

447. Wl. Ipatiew: **Katalytische Reactionen bei hohen Temperaturen und Drucken.**

[IX. Mittheilung.]

(Eingegangen am 6. Juni 1904.)

Beim Durchleiten von Alkoholdämpfen durch ein kupfernes Rohr, welches mit bis zu einer gewissen Temperatur geglühter Thonerde gefüllt war, findet, wie meine früheren Versuche gezeigt haben, eine katalytische Zersetzung des Alkohols in einen Aethylenkohlenwasserstoff und Wasser statt. Gewöhnlich wurde dabei eine Temperatur von etwa 400° eingehalten, obgleich die Zersetzung des Aethylalkohols schon bei 320° beginnt. Die Reinheit des sich bildenden Olefins, das beim Durchgang durch das mit Thonerde gefüllte und auf über 400° erhitzte Rohr nicht Zeit genug hat, sich weiter zu zersetzen, beweist, dass diese katalytische Reaction in der Abscheidung der Elemente eines Moleküls Wasser aus dem Alkohol besteht. Versuche über die Zersetzung des Isoamylalkohols in Gegenwart von Thonerde als Katalysator, bei verschiedenen Temperaturen und verschiedenen Durchgangsgeschwindigkeiten der Alkoholdämpfe²⁾, zeigten, dass diese katalytische Zersetzung eine nicht umkehrbare Reaction ist, denn die Ausbeute an Amylen betrug in einzelnen Fällen über 90 pCt.

Die ersten Versuche der Zersetzung von Aethylalkohol in dem in der voranstehenden Mittheilung beschriebenen Apparate unter hohem Druck, in Gegenwart von Thonerde als Katalysator, zeigten aber sogleich, dass ausser Aethylen noch Aethyläther gebildet wird. Der hohe Druck wirkt hemmend auf die katalytische Zersetzung des Alkohols und verursacht die Abscheidung der Elemente des Wassers aus zwei Molekülen Alkohol:



Es zeigte sich weiter, dass die Bildung von Anhydridformen, d. h. der einfachen Aether, in Gegenwart von Thonerde allen primären und secundären Alkoholen eigen ist, und dass die Reaction dabei umkehrbar ist. Da diese katalytische Reaction bei Temperaturen, welche höher sind als die kritische, verläuft, stellt die Zersetzung der Alkohole im geschlossenen Gefäss in Aether und Wasser einen typischen Fall der Dissociation gasförmiger Körper an der Oberfläche eines festen Körpers dar und bietet vom Standpunkt der chemischen Dynamik ein grosses Interesse. Unter den organischen Verbindungen sind derartige umkehrbare katalytische Reactionen beinahe ganz unbekannt, und es können hier nur die Arbeiten von D. Kono-

¹⁾ Diese Berichte 36, 2016 [1903]. ²⁾ Diese Berichte 36, 1990 [1903].

walow¹⁾ citirt werden über die katalytische Zersetzung der Ester bei der Temperatur ihrer Dampfdichtebestimmung, wobei diese Zersetzung ebenfalls eine umkehrbare Reaction darstellt. In dieser Arbeit wurde von D. Konowalow constatirt, dass viele feste Körper, welche auf die Ester keine chemische Wirkung ausüben, dessen ungeachtet ihre Zersetzung hervorriefen, und dass die Geschwindigkeit dieser Contactzersetzung mit Verringerung (bis zu einem gewissen Grade) des Druckes wuchs und darauf constant wurde. Bis jetzt habe ich die Zersetzung der Ester unter hohem Druck in Gegenwart verschiedener Katalysatoren noch nicht untersucht und habe daher keine Anhaltspunkte, um die Ursache ihrer katalytischen Zersetzung zu beurtheilen. Die Dissociation aber eines Alkohols in Wasser und Aether und die umkehrbare Reaction, welche in Gegenwart von Thonerde als Katalysator vor sich geht, lassen sich durch die Fähigkeit der Thonerde erklären, bei der gegebenen Temperatur organischen Verbindungen Wasser zu entziehen. Beim Erhitzen des Alkohols nicht über eine gewisse Temperatur ohne Katalysator werden weder Aether, noch Aethylenkohlenwasserstoffe gebildet; beide bilden sich aber bei weit niedrigerer Temperatur in Gegenwart einer geringen Menge Thonerde. Es ist nun klar, dass die Thonerde als Katalysator im Stande ist, Wärmeenergie unter Umwandlung derselben in chemische Energie zu transformiren, und darauf die Fähigkeit erlangt, zuerst ein Molekül Wasser aus zwei Molekülen Alkohol, unter Bildung von Aether, und dann, wenn die Temperatur genügend hoch ist, noch ein zweites Molekül Wasser aus einem Molekül Aether, unter Bildung eines Aethylenkohlenwasserstoffes, abzuscheiden.

Diese Fähigkeit des Katalysators, eine Energieform in eine andere umzuwandeln und dadurch eine chemische Reaction hervorzurufen, giebt die Möglichkeit, die grosse Klasse der katalytischen Reactionen zu begreifen und zu umfassen. Wenn der Katalysator bei der gegebenen Temperatur nicht im Stande ist, eine gewisse Reaction hervorzurufen, hängt dies davon ab, dass sein Vorrath an chemischer Energie zu klein ist; dessen ungeachtet müssen wir annehmen, dass er doch eine gewisse Reactionsfähigkeit besitzt; und sowie die äusseren Bedingungen, z. B. die Wärmeenergie, sich entsprechend ändern, wird der Katalysator sogleich diejenige chemische Reaction in dem ihn umgebenden Körper hervorrufen, welche seinen chemischen Eigenschaften entspricht. Die Thonerde, zum Beispiel, wird dank ihrer Fähigkeit Wasser zu addiren, bei einer gewissen Spannung der Wärmeenergie die Abscheidung von Wasser aus organischen Verbindungen bewirken. Sehr stark geglühte Thonerde, welche in Alkalien

¹⁾ Journ. d. Russ. phys.-chem. Ges. 17, 373 [1885].

und Schwefelsäure unlöslich geworden ist, verliert, wie es scheint, die Fähigkeit, eine katalytische Wirkung auf Alkohole auszuüben.

Die Bildung von Aether aus Alkohol und von Aethylenkohlenwasserstoffen aus Aether ist in der Hinsicht von Interesse, dass sie die Bedeutung der intermediären Producte zur Aufklärung der katalytischen Reactionen anzeigt. Ohne Zersetzungsversuche der Alkohole unter hohen Drucken, würde es sehr schwer sein, den Aether als erstes Zersetzungsp product des Alkohols auch unter gewöhnlichem Druck zu constatiren. Nur nach Versuchen unter hohem Druck fing ich an, in den Zersetzungsp producten des Aethylalkohols in Gegenwart von Thonerde unter gewöhnlichem Druck den Aether zu suchen, und es zeigte sich dabei, dass seine Bildung auch in diesem Falle, aber nur in sehr geringer Menge, stattfindet.

