

Präparaten hergestellten Oxime lag bei 273<sup>0</sup> bzw. 272<sup>0</sup>; der Misch-Schmp. aus beiden Oximen bei 272<sup>0</sup>.

3.480 mg Sbst.: 8.780 mg CO<sub>2</sub>, 1.980 mg H<sub>2</sub>O. — 4.675 mg Sbst.: 11.786 mg CO<sub>2</sub>, 2.750 mg H<sub>2</sub>O. — 32.600 mg Sbst.: 10.40 ccm  $\frac{1}{100}$ -n. Säure.

C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>N (313.156). Ber. C 68.97, H 6.11, Äquiv.-Gew. 313.156.  
Gef. „ 68.81, 68.75, „ 6.37, 6.58, „ 313.46.

0.1081 g Sbst., in der ber. Menge Salzsäure zu 10.0 ccm gelöst:  $\alpha_D = -1.18^0$  (l = 1 dcm, t = 18<sup>0</sup>);  $[\alpha]_D^{18} = -109.2^0$ .

Oxy-kodeinon nach Freund und Speyer: 0.1165 g Sbst., wie oben gelöst:  $\alpha_D = -1.28^0$ ;  $[\alpha]_D^{18} = -109.9^0$ .

#### 41. Stefan Goldschmidt, Paul Askenasy und Hermann Grimm: Über die Bildung von Säuren aus Aldehyden und Wasserdampf.

[Aus d. Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule, Karlsruhe.]

(Eingegangen am 23. Dezember 1933.)

Den Ausgangspunkt der vorliegenden Arbeit bildete die Beobachtung, daß bei der katalytischen Oxydation von Äthylalkohol über Silber<sup>1)</sup> oder Kupfer neben Acetaldehyd stets Essigsäure in geringer Menge auftritt, die auch durch einen großen Überschuß an Sauerstoff nicht zu steigern ist. Dieser Befund legte die Deutung nahe, daß sich die Säure nicht aus Aldehyd und Sauerstoff, sondern durch Umsatz von Aldehyd und Wasserdampf gebildet hatte:  $\text{I. } \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2$ . Bei Durchsicht der Literatur fanden wir einige qualitative Angaben, die sich im Sinne unserer Vermutungen deuten ließen. Nach T. Hara<sup>2)</sup> entstehen bei der Dehydrierung von Äthylalkohol über Kupferoxyd etwa 7 % Essigsäure, nach W. H. Lazier und H. Adkins<sup>3)</sup> tritt beim Überleiten von Alkohol und Wasserdampf über Zinkoxyd eine sauer reagierende Flüssigkeit auf. E. F. Armstrong und P. Hilditch<sup>4)</sup> haben aus Wasserdampf, Wasserstoff und Acetaldehyd über Kupfer bei 300<sup>0</sup> 1.9 % Essigsäure erhalten. Auch in der Patent-Literatur<sup>5)</sup> finden sich einige Angaben, welche in die gleiche Richtung weisen.

Die Frage, auf Grund welcher Reaktion die Säure aus dem Aldehyd sich bildet, hat nur zwei Autoren beschäftigt: Nach Lazier und Adkins<sup>3)</sup> soll aus dem Aldehyd zunächst Ketten entstehen, das durch Wasser in Essigsäure übergeht. Nach K. Roka<sup>6)</sup> soll aus Aldehyd und Wasser eine direkte Bildung von Säure stattfinden. Experimentelle Grundlagen für die geäußerten Anschauungen wurden nicht beigebracht.

Wenn die oben geäußerte Ansicht über die Entstehung der Essigsäure bei der Oxydation von Äthylalkohol richtig war, so mußte es möglich sein, eine Mischung von Aldehyd und Wasserdampf über geeigneten Kata-

<sup>1)</sup> C. 1928, II 289.

<sup>2)</sup> C. 1926, II 2567.

<sup>3)</sup> Journ. physical Chem. 30, 895 [1926].

<sup>4)</sup> Proceed. Roy. Soc. 97, 259 [1920].

<sup>5)</sup> Engl. Pat. 302759, 602820; Franz. Pat. 675076; Engl. Pat. 330350.

<sup>6)</sup> Engl. Pat. 302579.

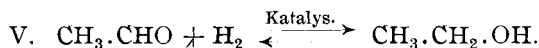
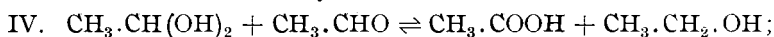
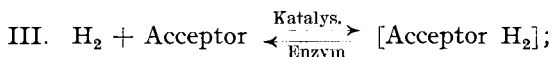
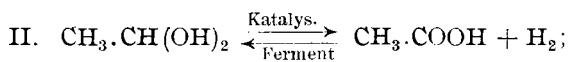
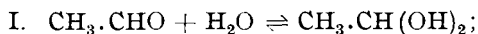
lysatoren unter Ausschluß von Sauerstoff in Essigsäure zu verwandeln. Die nachfolgende Übersicht zeigt, daß tatsächlich, je nach Art des Katalysators, ein mehr oder minder großer Umsatz in der erwarteten Richtung eintritt. Man sieht aber zugleich, daß sich offenbar leicht Nebenreaktionen abspielen, die wohl auf einer Zersetzung des Aldehyds ( $\text{CH}_3\cdot\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$ ) beruhen.

