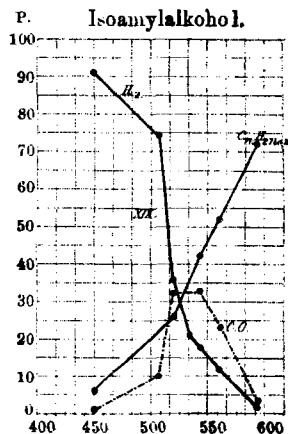
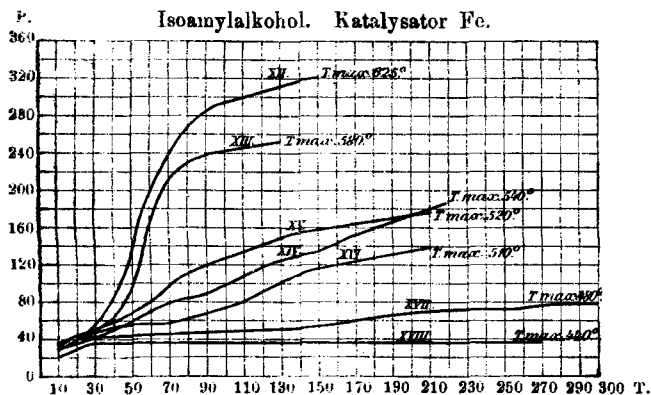
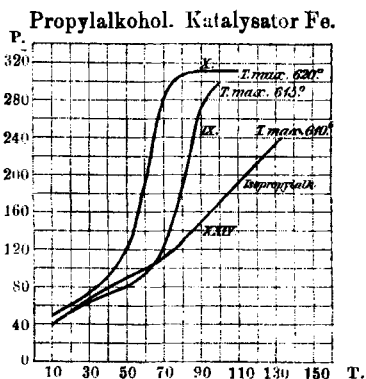
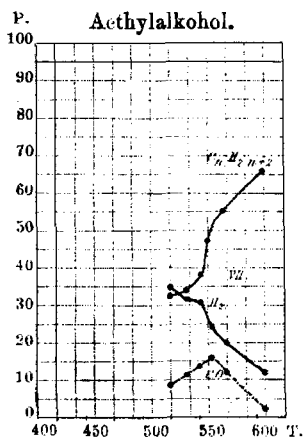
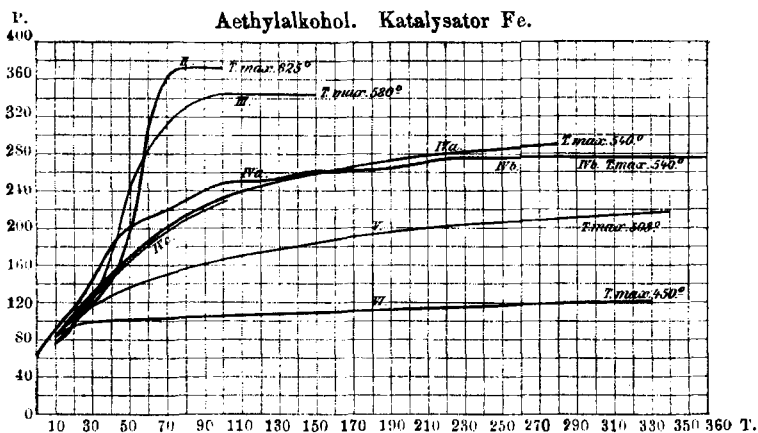
Das in dieser Abhandlung angeführte Material genügt natürlich noch nicht, um endgültige Schlussfolgerungen ziehen zu können, aber auch die annähernden Verallgemeinerungen, welche man nach dem erhaltenen Material machen kann, zeigen, dass die Zersetzung organischer Verbindungen unter hohem Druck in geschlossenen Gefässen gewisse Regelmässigkeiten bietet, welche sich bis jetzt unseren Beobachtungen entzogen, welche aber möglicherweise zur Lösung vieler theoretischer Fragen über die Beständigkeit chemischer Moleküle führen würden.