Ausser den Versuchen unter hohem Druck will ich auch einige Versuche der Zersetzung des Aethylalkohols und des Aethyläthers unter gewöhnlichem Druck anführen, um die Bedeutung der Temperatur und der Bereitungsweise der Thonerde auf die katalytische Zersetzung zu zeigen.

Aethylalkohol.

Der Versuch, Aethylalkohol unter gewöhnlichem Druck in Gegenwart von Thonerde als Katalysator zu zersetzen, wurde zur Aufklärung angestellt, ob die Thonerde in allen Fällen Aethylalkohol katalytisch in Aethylen und Wasser zu spalten im Stande ist. Die Versuche No. 241, 243 und 244 zeigten dabei, dass sehr stark geglühte Thonerde, welche die Fähigkeit verloren hat, sich in Natronlauge und Salzsäure aufzulösen, obgleich sie die fragliche Zersetzung augenscheinlich bewirkt, dazu aber eine viel höhere Temperatur erfordert als die Thonerde, welche in den beiden Reagentien noch löslich ist. Dabei wird ausser Aethylen, Wasser und Wasserstoff auch noch Divinyl, $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{CH}:\text{CH}_2$, gebildet. Die diesen Versuchen entsprechenden Zahlen sind in der Tabelle angeführt. Die Zersetzung des Aethylalkohols unter hohem Druck wurde in dem früher beschriebenen Apparat ausgeführt, wobei in das eiserne Rohr ein kupfernes eingelegt war. Ein Theil der Versuche wurde direct im eisernen Rohr vorgenommen, wobei das Eisen bis zu einer gewissen Temperatur als Katalysator unwirksam ist und die Zersetzung ausschliesslich unter der katalytischen Wirkung der Thonerde vor sich geht.

Das Rohr wurde jedesmal mit 38 g Alkohol und 2—3 g geglühter Thonerde beschickt. Die Versuchsanordnung war die frühere, das Erhitzen geschah im elektrischen Ofen. In der nächstfolgenden Tabelle sind die Versuchsreihen angeführt: unter gewöhnlichem Druck, im eisernen mit Thonerde beschickten Rohr unter hohem Druck und im kupfernen Rohr mit Thonerde unter hohem Druck. Für einige Versuche sind auch die Druckzuwachskurven beigefügt (vergl. S. 3004).

No. des Versuches und der Curve	T Min.	T ₀	P _{max} Atm.	P nach d. Erkalten	Gasanalyse in pCt.						Gasmenge L	Flüssigkeit
					CO_2	CO	H_2	H_2O	C_2H_4	C_3H_6		
241	45	42.5	Atm.	—	73.0	—	—	—	23.0	16.5	16.5	enthalt Divinyl
243	40	38.5	»	—	98.4	—	—	—	1.6	13.5	13.5	Reines Äthylen
244	30	52.0	»	—	97.3	—	—	—	2.7	13.0	13.0	—
271	50	36.0	»	—	97.0	—	—	—	—	14.5	14.5	enthalt 8 g Äthyatlätter
291	45	38.0	»	—	95.5	—	—	—	—	12.5	12.5	» 1 g Äthyatlätter
293	60	50.0	»	—	95.0	—	—	—	—	21.7	21.7	Spuren Äthyatlätter
298	60	42.0	»	—	52.0	0.4	—	—	—	27.2	27.2	Kohlenabscheidung
297	60	53.0	»	—	—	—	—	0.8	34.4	10.2	38.6	—
257	120	52.5	> Atm.	—	15.6	3.2	1.0	7.6	46.0	26.6	4.1	25 g Äthyatlätter
245	50	49.0	»	—	—	—	96.0	—	—	0.2	0.2	—
251	15	51.0	»	—	—	—	95.2	3.2	7.6	1.6	1.0	3.6
249	20	53.0	»	—	—	—	13.0	4.6	1.0	9.6	13.2	59.0
301	420	50.5	»	—	—	—	—	—	12.2	10.8	39.0	5.0
302	180	52.0	»	—	—	—	3.2	3.2	1.0	5.2	5.5	16 »
304, IX ¹⁾	180	53.0	»	—	—	—	10.8	5.2	0.6	12.8	16.2	55.1
319	130	53.0	170	24	—	—	14.6	4.0	1.6	14.0	12.0	54.0
305	180	54.0	> Atm.	—	—	—	10.6	3.2	1.4	13.0	11.6	60.0
306	20	56.0	»	—	—	—	55.2	0.8	2.6	5.2	8.8	27.2
308	180	56.0	»	—	—	—	9.6	7.0	1.0	10.8	8.5	63.0
296, X	60	61.5	»	—	—	—	4.2	6.2	0.8	8.8	6.2	19.2
321, XI	25.5	53.0	208	27	—	—	12.6	3.2	1.2	14.6	10.4	4 »
324, XII	60	53.0	185	19	—	—	78.4	9.2	1.2	1.4	7.4	5.8
325, II	90	57.0	235	22	—	—	33.8	1.8	1.4	12.6	11.4	3.7
316, III, IV	240	40.0	70	—	—	—	—	—	—	—	—	24 »
317, V	210	45.0	118	14	—	—	—	—	—	—	—	0.0
312, VI	210	50.0	231	43	9.6	7.2	1.2	11.6	13.6	3.6	3.6	27 »
384, VII	140	54.0	260	50	9.2	4.4	1.2	8.8	11.2	57.2	57.2	14.0
309	70	59.5	290	59	6.6	5.0	1.2	4.2	11.0	65.0	65.0	16.2
360, VIII	60	62.0	> Atm.	—	8.0	6.8	1.2	2.4	7.0	72.0	72.0	18.5
314	40	62.5	84.3	69	1.8	6.8	1.3	4.1	8.2	75.0	75.0	7 »
294	50	55.0	> Atm.	—	9.6	5.8	1.1	12.2	8.8	22.5	22.5	3 »
										15.0	15.0	15 »

¹⁾ Die Curven sind am Ende der Abhandlung (S. 3004) zusammengestellt.

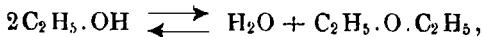
Versuch No. 241: Katalysator: stark geglühte Thonerde; No. 243: schwach geglühte Thonerde; No. 244: Kaolin; No. 271: gefällte Thonerde; No. 291 und 293: Thonerde im kupfernen Rohr; No. 298 und 297: Thonerde im eisernen Rohr; No. 257—325: Thonerde im kupfernen Rohr, No. 316—394: Thonerde im eisernen Rohr.