Katalysator	Temp. °C	Essigsäure	% Aldehyd unverändert	% Verlust
Silber-Asbest .....	300	0.3	—	—
Kupfer-Asbest .....	290	1.2	—	—
Manganchromat .....	314	2.6	69	29
Zinkchromat .....	300	8.2	27	64
CuO, wenig $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , gesintert .....	350	5.3	35	12

Nachdem anhand der Vorversuche eine Bildung von Säure aus Aldehyd und Wasserdampf nachgewiesen war, wurde in einer größeren Versuchs-Serie ermittelt, daß eine zusammengesinterte Mischung von Kupferoxyd und Chromoxyd (7:1) einen Katalysator darstellt, auf dem Nebenreaktionen bei richtiger Wahl der Versuchs-Bedingungen fast völlig unterbleiben, während der erwünschte Umsatz von Aldehyd und Wasserdampf befriedigend verläuft<sup>7)</sup>. Denn bei richtiger Führung der Reaktion sind Essigsäure, Wasserstoff und etwas Alkohol die einzigen Produkte des Umsatzes, neben unverändertem Aldehyd und Wasser.

Die Reaktion zwischen Aldehyd und Wasserdampf ist nicht spezifisch für den Acetaldehyd, sondern läßt sich auch mit anderen Aldehyden durchführen; so wurde aus Butyraldehyd und Benzaldehyd die Bildung der entsprechenden Säuren nachgewiesen.

Reaktions-Verlauf: Auf Grund der Arbeiten von H. Wieland und seiner Schule<sup>8)</sup> kann als feststehend betrachtet werden, daß in wäßrigem Medium über Katalysatoren und Fermenten Aldehyde durch Ineinandergreifen der durch die Gleichungen I—III ausgedrückten Reaktionen in Säure überzugehen vermögen, auch wenn Sauerstoff nicht an der Reaktion teilnimmt. Ferner kann nach Neuberg<sup>9)</sup> und seiner Schule eine Art Cannizzaroscher Dismutations-Reaktion (IV) zu Säure und Alkohol führen; eine



<sup>7)</sup> vergl. auch Dtsch. Reichs-Pat. 565476.

<sup>8)</sup> vergl. insbes. H. Wieland u. A. Bertho, A. **467**, 95 [1928]; A. Bertho, A. **474**, 1 [1928], die sauerstoff-lose Überführung von Formaldehyd in  $\text{CO}_2$  hat zuerst G. Bredig, Ztschr. physikal. Chem. **70**, 34 [1910], durchgeführt.

<sup>9)</sup> Biochem. Ztschr. **166**, 454 [1925]; Naturwiss. **13**, 993 [1925], **14**, 758 [1926].

Reaktion, deren Bedeutung bei der biologischen Oxydation wegen ihres langsamen Ablaufs stark zurücktritt<sup>10)</sup>. Man darf wohl folgern, daß für den Ablauf der Säure-Bildung in der Gasphase prinzipiell einer dieser beiden Wege maßgebend ist. Ein Unterschied besteht nur insofern, als unter biologischen Bedingungen freier Wasserstoff (Gl. II) nicht auftreten kann, während in der Gasphase Wasserstoff eines der Reaktionsprodukte darstellt. Leider läßt sich nicht entscheiden, welcher der beiden möglichen Wege (I und II oder IV) für die Säure-Bildung in der Gasphase bestimmend ist; denn unter den Bedingungen des Umsatzes kann entweder der nach IV entstandene Alkohol nach Gleichung V Aldehyd (von links nach rechts) oder der nach II entstandene Wasserstoff mit Aldehyd Alkohol (V von rechts nach links) bis zur Bildung des Gleichgewichts liefern<sup>11)</sup>. Es kann also der in geringen Mengen nachgewiesene Alkohol entweder dem Hydrierungs- oder Dehydrierungs-Gleichgewicht (V) entstammen.

Auf jeden Fall aber erscheint begründet, daß die Bildung der Säure als Dehydrierungs-Reaktion des Aldehyd-Hydrats zu deuten ist, wenn auch bei den hohen Temperaturen der Reaktion nachweisbare Mengen des Hydrats kaum vorhanden sein können<sup>12)</sup>. Für diesen Ablauf spricht vor allem die schon weiter oben erwähnte Feststellung, daß sich zwar Alkohol durch Sauerstoff (z. B. über Silber) in Aldehyd (Dehydrierung mit Sauerstoff als Acceptor) überführen läßt, daß aber Aldehyd unter analogen Bedingungen nur bei gleichzeitiger Gegenwart von Wasser Säure zu liefern vermag.