Schliesslich muss ich noch eine Seite der Ergebnisse berühren, welche meiner Ansicht nach eine gewisse Aufmerksamkeit verdient. Bei der Zersetzung aller organischen Verbindungen, von welchen in dieser Abhandlung die Rede war, ist in allen Fällen zu bemerken, dass mit steigendem Druck und längerer Erhitzungsdauer die Gase immer ärmer an Kohlenoxyd und Wasserstoff werden, statt dessen

aber der Gehalt an Grenzkohlenwasserstoffen wächst. Nach meiner Ansicht ist dieser Umstand für die Anhänger der Hypothese über den animalischen oder vegetabilischen Ursprung der Naphta (z. B. die Hypothese von Engler) von Bedeutung. Diese Frage will ich hier nicht näher besprechen, da ich zu derselben nach Beendigung einer gewissen Versuchsreihe zurückzukehren die Absicht habe, kann aber nicht unerwähnt lassen, dass Engler die Zersetzung der Fette unter einem Druck von 20 Atmosphären vornahm und in den gasförmigen Producten bis 30 pCt. Kohlenoxyd und einen grossen Wasserstoffgehalt fand. Da in den Naturgasen diese Bestandtheile sich nicht vorfinden, konnte dieser Umstand die Hypothese bis zu einem gewissen Grade unhaltbar machen. Nach meinen Versuchen aber muss dieser Einwand abgelehnt werden, da die hohen Drucke, mit denen ich arbeitete, im Erdinnern unzweifelhaft herrschen können, folglich auch Kohlenoxyd und Wasserstoff verschwinden konnten. Ausserdem muss man bei der Erörterung der sehr wichtigen Frage über die verschiedene Zusammensetzung der Naphta von verschiedenem Ursprung auch die katalytischen Reactionen berücksichtigen, welche während der Bildung der Naphta oder ihres Lagerens im Innern der Erde vor sich gehen konnten.

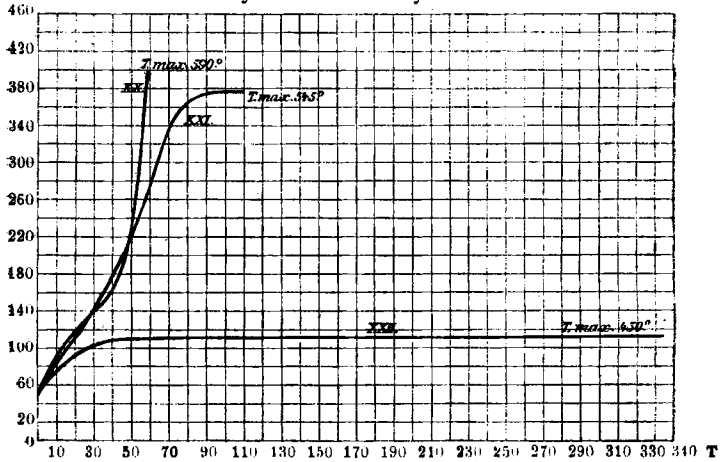
St. Petersburg, 21. April 1904. Chemisches Laboratorium der  
Artillerie-Akademie, 4. Mai



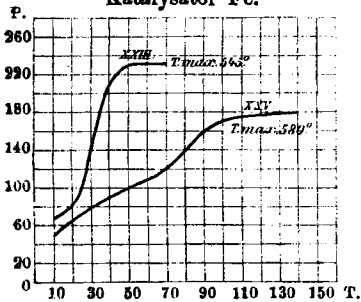




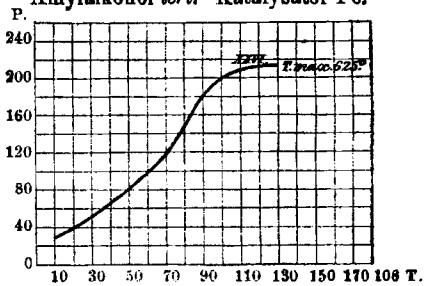
Methylalkohol. Katalysator Fe.



Aldehyd und Aceton.  
Katalysator Fe.



Amylalkohol tert. Katalysator Fe.



$\frac{dP}{dT}$