In der ersten Versuchsreihe, unter gewöhnlichem Druck, beobachten wir die Bildung von Aethyläther, dessen Abscheidung in nahmhaften Mengen nur bei niedrigen Temperaturen gelingt. Thonerde als Katalysator bewirkt eine reine Aethylenzersetzung des Alkohols auch im eisernen Rohr nur bei Temperaturen nicht über 450—460°; bei höheren Temperaturen beginnt das Eisen, seine katalytische Wirkung, unter Bildung von Aldehyd, auszuüben, und bei 520°, nach der Gasanalyse zu urtheilen, finden beide Arten der Zersetzung beinahe zu gleichen Theilen statt. Versuch No. 241 zeigt, dass je stärker die Thonerde ausgeglüht ist, desto weniger reines Aethylen gebildet wird, und dass dabei noch Divinyl entsteht, dessen Bildung aller Wahrscheinlichkeit nach durch die Spaltung des Aethyläthers in verschiedenen Richtungen, unter Abscheidung von Wasser und Wasserstoff, erklärt werden kann, zu welchem Zwecke noch specielle Versuche ange stellt werden sollen.

Die zweite Versuchsreihe, im kupfernen Rohr unter hohem Druck, zeigt, dass bis zu einer gewissen Temperatur (490°) bei nicht zu langem Erhitzen (Versuch No. 245) aus dem Alkohol hauptsächlich Aethyläther gebildet wird; nur bei höheren Temperaturen und längrem Erhitzen wird ausser dem Aether auch Aethylen gebildet (Versuche No. 510 und 530). Ueber 500° und bei längrem Erhitzen enthalten die Gase ausser Aethylen noch andere gasförmige Producte. Je höher die Temperatur ist und je länger das Erhitzen dauert, desto ärmer werden die Gase an Aethylenkohlenwasserstoffen und desto grösser wird der Gehalt an Grenzkohlenwasserstoffen. Die Erhitzungsdauer ist in dieser Hinsicht von grosser Wichtigkeit. Wenn man Aethylalkohol bei 530° während 4 Stunden erhitzt (Versuch No. 321, Curve X), enthalten die Gase gegen 12 pCt. Aethylenkohlenwasserstoffe; beim Erhitzen aber, während nur einer Stunde bei derselben Temperatur von 530° (Versuch No. 324, Curve XI), erhält man bis 78 pCt. Aethylenkohlenwasserstoffe. Ebenso ist bei 560° und 570° (Versuche No. 306 und 325, Curve XII) der Gehalt an Aethylenkohlenwasserstoffen bei kurzem Erhitzen bedeutend grösser als bei längrem.

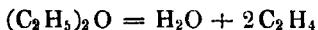
Die dritte Versuchsreihe wurde im eisernen Rohr in Gegenwart von Thonerde angestellt: Im Versuch No. 316, Curve II, war die Temperatur 400°, die Reactionsproducte bestanden nur aus Aethyl-

äther und Wasser, und da der Druck aufhört, zu steigen, war es klar, dass im System Alkohol, Wasser und Aether sich ein Gleichgewichtszustand eingestellt und die Dissociation des Alkohols einen Grenzwerth erreicht hatte:



der im gegebenen Falle durch die Temperatur und die Dissociationsspannung bedingt wird.

Wenn man jetzt die Temperatur erhöht, wird der gebildete Aether unter dem katalytischen Einfluss der Thonerde in Wasser und Aethylen nach der Gleichung:



zersetzt, und wie der Versuch No. 317, Curve III und IV, zeigt, geht die Druckcurve nach einer gewissen Zeit bei 450° parallel der Abscissenaxe, was seinerseits als Beweis angesehen werden kann, dass auch im System Alkohol, Aether, Wasser und Aethylen sich ein chemisches Gleichgewicht einstellt. Das Auffinden der Bedingungen dieses Gleichgewichtes ist von grossem Interesse; denn zur Zeit können wir uns schwer vorstellen, dass die Bildung des Aethylens aus Aethyläther eine umkehrbare Reaction sein kann. Jedenfalls zeigen die Versuche, dass durch den Druck die Temperatur geändert wird, bei der die Dissociation des Alkohols beginnt; denn unter gewöhnlichem Druck fängt der Zerfall des Aethylalkohols in Aethylen und Wasser schon bei 330° an, unter hohem Druck aber wird bei 400° nur die Bildung von Aethyläther beobachtet.

Bei der hohen Temperatur von 530° (Versuche No. 319 und 321¹⁾, Curve IX und X) sehen wir auch, dass der Druck nach Erreichen eines gewissen Maximums nicht mehr steigt, was ebenfalls für ein chemisches Gleichgewicht spricht, zu einer Zeit, wo der Alkohol noch nicht vollständig dissociirt ist. Bei noch höheren Temperaturen haben wir eine Zersetzung des Alkohols, welche der Zersetzung in Gegenwart von Eisen schon ähnlich ist. Für die Zersetzung im eisernen Rohre ist das selbstverständlich. Was eine derartige Zersetzung im kupfernen Rohr betrifft, muss ich darauf aufmerksam machen, dass diese Versuche noch in dem Rohre angestellt waren, in welches das kupferne Rohr dicht eingestellt war, die Ränder aber an das eiserne Rohr nicht angelöthet waren, sodass eine Berührung der Alkoholdämpfe mit Eisen nicht ganz ausgeschlossen war.

¹⁾ Der Unterschied in den Drucken in diesen beiden Versuchen erklärt sich dadurch, dass im Versuch No. 319 5 g Alkohol weniger (33 g) genommen wurden als im Versuch No. 321.

In allen Versuchen bei einer Temperatur über 530° wurde die Abscheidung von Kohle beobachtet, deren Menge mit der Temperatur stieg. Bei 620° wurden nur Kohle, Wasser und Condensationsprodukte gebildet.

Die Ausbeute an Aethyläther beträgt bis 530° etwa 30 pCt. des angewandten Alkohols, bei niedrigeren Temperaturen ist sie grösser. Ausser Aethyläther konnte aus den flüssigen Reactionsproducten (bei Temperaturen über 520°) in sehr geringer Menge noch eine Substanz abgeschieden werden, welche der ungesättigten Substanz sehr ähnlich war, die sich bei der Zersetzung des Aethylalkohols in Gegenwart von Eisen als Katalysator bildet.

Die Tabellen und Curven IX, X, XI und XII stellen den Gang der Zersetzung im kupfernen Rohr mit Thonerde dar, die Tabellen und Curven II, III, IV, V, VI, VII und VIII im eisernen Rohr mit Thonerde als Katalysator.