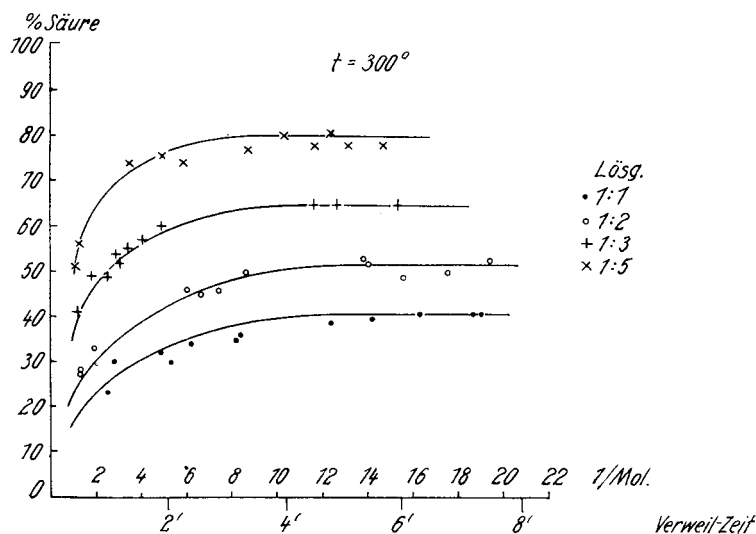


Fig. 1.

<sup>10)</sup> Bertho, l. c.

<sup>11)</sup> Das Gleichgewicht liegt auf der Seite der Aldehyd-Bildung, vergl. z. B. E. K. Rideal, *Proceed. Roy. Soc. (A)* **99**, 153 [1921].

<sup>12)</sup> Entscheidend ist nicht die Konzentration des Aldehyd-Hydrats in der Gasphase, sondern auf dem Katalysator, die unbekannt ist.

Gleichgewichts-Bedingungen: Das Ziel der messenden Versuche bestand darin, die Gleichgewichts-Bedingungen der Säure-Bildung bei verschiedenen Temperaturen und verschiedenen Mischungs-Verhältnissen von Acetaldehyd und Wasser festzulegen. Man erreichte dies, indem man die Verweilzeiten auf dem Katalysator so lange steigerte, bis keine Erhöhung des Umsatzes mehr eintrat (Fig. 1, wagerechter Teil der Kurven). Die Ergebnisse sind folgende: Entsprechend den Folgerungen aus dem Massenwirkungs-Gesetz nimmt mit steigendem Mischungsverhältnis Wasser: Aldehyd die im Gleichgewicht gebildete Essigsäure zu. Ebenso steigt mit Erhöhung der Reaktions-Temperatur die Essigsäure-Ausbeute. Aus dem geringen Umfang dieser Steigerung folgt, daß die Säure-Bildung aus Acetaldehyd und Wasser eine schwach endotherme Reaktion ist. Diese qualitativen Feststellungen lassen sich anhand der Berechnung von Massenwirkungs-Konstanten und deren Temperatur-Abhängigkeit (Berechnung der Wärme-Tönung  $U$  nach der van't Hoff'schen Reaktions-Isochore) erhärten. Die Konstanten ergeben sich aus den Gleichungen VI–VIII auf Grund der Ermittlung der analytisch erfaßbaren Reaktionsprodukte; diese Gleichungen sind, wie sich leicht ableiten läßt, unabhängig davon gültig, welcher der oben entwickelten theoretischen Vorstellungen man sich anschließt.

$$\text{VI. } \frac{[p_{\text{Aldehyd}}]^2 \times p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{Essigsäure}} \times p_{\text{Alkohol}}} = K_1 \quad \text{VII. } \frac{p_{\text{Aldehyd}} \times p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{Essigsäure}} \times p_{\text{H}_2}} = K_3$$

$$\text{VIII.} = \text{VII} : \text{VI. } \frac{p_{\text{Alkohol}}}{p_{\text{Aldehyd}} \times p_{\text{H}_2}} = K_2 = \frac{K_3}{K_1}$$

Von den unter Gleichgewichts-Bedingungen vorhandenen Reaktionsprodukten sind Wasserstoff<sup>13)</sup> und Wasser nur schwer exakt zu ermitteln. Dagegen läßt sich die Menge des gebildeten Wasserstoffs berechnen, wenn man annimmt, daß sie der gebildeten Essigsäure, vermindert um den gefundenen Alkohol, äquimolekular ist (entspr. Gl. II und V). Analog ergibt sich die Menge unverbrauchten Wassers, wenn man von der Menge des verwendeten Wassers den zur Essigsäure-Bildung verbrauchten Teil abzieht.  $K_1$  und  $K_3$  erhält man dann, je nachdem man den errechneten Wert für Wasserstoff oder den gefundenen für Alkohol einsetzt.

#### Gleichgewichtskonstanten.

Temp. °C	$K_1$	$K_3$	$K_2$	$K_2$ (Rideal) <sup>14)</sup>	$U$ kcal/mol
Mischungs-Verhältn. $\text{CH}_3\text{CHO}:\text{H}_2\text{O} = 1:3$					
280	0.81	1.38	1.7	1.0	—8.6
300	0.66	1.05	1.6	0.33	—15.1
320	1.06	0.67	0.63	0.14	

<sup>13)</sup> Ein besonderer Versuch, unter unseren Arbeits-Bedingungen den Wasserstoff selbst zu bestimmen, zeigte gute Übereinstimmung zwischen Berechnung und Versuch:

Aldehyd:Wasser	ccm Wasserstoff	
	Gef.	Ber.
1:10	155	156
1:3	140	144

<sup>14)</sup> Extrapoliert; vergl. S. 206 Zeile 12 v. o.