Tabelle und Curve IX			Tabelle und Curve X			Tabelle und Curve XI			Tabelle und Curve XII		
T Min.	T°	P Atm.	T Min.	T°	P Atm.	T Min.	T°	P Atm.	T Min.	T°	T Min.
0	320	17	6	315	14	0	310	12	0	330	16
10	380	49	10	375	46	10	380	46	10	365	36
20	415	61	20	410	62	20	425	69	20	410	61
40	460	80	30	420	71	30	455	81	30	435	75
55	490	100	50	440	81	35	475	100	40	460	90
60	500	114	60	460	97	40	490	110	50	485	105
65	520	135	70	480	116	45	500	125	55	495	118
70	515	150	75	495	130	50	510	157	60	505	131
75	525	154	80	502	145	55	520	170	65	515	151
105	580	159	85	515	160	60	535	185	70	525	168
145	535	162	90	515	171	—	—	—	75	535	186
175	535	168	120	530	201	—	—	—	80	545	209
195	535	170	155	530	204	—	—	—	85	557	223
205	535	170	215	530	204	—	—	—	90	570	235

Der maximale Druckzuwachs $(\frac{dP}{dT})_{\max}$ ist für Curve IX gleich $\frac{21}{5} = 4.2$, die Zeit bis zum Erreichen des maximalen Druckes, bei 530°, beträgt 105 Minuten, folglich ist $(\frac{dP}{dT})_{\max} \times T = R = 441 \text{ kg/Min.}$

Für Curve X ist $(\frac{dP}{dT})_{\max} = \frac{15}{5} = 3$, T = 135 Min., R = 405 kg/Min.

Für Curve XI ist $(\frac{dP}{dT})_{\max} = \frac{32}{5} = 6.4 \text{ kg/Min.}$, für Curve XII ist $(\frac{dP}{dT})_{\max} = \frac{25}{5} = 5 \text{ kg/Min.}$ Im ersten Falle, für Curve XI, wenn

der Versuch zu Ende geführt wäre, würde die Constante R denselben Werth haben wie für die Curven IX und X; für Curve XII hätte die Constante einen viel grösseren Werth.

Folglich also ist das Product $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{max} \times T$ bei der katalytischen Zersetzung des Aethylalkohols durch Thonerde bis zu einer gewissen Temperatur constant und gleich etwa 400 kg/Min.

Tabelle und Curve II			Tabelle und Curve III			Tabelle und Curve V			Tabelle und Curve VI			Tabelle und Curve VII			Tabelle und Curve VIII		
T Min.	T°	P Atm.	T Min.	T°	P Atm.	T Min.	T°	P Atm.	T Min.	T°	P Atm.	T Min.	T°	P Atm.	T Min.	T°	P Atm.
0	330	28	0	350	39	0	360	30	0	380	30	0	390	14	0	330	15
10	360	47	10	365	51	10	410	67	10	450	80	10	430	50	10	390	60
20	370	51	20	380	56	20	435	87	20	480	99	20	480	82	20	440	90
30	380	55	30	400	60	30	462	110	25	510	123	30	520	122	30	495	180
40	380	58	40	400	61	85	478	123	35	530	153	40	560	180	35	520	155
50	395	60	50	400	64	40	485	139	40	585	172	45	575	228	40	540	188
70	400	63	60	415	68	45	500	152	45	540	197	50	580	248	45	560	248
80	400	63	70	428	72	55	505	169	50	535	212	60	590	272	50	575	280
90	405	65	80	432	77	65	505	183	55	540	235	70	595	289	55	590	303
100	410	69	90	430	80	75	505	197	60	535	240	80	595	290	60	600	320
155	410	65	120	445	88	85	500	203	70	535	245	90	595	290	65	610	332
215	405	67	150	448	97	105	500	212	80	585	249	90	595	290	70	625	340
255	415	69	180	450	104	115	505	216	100	540	257	90	595	290	75	625	342
255	415	69	210	450	112	125	505	220	120	588	259	90	595	290	85	625	345
255	415	69	270	450	118	135	505	221	180	540	260	90	595	290	85	625	345
255	415	69	300	450	118	245	505	231	130	540	260	90	595	290	85	625	345

Die Curven III und IV zeigen, dass die Zersetzung des Aethylalkohols unter Bildung von Aethylen äusserst langsam vor sich geht und, wie es scheint, eine Grenze hat. $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{max}$ ist für diese Zersetzung gleich $\frac{1}{10} = 0.5$ kg/Min.

Für die Zersetzung des Alkohols bei 505^0 , dargestellt durch die Curve V, ist $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{max} = \frac{16}{5} = 3.2$. Nach der Curve V zu urtheilen, ist der Druckzuwachs nach Verlauf von 130 Minuten sehr langsam. Wenn man diese Zeit als dem maximalen Druck entsprechend annimmt, der bei der Katalyse des Alkohols durch Thonerde erreicht wird, ist die Constante $R = 416$. Bei der gegebenen Temperatur aber beginnt schon die weitere Zersetzung des Alkohols mit Eisen, als Katalysator, weshalb auch, nach einem Erhitzen von 245 Minuten, R den Werth von 784 kg/Min. erreicht.

Für Curve VI ist $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{max} = \frac{30}{5} = 6$; $T = 130$, $R = 790$ kg/Min.

Für Curve VII ist $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\max} = \frac{48}{5} = 9.6$; $T = 80$, $R = 768$ kg/Min.

Für Curve VIII ist $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\max} = \frac{60}{5} = 12$; $T = 70$, $R = 840$ kg/Min.

Auf diese Weise hat die Constante R bei der katalytischen Zersetzung des Aethylalkohols in Gegenwart von Thonerde im eisernen sowie auch im kupfernen Rohr bei Temperaturen bis 500° den Werth von etwa 400 kg/Min.

Ueber diese Temperatur erreicht die Constante den Werth von etwa 800 kg/Min., d. h. die katalytische Zersetzung des Alkohols durch Thonerde geht in derselben Weise vor sich wie durch Eisen, und auch die Zusammensetzung der Gase in Gegenwart der beiden Katalysatoren ist einander sehr ähnlich.

Aethyläther.

Die Versuche wurden unter gewöhnlichem und unter hohem Druck in Gegenwart von Eisen und von Thonerde als Katalysatoren angestellt. Die Versuchsergebnisse sind in der nebenstehenden Tabelle zusammengestellt.

Die erste Versuchsreihe, mit je 100 g Aethyläther, wurde unter gewöhnlichem Druck ausgeführt. Ohne Katalysator zersetzt sich der Aethyläther sehr schwer erst bei 580° (Versuch No. 279), in Gegenwart von Thonerde aber findet die Zersetzung im kupfernen Rohr schon bei 330° statt, wobei reichlich Aethylen gebildet wird und ausser dem nicht zersetzenen Aether 5—9 g Aethylalkohol erhalten werden. Das Vorhandensein des Letzteren beweist, dass in Gegenwart von Thonerde eine Hydratation des Aethers unter Bildung von Alkohol stattfindet. Die katalytische Reaction



ist also bei hoher Temperatur umkehrbar.

Beim Durchleiten der Aetherdämpfe durch ein eisernes Rohr beginnt die Zersetzung erst bei 520° ; bei 570° wird sie energisch und giebt als Hauptproduct den Acetaldehyd (Versuch No. 284). Da der Aether bei der Hydratation Alkohol bilden kann, ist die Bildung des Aldehyds aus dem Aether leicht erklärlich, denn er entsteht dank der Aldehydzersetzung des Alkohols. Diese Voraussetzung habe ich in meiner II. Mittheilung »Ueber pyrogenetische Contactreactionen« schon früher ausgesprochen.

Beim Erhitzen von 38 g Aethyläther im geschlossenen, kupfernen Rohr ohne Katalysator beginnt die Zersetzung erst über 490° ; in Gegenwart von Thonerde aber beginnt sie schon bei 400° und ist ziemlich energisch bei 450° , wobei Aethylen und Aethylalkohol gebildet werden. Dabei ist zu bemerken, dass die Bildung des Alkohols

No. des Versuches und Tropfzeit der Curve	T Min.	P _{max} Atm.	Katalysator	Gasanalyse in pCt.					Gasmengen T g	Frischgekettet
				H ₂	CO ₂	O ₂	CO	H ₂		
Das Gas enthält Äthylen										
279	80	580	Atm.	—	—	—	—	—	4	—
281	60	330	»	—	—	—	—	—	13.4	—
275	30	510	»	—	—	—	—	—	22.2	—
287	90	360	»	—	—	—	—	—	18.0	—
289	75	360	»	—	—	—	—	—	9 g	Alkohol
282	70	520	»	—	—	—	—	—	1 g	Alkohol; genommen Äther u. Wasser
284	65	570	»	—	—	—	—	—	19.0	—
265	240	420	> Atm.	—	—	—	—	—	—	Spuren Aldehyd
272	40	560	»	—	—	—	—	—	—	Erhalten Aldehyd-Ammoniak
276	180	515	»	—	—	—	—	—	—	—
277	45	515	150	19	—	—	—	—	—	Spuren Aldehyd
280	180	490	> Atm.	—	—	—	—	—	—	—
2283, XIII	300	490	120	21	—	—	—	—	—	—
2353, XIV	300	400	56	—	—	—	—	—	—	—
2354, XV	230	459	112	16	—	—	—	—	—	—
374	225	545	282	60	—	—	—	—	—	—
288	300	480	78	—	—	—	—	—	0.10	—

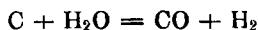
aus Aether ebenso in Gegenwart von Wasser, wie auch in Abwesenheit desselben vor sich geht. Beim Erhitzen des Aethers mit Wasser in molekularen Verhältnissen wird auch über 450° beinahe kein Aethylen gebildet, woraus zu schliessen ist, dass das Wasser der katalytischen Zersetzung des Aethers hindernd entgegenwirkt.

Bei höheren Temperaturen und längerem Erhitzen werden bei der Zersetzung des Aethers verschiedene gasförmige Producte erhalten. Das erste Product ist aber jedenfalls Aethylen; denn wenn man bei hoher Temperatur auch nur kurze Zeit erhitzt, enthalten die Gase viel Aethylen.

Bei der Zersetzung des Aethers in Gegenwart von Thonerde als Katalysator unter hohem Druck findet, ebenso wie bei der Zersetzung des Alkohols, Kohlenabscheidung statt. Möglich, dass bei hoher Temperatur das Aethermolekül unter Wasserabscheidung folgendermaassen zerfällt:



Die Kohle und das Wasser können dann folgende Reactionen geben:



Die beiden letzten Reactionen sind umkehrbar und können daher der katalytischen Zersetzung des Aethers in Gegenwart von Thonerde eine Grenze setzen; ausserdem tragen sie zur Erklärung der Zusammensetzung der Gase bei.

In den flüssigen Zersetzungsp producten des Aethers ist eine flüssige, angesättigte Substanz gefunden worden; sie ist der unbestimmten Substanz ähnlich, welche sich bei der Zersetzung des Alkohols in Gegenwart von Thonerde unter hohem Druck bildet.

Tabelle u. Curve XIII Tabelle u. Curve XIV Tabelle u. Curve XV

T Min.	T°	P Atm.	T Min.	T°	P Atm.	T Min.	T°	P Atm.
0	300	10	0	—	8	0	330	16
10	380	35	30	380	45	10	380	39
20	390	48	40	415	54	20	435	60
30	400	51	50	435	62	30	475	80
40	400	52	60	443	67	40	520	113
50	400	54	70	451	70	45	530	136
60	400	56	90	442	77	50	545	158
120	400	56	110	453	87	60	555	182
300	400	56	140	450	98	70	550	207
300	400	56	170	450	106	90	545	232
300	400	56	200	450	112	110	540	250
300	400	56	250	450	112	140	542	261
300	400	56	250	450	112	180	545	271
300	400	56	250	450	112	225	545	282

Um ein Bild von dem Gang der Zersetzung des Aethyläthers zu geben, führe ich die Tabellen und Curven XIII, XIV und XV (S. 2996) an.

Wie diese Tabellen und Curven zeigen, ist der Gang der Zersetzung bis 450° ähnlich demjenigen des Aethylalkohols in Gegenwart von Thonerde. Die Curve XIV gleicht vollkommen den Curven III und IV. Bei 545° nähert sich die Zersetzung des Aethylalkohols derjenigen des Alkohols bei derselben Temperatur im eisernen Rohr in Gegenwart von Thonerde. $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\max}$ in Tabelle XV ist gleich $\frac{23}{5}$ $= 4.6 \text{ kg/Min.}$, die Zeit $T = 180 \text{ Min.}$, die Constante $R = 824 \text{ kg/Min.}$ Der Aethyläther erleidet also zwei verschiedene Zersetzungsgänge, gleich dem Aethylalkohol.

Primärer Propylalkohol.

Normaler Propylalkohol wird im kupfernen geschlossenen Rohr in Gegenwart von 3 g Thonerde ähnlich dem Aethylalkohol zersetzt. Aus 38 g Alkohol (Versuch No. 368) wurden bei 400° 25 g Flüssigkeit und 2.100 L Gas mit einem Gehalt von 95 pCt. Propylen erhalten. Die Flüssigkeit siedete bei $60-100^{\circ}$ und bestand aus unzersetzttem Alkohol, Propyläther, Wasser und einer geringen Menge einer ungesättigten Substanz. Der Zersetzungsgang ist in Tabelle und Curve XVI dargestellt.

Tabelle und Curve XVI.