Mischungs-Verhältn. $\text{CH}_3\text{CHO}:\text{H}_2\text{O} = 1:5$					
Temp. °C	$K_1$	$K_3$	$K_2$	$K_2$ (Rideal) <sup>15)</sup>	U kcal/mol
280	0.45	1.22	2.7	1.0	—7.3
300	0.97	0.97	1.0	0.33	—8.3
320	1.77	0.76	0.43	0.14	

Die erhaltenen Zahlen sind wegen der nicht unerheblichen Fehlerquellen nicht allzu genau; immerhin lassen sie sich durch einige Vergleiche überprüfen. Das Gleichgewicht der Alkohol-Dehydrierung ist von Rideal<sup>15)</sup> bis zu 275° studiert worden. Vergleicht man die aus den Messungen von Rideal für höhere Temperaturen extrapolierten Werte (Tabelle, Spalte 5) mit den hier ermittelten ( $K_3:K_1 = K_2$ , Spalte 4), so ergibt sich befriedigende Übereinstimmung, wenn man berücksichtigt, daß die verglichenen Werte extrapoliert, bzw. nur indirekt ermittelt sind. Auch der gefundene Wert für die Wärme-Tönung der Säure-Bildung (U) läßt sich überprüfen, indem man ihn in bekannter Weise aus den Bildungs-Wärmen der zerfallenden und entstehenden Stoffe berechnet. Man erhält, je nachdem man die Zahlen von Berthelot<sup>16)</sup> oder Thompson<sup>17)</sup> benützt, —9 oder 0 kcal/mol; die Übereinstimmung zwischen Versuch und Rechnung ist also ausreichend.

Wir haben schließlich, um zu prüfen, ob es sich wirklich um Gleichgewichte beim Ablauf der untersuchten Reaktion handelt, auch Essigsäure und Wasserstoff über dem gleichen Katalysator umzusetzen versucht. Dies ist, wie folgende Zahlen zeigen, der Fall. Wenn es uns dabei infolge des Auftretens von Nebenreaktionen auch nicht gelungen ist, das Gleichgewicht von der umgekehrten Seite zu erreichen, so haben die Versuche doch den eindeutigen Beweis für die Hydrierung der Essigsäure unter Bildung von Aldehyd und Alkohol (Gegenreaktion) erbracht.

Hydrierung von Essigsäure.			
Mischungs-Verhältn. Essigsäure:H <sub>2</sub> O	% Essigsäure unverändert	% Aldehyd	% Alkohol
Eisessig	49	14.5	12
1:1	64	6.9	3.2
1:10	86	6.1	4.2

## Beschreibung der Versuche.

### Analytisches.

1. Essigsäure: Diese wurde mit  $n/_{10}$ -NaOH und Phenol-phthalein als Indicator bestimmt. — 2. Acetaldehyd: Die Lösung wurde mit einem Überschuß an  $n/_{1}$ -Hydroxylamin-Chlorhydrat-Lösung versetzt. Die durch Oxim-Bildung abgespaltene Menge Salzsäure wurde nach 15 Min. durch  $n/_{10}$ -NaOH titriert (Indicator *p*-Benzol-sulfonsäure-Benzyl-anilin-Kalium). Wenn die Konzentration der Essigsäure die des vorhandenen Aldehyds nicht wesentlich übersteigt, wird die Schärfe des Umschlags nicht gestört. Teilweise wurde auch der Aldehyd nach M. Ripper<sup>18)</sup> durch Umsatz mit Sulfid

<sup>15)</sup> Proceed. Roy. Soc. (A) **99**, 153 [1921].

<sup>16)</sup> Landolt-Börnstein, 3. Aufl., Tab. 148.

<sup>17)</sup> Thermochem. Untersuchungen, Stuttgart 1906.

<sup>18)</sup> Monatsh. Chem. **21**, 1079 [1900].

und Rücktitration des unverbrauchten Sulfits durch Jod bestimmt. Beide Methoden gaben bei den Reaktions-Lösungen übereinstimmende Resultate. — 3. Äthylalkohol: Der Alkohol wurde nach W. M. Fischer und A. Schmidt<sup>19)</sup> durch Überführung in Äthylnitrit und Umsatz desselben mit Jodwasserstoff ermittelt. Die Methode liefert befriedigende Resultate, wenn man sich durch Blindversuch jeweils von der vollkommenen Abwesenheit von Sauerstoff überzeugt. — 4. Reaktionsgase: Die Gasanalyse wurde in bekannter Weise in einem Orsat-Apparat durchgeführt. Geprüft wurde jeweils auf Wasserstoff<sup>20)</sup>, Methan, Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

#### Vorversuche.

Apparatur: Zwei Büretten mit Vorrichtung für konstante Auslaufs-Geschwindigkeit<sup>21)</sup> enthielten reinen Acetaldehyd und destilliertes, ausgekochtes Wasser. Die Acetaldehyd-Bürette wurde durch Wasser-Kühlung auf 15–18° gehalten. Wasser und Acetaldehyd gelangten im gewünschten Mischungs-Verhältnis in ein auf 160° geheiztes U-Rohr, wo sie verdampften. Die heißen Gase kamen dann in einem elektrisch geheizten Rohr von 2.7 cm Querschnitt aus schwer schmelzbarem Glas bei gewünschter Temperatur und auf dem gewählten Katalysator zur Umsetzung. Die Bestimmung der Temperatur erfolgte durch ein Thermo-element, das sich in einer Glasschutzhülle im Reaktionsraum befand. Die Reaktionsgase wurden in einer Spiralwaschflasche bei 0° kondensiert; die einzelnen Reaktionsprodukte wurden wie oben angegeben ermittelt.