T Min.	T ⁰	P Atm.
0	290	—
10	330	10
20	355	25
30	380	42
40	394	50
50	394	54
60	394	58
75	391	61
135	390	68
195	390	81
250	398	89

Die Curve XVI und der Werth von $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\max} = \frac{8}{10} = 0.8 \text{ kg/Min.}$

bei 400° liegen denselben Grössen für Aethylalkohol sehr nahe. Auch hier findet zunächst die Abscheidung eines Moleküls Wasser aus zwei Molekülen Alkohol unter Bildung von Propyläther statt, dann bildet Letzterer unter Abscheidung von noch einem Molekül Wasser Propylen.

Isoamylalkohol.

Isoamylalkohol mit dem Sdp. 129—130° bildet beim Erhitzen mit Thonerde im geschlossenen Gefäss ebenfalls zuerst Amyläther, welcher weiter in Amylen und Wasser zerfällt, nur muss bemerkt werden, dass die Beständigkeit der gebildeten Aether mit steigendem Molekulargewicht abnimmt, und wenn der Aethylalkohol bei 400° ausschliesslich Aether bildet, entstehen beim Propylalkohol und insbesondere beim Isoamylalkohol bei dieser Temperatur schon grössere Mengen Aethylenkohlenwasserstoffe.

Die Reactionsproducte und der Zersetzungsgang werden durch die Tabellen und Curven XVII, XVIII und XIX dargestellt.

No. des Versuches und der Curve	T Min.	T°	P Atm.	P nach d. Erkalten Atm.	Katalysator	Gasanalyse in pCt.						Gasmenge in L	Flüssigkeit in g
						C _n H _{2n}	CO ₂	O ₂	CO	H ₂	C _n H _{2n+2}		
345, XVII	290	400	54	—	C _n Rohr u. Thonerde	Amylen und Amyläther						—	33
347, XVIII	180	520	138	—	C _n Rohr u. Thonerde	—	—	—	—	—	—	0.75	33, Amylen und Amyläther
348, XIX	75	555	144	12	C _n Rohr u. Thonerde	4.8	8.4	1.8	13.0	7.0	65.0	2.50	24

Tabelle u. Curve XVII

Tabelle u. Curve XVIII

Tabelle u. Curve XIX

T Min.	T°	P Atm.	T Min.	T°	P Atm.	T Min.	T°	P Atm.
0	280	6	0	300	10	0	320	6
20	350	15	20	370	23	10	350	12
50	290	23	30	390	33	20	430	32
60	400	30	60	425	58	30	460	49
90	399	38	90	450	100	40	490	79
120	406	46	100	457	106	45	505	102
150	396	49	110	463	110	50	515	117
180	400	53	120	469	111	60	535	131
290	400	54	130	477	114	70	547	136
290	400	54	140	500	118	80	555	140
290	400	54	145	520	132	90	550	141
290	400	54	170	525	188	140	550	144

Diese Curven haben einen Abschnitt, der parallel der Abscissenaxe ist (Curve XIX), was für eine umkehrbare Reaction spricht. Die Curve XVIII zeigt eine Biegung nach einem 2½-stündigen Erhitzen, denn die Temperatur hielt sich lange um 470° und stieg dann rasch auf 520° (in Folge der Aufstellung und Probe eines neuen elektrischen Ofens).

Für Curve XVII ist $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\max} = 7/10 = 0.7 \text{ kg/Min.}$

Für Curve XVIII ist $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\max} = 14/5 = 2.8 \text{ kg/Min.}$, und da T gleich 170 Min. angenommen werden kann, ist die Constante $R = 2.8 \times 170 = 476 \text{ kg/Min.}$

Für Curve XIX ist $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\max} = 22/5 = 4.6$; $T = 90 \text{ Min.}$, die Constante $R = 414 \text{ kg/Min.}$

Die Zersetzung des Isoamylalkohols bis 550° ist folglich derjenigen von Aethylalkohol in Gegenwart von Thonerde sehr ähnlich.

Methylalkohol.

Es wurden zwei Versuche, bei 520° und 545° , gemacht. Der Gang der Zersetzung ist derselbe wie beim Aethylalkohol; zunächst wird Methyläther gebildet, welcher sich dann weiter zersetzt, aber ohne auch nur Spuren von ungesättigten Kohlenwasserstoffen zu bilden. Die Bildung des Methyläthers aus Methylalkohol ist eine umkehrbare Reaction, und da der Methyläther ein Gas ist, das leicht von Schwefelsäure absorbirt wird, ist dadurch die Möglichkeit gegeben, diese Reaction vom Standpunkt der chemischen Mechanik genau zu untersuchen.

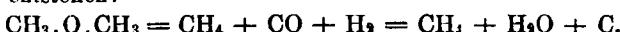
Die numerischen Daten über die Zersetzung des Methylalkohols sind in der nächstfolgenden Tabelle zusammengestellt, der Gang der Zersetzung wird durch die Tabellen und Curven XX und XXI erörtert.

No. des Versuches und der Curve	T Min.	T ⁰	P Atm.	P nach d. Erkalten Atm.	Katalysator	Gasanalyse in pCt.						Gasmenge in L	Flüssigkeit in g
						C _n H _{2n}	CO ₂	H ₂	CO	H ₂	C _n H _{2n+2}		
362, XX	180	520	207	10	{ Cu +	—	2.7	—	22.4	21.1	51.5	1.6	15, Methyläther
361, XXI	150	545	258	52	{ Al ₂ O ₃	—	6.6	1.2	11.8	33.0	47.8	9.5	10, Methyläther

Die Bildung von Methan, Kohlenoxyd und Wasserstoff kann entweder durch die Zersetzung des aus dem Methylalkohol gebildeten Formaldehyds erklärt werden:



oder es können diese Gase auch durch Wasserabscheidung aus dem Aether entstehen:



Die letzte Gleichung erklärt die Abscheidung von Kohle, welche dabei immer stattfindet, und zeigt auch, dass die Reaction eine Grenze haben muss.

Tabelle und Curve XX			Tabelle und Curve XXI		
T Min.	T°	P Atm.	T Min.	T°	P Atm.
0	320	10	0	370	—
10	370	37	10	430	50
20	410	86	20	460	89
30	455	125	30	495	120
35	480	145	35	512	138
40	500	162	40	530	159
50	517	185	50	545	186
65	514	197	70	549	208
85	519	201	90	547	221
100	520	204	110	544	246
160	520	207	130	540	254
185	519	207	150	540	258

Für beide Curven ist $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\max} = 20/5 = 4 \text{ kg/Min.}$, die maximale Zersetzungsgeschwindigkeit dieselbe und nähert sich der maximalen Zersetzungsgeschwindigkeit anderer primärer Alkohole. Die Zersetzungstemperaturen liegen bei Thonerde als Katalysator, und auch bei Eisen, niedriger als für die übrigen Alkohole.

Für die Curve XX ist die Constante $R = 400 \text{ kg/Min.}$; für die Curve XXI wurde sie etwa gleich 600 kg/Min. gefunden, was für eine bedeutende Zersetzung des Methyläthers spricht.

Isopropylalkohol.

Als secundärer Alkohol wurde Isopropylalkohol genommen; 38 g des Alkohols wurden mit Thonerde während 190 Min. erhitzt (Versuch Nr. 367). Nach dem Erkalten war der Druck gleich acht Atmosphären; es wurden 9.3 L Gas und 10 g Flüssigkeit, die aus zwei Schichten bestand, erhalten. Die Destillation der Flüssigkeit zeigte, dass sie aus unzersetzenem Alkohol, Isopropyläther und einem unbekannten Producte bestand, welches Brom addirte und Kaliumpermanganat entfärbte.

Das erhaltene Gas erwies sich als Propylen, denn von 100 ccm wurden 97 ccm von Brom absorbirt. Der Zersetzungsgang ist aus Tabelle und Curve XXII (S. 3001) ersichtlich.

Die maximale Druckzuwachsbeschleunigung $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\max} = 12/5 = 2.4 \text{ kg/Min.}$, das Product derselben mit der Zeit des Erreichens des maximalen Druckes P_{\max} ist gleich 252, also bedeutend kleiner als für primäre Alkohole. Beim Vergleich der Grösse $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\max}$ für primäre und secundäre Alkohole sehen wir, dass die Zersetzungsgeschwindigkeit im zweiten Falle viel grösser ist als im ersten.

Tabelle und Curve XXII

T Min.	T°	P Atm.
0	250	—
25	340	41
35	385	64
40	405	76
50	380	88
70	392	127
80	394	138
90	393	142
100	398	149
105	400	150
190	400	150

Dimethyl-äthyl-carbinol.

Das Dimethyläthylcarbinol erleidet beim Durchleiten durch ein kupfernes, mit Thonerde beschicktes Rohr die katalytische Zersetzung in Amylen und Wasser schon bei 260°, d. h. seine Zersetzungstemperatur ist bedeutend niedriger als die primärer Alkohole. Zu Versuchen unter hohem Druck wurde der Alkohol im kupfernen Rohr in Gegenwart von 3 g Thonerde auf 400° und 540° erhitzt. Der Gang der Zersetzung ist aus den Tabellen und Curven XXIII und XXIV zu ersehen.

No. des Versuches und der Curve	T Min.	T°	P Atm.	P nach d. Erkalten Atm.	Katalysator	Gasanalyse in pCt.						Gasmenge in L	Flüssigkeit in g
						C _n H _{2n}	CO ₂	O ₂	CO	H ₂	C _n H _{2n} + 2		
364, XXIII	100	400	100	—	{Cu +				keine Gase			—	26, hauptsächlich Amylen
363, XXIV	210	540	132	10	Al ₂ O ₃	9.3	1.8	—	?	8.0	80.0	2.0	25

Tabelle und Curve XXIII

Tabelle und Curve XXIV

T Min.	T°	P Atm.	T Min.	T°	P Atm.
0	300	—	0	360	—
10	350	12	5	390	11
15	370	22	10	415	23
20	385	46	15	430	49
25	388	59	20	447	63
30	391	78	30	482	92
40	402	92	40	520	111
50	400	97	50	540	129
60	401	100	60	540	131
70	400	100	75	540	132
80	380	99	210	540	132
100	400	100	210	540	132

Die Flüssigkeit, welche bei der Zersetzung des Dimethyläthylcarbinols bei 400° erhalten wird, besteht aus Amylen mit dem Sdp. 25—40°, einer geringen Menge von Condensationsproducten und Wasser; der tertiäre Alkohol zerfällt direct in Amylen und Wasser, die Reaction geht bis zu Ende.

Bei 540° zerfällt der Alkohol ebenfalls in Amylen und Wasser; ein Theil des Amylens erleidet aber bei dieser Temperatur eine weitere Zersetzung, wobei hauptsächlich Grenzkohlenwasserstoffe, Methan und Aethan, gebildet werden. Ausserdem erleidet das Amylen bei dieser Temperatur eine Condensation, denn aus der Flüssigkeit wurde ein bei 100—102° siedendes Product mit einer Doppelbindung erhalten. Der Charakter dieser Verbindung wird durch weitere Versuche aufgeklärt werden.

Für die Curve XXIII haben wir $(\frac{dP}{dT})_{\max} = \frac{24}{5} = 4.8 \text{ kg/Min.}$

$T = 60 \text{ Min.}$, die Constante $K = 288 \text{ kg/Min.}$ Für die Curve XXIV ist $(\frac{dP}{dT})_{\max} = \frac{26}{5} = 5.2 \text{ kg/Min.}$, $T = 60 \text{ Min.}$, $K = 312 \text{ kg/Min.}$

Für tertiäre Alkohole, ebenso wie für secundäre, ist der Werth von K bedeutend kleiner als für primäre; die maximale Zersetzungsgeschwindigkeit ist für den tertiären Alkohol bedeutend grösser als für den secundären. Der Mangel an Zersetzungsversuchen mit anderen tertiären Alkoholen erlaubt leider nicht zu entscheiden, ob auch für diese Alkohole die Grösse K constant ist.

Die beschriebenen Versuche über die katalytische Zersetzung der Alkohole aller drei Klassen unter hohem Druck in Gegenwart von Thonerde führen zu dem Schlusse, dass die Alkohole sich unter einander hauptsächlich durch die maximale Beschleunigung des Druckzuwachses unterscheiden. So z. B. schwankt bei 400° die Grösse $(\frac{dP}{dT})_{\max}$ von 0.4—0.8 kg/Min. und ist im Mittel gleich 0.6 kg/Min.

Für den secundären Alkohol ist $(\frac{dP}{dT})_{\max} = 2.4 \text{ kg/Min.}$, für den tertiären bei derselben Temperatur ist $(\frac{dP}{dT})_{\max} = 4.8 \text{ kg/Min.}$

Wenn wir also die maximale Zersetzungsgeschwindigkeit für primäre Alkohole als Einheit annehmen, ist dieselbe für den secundären Alkohol 4 Mal grösser und für den tertiären 8 Mal grösser, wie aus den angeführten Versuchen folgt. Ausserdem ist die Zeit zu beachten, während welcher die maximale Beschleunigung des Druckzuwachses bei den drei Klassen der Alkohole erreicht wird. Auch jetzt schon kann man constatiren, dass für primäre Alkohole diese Zeit im Mittel etwa 60 Min. beträgt, für secundäre 30 Min. und für tertiäre 20 Min.