#### Katalysatoren.

Die nachfolgende Tabelle enthält einen Auszug aus den Versuchs-Ergebnissen mit einer großen Anzahl von Katalysatoren<sup>22)</sup>:

Katalysator	Schicht- Länge	Temp.	ccm/h Aldehyd	ccm/h Wasser	Mol- verhältn. Ald.:H <sub>2</sub> O	Essig- säure %Umsatz	Material- aus- beute
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> aus Hydrat . . . . .	30	300	2.6	8.0	1:9.5	0.1	—
Ag, auf Asbest gefällt . . . . .	35	290	3.25	6.8	1:6.5	0.3	—
Cu + 1% Ag, auf Asbest <sup>23)</sup> . . . . .	10	340	6.5	7.0	1:3.3	0.5	—
Mn-Chromat, gefällt . . . . .	15	314	2.1	6.5	1:9.5	2.6	—
Zn-Chromat, gefällt . . . . .	15	300	2.9	19.7	1:21	8.2	gering
Cu, auf Asbest gefällt . . . . .	35	300	2.2	9.0	1:12.5	12	<sup>24)</sup>
Mischung CuO, ZnO, MgO, gesintert . . . . .	10	235	1.65	9.7	1:16.5	25	43.5
CuO, wenig Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , gesintert . . . . .	15	320	1.8	9.8	1:10.3	33	—
CuO, wenig Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CeO <sub>2</sub> , ge- sintert <sup>25)</sup> . . . . .	15	314	1.75	7.8	1:14	48	88
Cu-Chromat <sup>26)</sup> , gefällt . . . . .	12	314	1.9	5.1	1:8.2	55	71
CuO, wenig Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , gesintert . . . . .	15	350	1.6	6.5	1:12.5	53	88

<sup>19)</sup> B. 57, 693 [1924].

<sup>20)</sup> Der Wasserstoff wurde nach Jäger bestimmt; nur war das Kupferoxyd mit 1% Palladium imprägniert (Behandlung von CuO mit einer Lösung von PdCl<sub>2</sub>). Zur totalen Verbrennung genügte dann 2-maliges Überleiten.

<sup>21)</sup> s. z. B. Orthner, Reichel, Organisches Praktikum S. 229, Leipzig 1929.

<sup>22)</sup> Darstellung der einzelnen Katalysatoren und weitere Einzelheiten s. H. Grimm, Diplomarbeit, Karlsruhe 1930; Dissertat., Karlsruhe 1932. <sup>23)</sup> Franz. Pat. 650771.

<sup>24)</sup> Wirksamkeit rasch abnehmend.

<sup>25)</sup> Amer. Pat. 1746783.

<sup>26)</sup> Wenn mehr als 1% CeO<sub>2</sub> zugesetzt wird, erfolgt Bildung von CO.

Als ein sehr günstiger Katalysator erwies sich schließlich nach sehr vielen Versuchen eine Mischung von 79 % Kupferoxyd und 21 % Chromoxyd, die bei hoher Temperatur zusammengesintert war. Die Wirksamkeit eines derartigen Katalysators bleibt, nachdem er bei etwa 300° der Reduktion durch Wasserstoff oder Aldehyd + H<sub>2</sub>O oder Alkohol unterworfen worden ist, konstant, wenn er nicht höher als 360° erhitzt wird. Bei den folgenden Versuchen wurde stets der als günstig erkannte Katalysator verwendet, wenn dies nicht besonders vermerkt ist.

#### Verwendung anderer Aldehyde.

Die Dämpfe von Butyraldehyd bzw. Benzaldehyd wurden, wie vorstehend beschrieben, über den Katalysator geleitet. Es trat auch hier eine reichliche Säure-Bildung ein.

Schichtlänge des Katalysators 15 cm.

	Temp.	Sbst. g/h	Wasser g/h	Säure % gebildet
Butyraldehyd .....	314	4.2	4.2	48
Benzaldehyd .....	314	4.6	4.2	13

#### Verwendung von Alkoholen.

Gemische der Dämpfe von Alkoholen und Wasser wurden wie vorher über den Katalysator geschickt. Als Reaktionsprodukte traten, neben Wasserstoff, nur der zum Alkohol gehörige Aldehyd und die entsprechende Säure auf.

Schichtlänge des Katalysators 15 cm

Alkohol	Temp.	Sbst. g/h	Wasser g/h	Gebildet	
				Aldehyd %	Säure %
Äthylalkohol .....	315	0.5	1.7	45	21
n-Propylalkohol ...	343	4.0	4.2	57	29
Allylalkohol .....	300	1.6	1.5	46	34

#### Messende Versuche mit Acetaldehyd.

Apparatur (s. Abbild. 2): Bei den messenden Versuchen gelangten Mischungen aus Wasserdampf und Acetaldehyd zur Verwendung, da die Herstellung einer stets gleichbleibenden Mischung mit Hilfe von 2 Büretten im Reaktionsrohr Schwierigkeiten verursachte. Die Apparatur selbst bestand aus einer Bürette für konstante Ausfluß-Geschwindigkeit (A), die zur Kühllhaltung des Aldehyd-Wasser-Gemisches mit einem Kühlmantel versehen war, aus einem Thermostaten, der das Katalysator-Gefäß (B) enthielt, aus einem eis-gekühlten Kondensations-Gefäß (C) und einem Gas auffang-Gefäß (D). Der Thermostat enthielt eine Mischung von 10 Tln. Kaliumnitrat und 8.5 Tln. Natriumnitrit (Schmp. 135°). Durch Thermo-regulator und intensive Vertikal-rührung (E) ließ sich die Temperatur bis auf  $\pm 0.5^\circ$  konstant halten. Die Beheizung erfolgte elektrisch. Das Katalysator-Gefäß bestand aus einem mehrfach möglichst eng gewundenen Jenaer Glasrohr<sup>27)</sup> von etwa 2.5 cm lichter Weite; sein Inhalt betrug 800 ccm.

<sup>27)</sup> Thüringer Glas ist unbrauchbar, da störende Kondensations-Reaktionen stattfinden.

Die erste Windung des Reaktions-Gefäßes enthielt zur raschen und gleichmäßigen Verdampfung der Aldehyd-Wasser-Mischung einen Schlauch aus Kupfer-Drahtnetz, der so angeordnet war, daß er die Windungen des Ge-

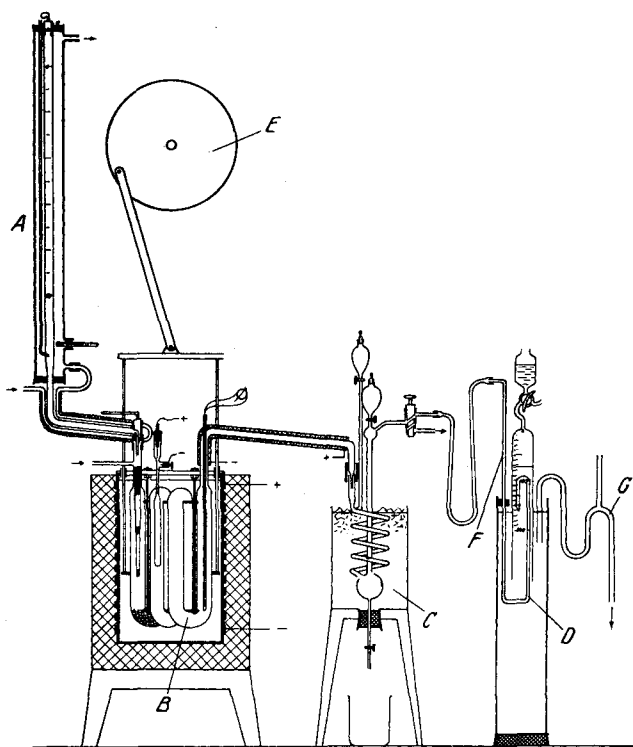


Fig. 2. Versuchs-Apparatur.

fäßes nicht berührte, sowie auf ihrem Boden kleine, aus Kupfer-Drahtnetz bestehende Raschig-Ringe. Die weiteren vier Windungen des Reaktions-Gefäßes waren mit 500 ccm Katalysator<sup>28)</sup> gefüllt, dessen Korngröße 1.0—2.8 mm betrug.

Die Reaktions-Gemische wurden aus reinem, doppelt destilliertem Acetaldehyd und ausgekochtem Wasser hergestellt (Molverhältnis Aldehyd : Wasser = 1:1, 1:2, 1:3, 1:5, 1:7, 1:10, das jeweils durch Titration und pyknometrisch bestimmt wurde). Zur Ausführung eines Versuches wurde das gewünschte Gemisch aus der Bürette in das auf der verlangten Temperatur gehaltene Reaktions-Gefäß eintropfen gelassen, wo das entstehende Gasgemisch zunächst 2 leere Windungen passierte, um es auf die verlangte Temperatur zu bringen. Der Versuch blieb zunächst einige Stunden im Gange, bis man annehmen konnte, daß reproduzierbare Bedingungen erreicht waren. Erst dann wurde das in bestimmten Zeiten gebildete Kondensat aus der Vorlage (C) entfernt; diese wurde jedesmal mittels der beiden

<sup>28)</sup> Der wahre, vom Katalysator eingenommene Raum betrug nur 300 ccm, wie durch Auffüllen mit Wasser festgestellt wurde.



Tropftrichter noch mit je 10 ccm Wasser nachgespült. Kondensat und Waschflüssigkeit wurden in einem Meßkölbchen vereinigt; dann wurde mit Wasser zur Marke aufgefüllt. Zur Titration der Essigsäure, des Acetaldehyds und bei einigen Versuchen auch des Äthylalkohols wurde dem Meßkölbchen je  $\frac{1}{10}$  der Flüssigkeit entnommen.

Die folgenden Tabellen enthalten die Versuche mit Mischungen von Acetaldehyd und Wasser. Zur besseren Übersichtlichkeit sind die in einem Versuch umgesetzten Mengen jeweils auf 1 Stde. Versuchsdauer umgerechnet worden. Die Versuche selbst sind nach steigender Verweilzeit der Mischung angeordnet. Die größten Verweilzeiten entsprechen ungefähr einem Durchsatz von 1 ccm/Stde. Da der Ablesefehler der Bürette etwa 0.02 ccm betrug, ist hierdurch ein maximaler Fehler von etwa 4 % bei der unteren Durchsatz-Grenze bedingt.