Für primäre Alkohole ist das Product $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\max} \times T = K$ in gewissen Temperaturintervallen augenscheinlich constant und gleich etwa 400 kg/Min. Bei diesen Temperaturen beobachten wir hauptsächlich die Zersetzung der Alkohole in Aether und Aethylenkohlenwasserstoffe, d. h. es geht nur eine Reaction vor sich, unter Bildung zweier Moleküle aus einem Molekül Alkohol, nach der Gleichung:



Die Energiemenge, welche von der Thonerde als Katalysator zur Erreichung dieser Zersetzung proportional der Constante K transformirt wird, ist zwei Mal so klein als diejenige, welche zur Zersetzung des Alkohols in Wasserstoff und Aldehyd und dieses Letzteren in Kohlenoxyd und Methan erforderlich ist. Sie ist zwei Mal so klein, als bei der katalytischen Zersetzung der primären Alkohole in Gegenwart von Eisen, und diese Thatsache kann wahrscheinlich dadurch erklärt werden, dass dabei nur ein Zersetzungsprocess stattfindet.

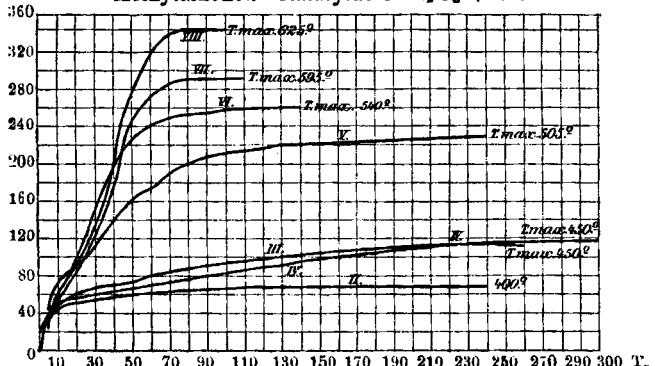
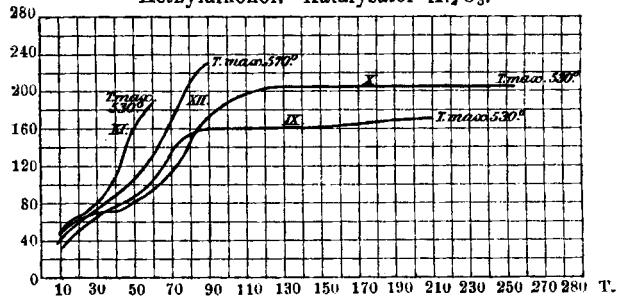
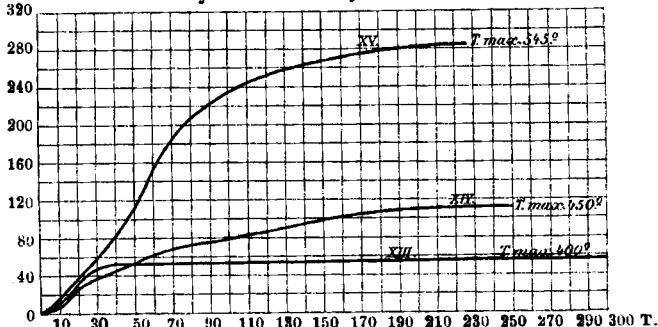
Bei secundären und tertiären Alkoholen ist die zur Zersetzung erforderliche Energiemenge bedeutend geringer, und die Constante K hat daher auch einen kleineren Werth.

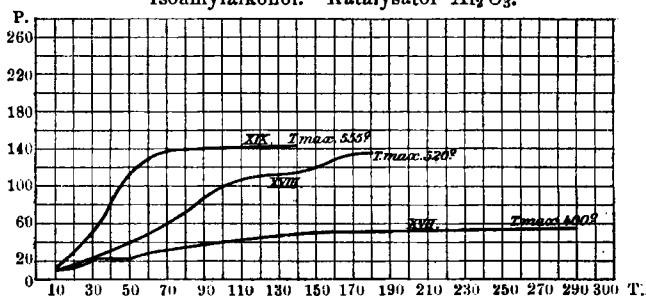
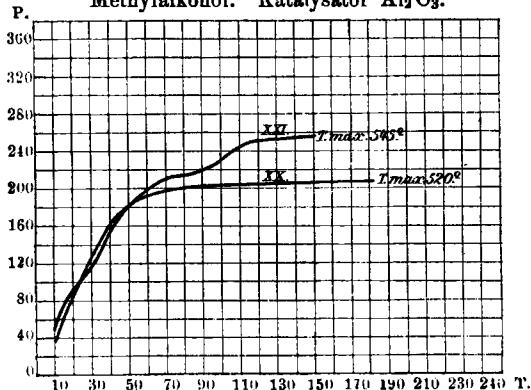
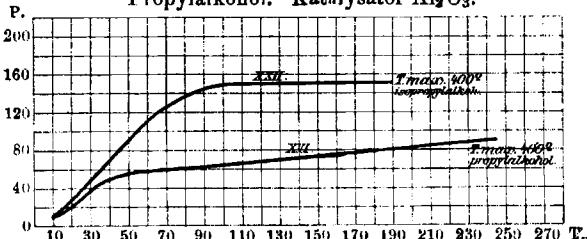
Für primäre Alkohole kann die Gleichung $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\max} \times T = K$ durch eine gleichseitige Hyperbel ausgedrückt werden, wenn man auf der Abscissenaxe die Zeiten und auf der Ordinatenaxe die Werthe von $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\max}$ abträgt. Die weitere Erörterung dieser Gleichung für verschiedene Katalysatoren und Alkohole muss aufgeschoben werden, bis mehr Versuchsmaterial gesammelt ist.

Schliesslich möchte ich noch hinzufügen, dass die Untersuchung chemischer Reactionen bei hohen Drucken und mit verschiedenen Katalysatoren uns die Auffindung solcher Versuchsbedingungen in Aussicht stellt, bei denen wir im Stande sein werden, die Dissociation vieler organischer Verbindungen stufenweise zu verfolgen und intermediäre Processe zu constatiren, welche sich bis jetzt unseren Beobachtungen entzogen.

Der annähernde Zusammenhang, den es bis jetzt gelungen ist, zwischen verschiedenen Factoren des chemischen Gleichgewichtes in den untersuchten Systemen festzustellen, muss als der erste Versuch angesehen werden, das augenblicklich zur Verfügung stehende Material zu systematisiren.

St. Petersburg, Chemisches Laboratorium der Artillerie-Akademie, 25. April 1904.
8. Mai

P. Aethylalkohol. Katalysator $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}$.P. Aethylalkohol. Katalysator Al_2O_3 .P. Aethyläther. Katalysator Al_2O_3 .

Isoamylalkohol. Katalysator Al_2O_3 .Methylalkohol. Katalysator Al_2O_3 .Propylalkohol. Katalysator Al_2O_3 .Amylalkohol *tert.* Katalysator Al_2O_3 .