Für die gleichzeitige Entnahme von flüssigem Kondensat und gasförmigen Reaktionsprodukten hat sich die Gas auffangvorrichtung (D) bewährt; das bewegliche umgebogene Rohr (F) gestattet, im Verein mit dem Überlauf-Heber (G), die Gasentnahme ohne Druck-Schwankungen in der Apparatur.

Umsetzung von Acetaldehyd-Wasser-Gemischen über Kupferoxyd-Chromoxyd.

I. Molverhältnis 1:1 (1 ccm Gemisch entspr. 0.0303 Mol)

Gemisch ccm je Stde.	Mol je Stde.	l/Mol	% Essig- säure	% Acetaldehyd unverändert	% Äthyl- alkohol
t = 280° 16.24	0.493	2.15	22	—	—
11.46	0.348	2.88	25	—	—
10.67	0.326	3.07	25	—	—
7.20	0.218	4.60	31	—	—
3.73	0.113	8.85	35	40	—
2.88	0.087	11.40	37	37	—
2.33	0.071	14.10	38	32	—
1.99	0.060	16.70	39	31	10
			MW 38	32	
t = 300° 12.90	0.392	2.54	23	—	—
6.80	0.206	4.85	32	—	—
4.20	0.122	8.20	35	—	—
2.33	0.071	14.15	40	31	—
2.03	0.061	16.30	41	29	7.6
1.77	0.054	18.70	41	31	—
1.74	0.054	19.00	41	29	6.4
			MW 41	30	7.0
t = 320° 19.70	0.600	1.66	24	—	—
6.96	0.211	4.73	32	—	—
5.54	0.168	5.95	35	—	—
3.34	0.101	9.88	35	35	—
2.40	0.073	13.70	37	30	3.0
2.10	0.063	15.70	36	28	4.5
2.08	0.063	15.85	37	29	—
			MW 36	29	3.7

## II. Molverhältnis Aldehyd:Wasser = 1:2

Gemisch ccm je Stde.	Mol je Stde.	l/Mol	% Essig- säure	% Acetaldehyd unverändert	% Äthyl- alkohol
t = 280° 26.88	0.980	1.02	28	—	—
13.68	0.500	2.00	34	—	—
5.02	0.184	5.43	40	—	—
2.43	0.089	11.20	46	24	—
1.80	0.066	15.10	45	27	7.7
1.76	0.064	15.50	45	30	—
1.70	0.062	16.10	47	25	11.4
			MW 46	25	9.0
t = 300° 3.70	0.135	7.40	46	—	—
1.97	0.072	13.85	53	24	—
1.95	0.071	14.00	52	24	5.0
1.56	0.057	17.50	50	—	—
1.41	0.052	19.35	53	20	—
			MW 52	23	5.0
t = 320° 6.06	0.222	4.50	40	—	—
3.88	0.142	7.00	45	34	—
3.21	0.117	8.50	42	31	3.5
1.90	0.069	14.40	46	26	—
1.85	0.068	14.70	46	26	3.8
1.60	0.059	17.00	48	22	3.1
1.50	0.055	18.20	45	25	—
			MW 46	25	3.5

## III. Molverhältnis Aldehyd:Wasser = 1:3

t = 270° 5.18	0.225	4.95	48	34	—	
4.94	0.193	5.18	51	34	—	
4.06	0.159	6.27	52	34	10	
3.99	0.156	6.40	53	30	—	
2.15	0.084	11.85	58	27	—	
1.62	0.064	15.75	62	21	—	
t = 280° 17.36	0.680	1.47	33	51	7.3	
4.74	0.185	5.40	46	39	10.7	
2.21	0.087	11.50	58	27	—	K
1.91	0.075	13.30	62	27	—	29)
1.63	0.064	15.60	65	23	5.5	1.38
1.20	0.047	21.20	65	23	—	1.38
			MW 65	23	5.5	1.38
t = 300° 21.36	0.835	1.19	41	49	—	
8.48	0.330	3.00	52	33	1.1	
7.56	0.296	3.37	55	32	—	
6.44	0.250	4.00	57	29	—	K
5.38	0.211	4.45	60	28	—	
2.20	0.068	11.60	65	19	—	1.11
2.02	0.079	12.60	65	17	3.0	0.99
1.67	0.066	15.30	65	18	—	1.05
			MW 65	18	3.0	1.05

29) K entspricht hier und im folgenden K<sub>3</sub> von Gleichung VII. S. 205.

Gemisch ccm je Stde.	Mol je Stde.	1. Mol	% Essig- säure	% Acetaldehyd unverändert	% Äthyl- alkohol	
t = 320° 16.94	0.625	1.51	48	36	—	
11.54	0.453	2.21	57	—	—	
6.32	0.248	4.02	68	23	—	
5.76	0.227	4.40	66	—	—	
2.92	0.114	8.75	69	14	—	0.67
2.60	0.102	9.80	69	14	1.0	0.67
			MW 69	14	1.0	0.67

## IV. Molverhältnis Aldehyd:Wasser = 1:5

t = 270° 13.34	0.590	1.70	46	39	—	
8.72	0.390	2.56	54	35	—	
5.92	0.262	3.82	60	22	—	
4.18	0.185	5.40	68	25	—	
3.84	0.169	5.90	68	20	—	
2.09	0.092	10.90	73	16	—	
1.60	0.071	14.20	74	14	—	
			MW 73.5	15		
t = 280° 5.68	0.250	4.00	65	26	—	K
3.49	0.154	6.50	70	20	—	
2.13	0.094	10.05	75	16	—	1.28
1.49	0.066	15.20	72	16	4.6	1.41
1.47	0.065	15.40	74	15	4.5	1.23
1.40	0.062	16.10	72	16	—	
0.90	0.040	25.00	74	14	—	1.15
			MW 74	14	4.5	1.22
t = 300° 16.98	0.750	1.34	56	41	2.3	K
6.42	0.284	3.52	74	20	—	
2.60	0.115	8.70	77	13	—	0.95
2.20	0.097	10.30	80	13	—	
1.92	0.085	11.70	78	15	—	1.06
1.72	0.076	13.10	78	13	1.8	0.93
1.53	0.067	14.70	78	13	—	0.93
			MW 78	13	1.8	0.97
t = 320° 17.52	0.775	1.29	64	—	—	
6.00	0.265	3.76	76	—	—	K
4.75	0.205	4.90	77	—	—	
3.80	0.168	5.95	82	13	0.7	0.82
1.96	0.086	11.60	82	11	—	0.69
			MW 82	12	0.7	0.76

## V. Molverhältnis Aldehyd:Wasser = 1:7

t = 280° 1.47	0.070	14.20	75	10.2	—	
1.04	0.049	20.10	74	8.5	2.2	
			MW 74.5	9.3	2.2	
t = 300° 4.00	0.191	5.23	71	—	—	
1.04	0.049	20.10	79	14.3	—	
t = 320° 6.04	0.289	3.46	71	19.5	3.7	
2.76	0.127	7.85	76	13.3	2.1	
1.41	0.067	14.80	65	10.5	—	

## VI. Molverhältnis Aldehyd:Wasser = 1:10

Gemisch ccm je Stde.	Mol je Stde.	l/Mol	% Essig- säure	% Acetaldehyd unverändert	% Äthyl- alkohol
t = 250°	7.68	0.361	3.23	69	—
	2.25	0.106	9.43	84	—
	1.12	0.060	16.80	94	—
	1.10	0.052	19.20	95	—
t = 280°	1.92	0.093	10.80	81	13.4
	1.19	0.085	17.30	83	9.8
t = 300°	2.57	0.124	8.00	81	13.6
	2.38	0.115	8.70	79	10.8
	1.75	0.085	11.80	75	7.1
t = 320°	8.58	0.416	2.40	77	10.7
	1.29	0.062	16.00	61	7.1

## Hydrierung von Essigsäure.

Durch dieselbe Apparatur, wie sie zur Umsetzung des Acetaldehyds benützt wurde, schickte man reine Essigsäure oder Mischungen derselben mit Wasser (1:1, 1:10) unter gleichzeitigem Durchleiten von reinem, trockenem Wasserstoff. Die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte erfolgte wie oben beschrieben.

## I. Essigsäure (100 %) und Wasserstoff (t = 320°)

Essig- säure g/Stde.	H <sub>2</sub> ccm (0°, 760 mm) je Stde.	Mol Gemisch je Stde.	% Essig- säure unverändert	% Acetal- dehyd gef.	% Äthyl- alkohol gef.
1.52	1722	0.1023	45	17.5	—
1.42	1700	0.1005	49	14.5	12.0
1.97	1488	0.0993	51	15.0	4.8
1.94	1495	0.0975	56	15.0	—
1.96	1424	0.0961	56	13.5	7.1

## II. Essigsäure-Wasser (1:1) und Wasserstoff (t = 320°)

2.13	1766	0.1496	72	8.5	—
2.21	1678	0.1484	64	6.9	3.2
1.73	1292	0.1153	47	6.7	—

## III. Essigsäure-Wasser (1:10) und Wasserstoff (t = 300°)

0.415	696	0.1072	86	6.1	4.2
0.397	215	0.0842	90.5	6.2	2.5

## Bestimmung des bei der Reaktion gebildeten Wasserstoffs.

Nach der summarischen Gleichung, die über den Mechanismus nichts aussagt, entspricht jedem gebildeten Säure-Molekül 1 Mol. Wasserstoff. Da jedoch ein Teil des Wasserstoffs zur Alkohol-Bildung verbraucht wird (S. 204), ist dieser mit in Rechnung zu setzen<sup>30)</sup>.

Mischungs- Verhältn. Aldehyd:Wasser (in Mol)	Durch- satz ccm	Zeit in Min.	Essig- säure, entspr. ccm n/10-NaOH	Alkohol, entspr. ccm n/10-Thio- sulfat	H <sub>2</sub> gef.	H <sub>2</sub> ber.
1:10	2.20	30	7.13	0.17	155	156
1:3	1.96	15	7.52	1.09	140	144

<sup>30)</sup> Über Entnahme der Reaktionsgase s. S. 210.