

### 340. Heinrich Wieland: Studien über den Mechanismus der Oxydationsvorgänge.

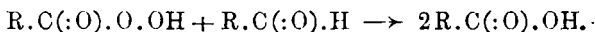
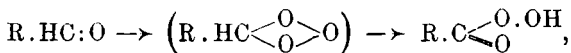
[Aus dem Chem. Laboratorium der Akad. der Wissenschaften zu München.]  
(Eingegangen am 9. August 1912.)

#### 1. Zur Oxydation der Aldehyde.

In einer vor kurzem veröffentlichten Abhandlung<sup>1)</sup> habe ich bewiesen, daß die durch fein verteilte Platinmetalle katalytisch beschleunigte Oxydation der primären Alkohole zu Aldehyden ihrem Wesen nach ein Dehydrierungs-Vorgang ist. Der Wasserstoff der Alkoholgruppe wird durch Palladiumschwarz aktiviert und in dieser aktivierten Form — die nach und nach die Spaltung in Aldehyd und (Palladium-)Wasserstoff erfährt — auf dem Substrat des Katalysators durch den hinzutretenden Sauerstoff der Luft verbrannt. Eine Aktivierung des Sauerstoffs anzunehmen, ist hierbei entbehrlich, da die Wegnahme des Wasserstoffs, wie gezeigt wurde, auch durch Chinon oder nach neueren Beobachtungen auch durch Methylenblau oder andere chinoide Farbstoffe geleistet werden kann.

Während die Oxydation des Alkohols zu Aldehyd, sei es durch die Wirkung eines Oxydationsmittels, sei es durch molekularen Sauerstoff (katalytisch) in einer Verbrennung von Wasserstoff ihre Ursache hat, wird die Fortsetzung dieser Reaktion, der Übergang von Aldehyd in Säure,  $R.HC:O \rightarrow \begin{matrix} R.C:O \\ \text{OH} \end{matrix}$  allgemein als ein Prozeß betrachtet,

bei dem Sauerstoff in das Molekül eingeführt wird. Diese Auffassung ist für die Form der Autoxydation ohne Zweifel richtig. Hier kommt die Reaktion dadurch zustande, daß in der ersten Phase die beiden reaktionsfähigen ungesättigten Gruppen  $C:O$  und  $O:O$  sich zusammenlagern und über eine Persäure, die ein zweites Molekül Aldehyd oxydieren kann, die Oxydation zur Säure vermitteln<sup>2)</sup>:

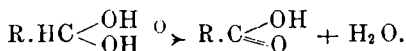


Hingegen scheinen die übrigen Arten der Oxydation von Aldehyd zu Säure nicht auf dem Wege der Sauerstoff-Einfuhr zu verlaufen.

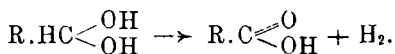
<sup>1)</sup> B. 45, 488 [1912].

<sup>2)</sup> Über den exakten Nachweis des Reaktionsverlaufs beim Benzaldehyd vergl. v. Baeyer und Villiger, B. 33, 1581 [1900]; s. auch Engler und Weißberg, Kritische Studien über die Autoxydation. Braunschweig 1904, S. 87 u. f.

Nach den hier mitzuteilenden Beobachtungen handelt es sich vielmehr auch hierbei um eine Dehydrierung des Aldehyd-Hydrats, also um einen der Alkohol-Oxydation ganz analogen Vorgang:



Die ersten Anzeichen für einen derartigen Reaktionsverlauf wurden mit Hilfe des Palladiumschwarzes gefunden, von dem ja schon seit Döbereiner bekannt ist, daß es die Oxydation von Äthylalkohol über Acetaldehyd zu Essigsäure katalytisch beschleunigt. Wenn man feuchten Aldehyd bei Ausschluß von Luft mit Palladiumschwarz schüttelt, so erhält man Säure und Wasserstoff, letzteren im Palladium gebunden:



Läßt man jetzt Luft Zutreten, so wird der Wasserstoff verbrannt, und die Dehydrierung des Aldehydhydrats kann weiter gehen. Die Rolle des Luftsauerstoffs können hier auch Benzochinon, Methylenblau oder andere chinoide Verbindungen übernehmen. Diese Versuche zeigen deutlich, daß die durch Palladiumschwarz katalytisch beschleunigte Oxydation von Aldehyd zu Säure auf dem Wege der Dehydrierung vor sich gehen kann<sup>1)</sup>. Dieser Verlauf konnte indeß immerhin auf die eigentümliche Wirkungsweise der fein verteilten Platinmetalle beschränkt sein, eigentliche Oxydationsmittel aber konnten trotzdem ihren atomaren Sauerstoff in das Aldehyd-Molekül hineinragen. Dieser an sich nicht mehr sehr wahrscheinlichen Möglichkeit wurde der Boden entzogen, als man die Wirkungsweise des für Aldehyde typischen Oxydationsmittels, des Silberoxyds, untersuchte. Es ergab sich, daß trocknes Silberoxyd mit wasserfreiem Acetaldehyd überhaupt nicht reagiert, während bei Gegenwart von Wasser sofort kräftige Oxydation einsetzt. Außerdem ließ sich beim Vergleich eines isolierbaren und beständigen Hydrats, des Chloralhydrats, mit dem Chloral direkt die Probe aufs Exempel machen. Das Hydrat zeigte sich dabei außerordentlich oxydabel, während Chloral längere Zeit nicht mit Silberoxyd in Reaktion trat.

Ich glaube, durch das hier Vorgebrachte bewiesen zu haben, daß die Oxydation der Aldehyde zu den Säuren ihrem inneren Wesen nach zu den Dehydrierungsvorgängen gehört.

Die besprochenen Reaktionen wurden im wesentlichen am Acetaldehyd und Benzaldehyd studiert. Als auch der Formaldehyd in die Untersuchung einbezogen wurde, zeigte er ein den Voraus-

<sup>1)</sup> Über die katalytische Beschleunigung der Autoxydation vergl. Kap. II.

setzungen widersprechendes Verhalten. Er reduzierte nämlich auch in trockenem Zustand Silberoxyd sofort, jedoch nicht, wie bei der Einführung von Sauerstoff zu erwarten wäre, unter Bildung von Ameisensäure bezw. Kohlendioxyd, sondern es entstand Kohlenoxyd. Es besteht also auch in diesem Fall keine Ausnahme von der Regel, da Formaldehyd vermöge seiner beiden Wasserstoffatome auch als Anhydrid dehydriert werden kann. Durch Palladiumschwarz wird trockener Formaldehyd ebenfalls in Kohlenoxyd und Wasserstoff zerlegt.

Die Synthese des Formaldehyds aus Kohlenoxyd und Wasserstoff kommt beim Überleiten des Gasgemisches über Palladiumschwarz bei tiefer Temperatur nicht zustande. Vielleicht liegt das Gleichgewicht des Systems  $\text{CO} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO} - 5000 \text{ cal.}$  unter diesen Bedingungen ganz auf der linken Seite, vielleicht ist aber die katalytische Wirksamkeit des Palladiums für diese Reaktion eine unzulängliche. Aus dem Zerfall des Formaldehyds irgend welche Schlüsse auf die Lage des Gleichgewichts zu ziehen, wäre irrtümlich, da das Metall hier nicht als Katalysator, sondern als Reaktionsteilnehmer wirkt. So wird auch Ammoniakgas sofort energisch in Stickstoff und Wasserstoff (der sich mit dem Palladium vereinigt) gespalten, während es doch in dem wirklichen Gleichgewicht zu beinahe 99% vorherrschen sollte. Die Eigenschaft eines Katalysators — im Sinne der Übertragungskatalyse — gewinnt das Palladium erst bei gekoppelten Reaktionen, als welche die bisher betrachteten Oxydationsvorgänge mit ihrer primären Dehydrierungsstufe zu betrachten sind.

#### Versuche.

Acetaldehyd und Palladiumschwarz. 1 g Acetaldehyd wurde, frisch destilliert, in 3 ccm Wasser in der Schüttelflasche unter Kohlendioxyd mit 1 g Palladiumschwarz über Nacht geschüttelt. Das Palladiumpräparat war nach der neulich beschriebenen Methode dargestellt und enthielt pro Gramm 7 ccm Wasserstoff. Die sauer reagierende Lösung wurde in Gegenwart von Kohlensäure filtriert, mit einigen Tropfen Sodalösung genau neutralisiert und im Vakuum-exsiccator zur Trockne eingedampft. Sie war gelb gefärbt, da etwas Palladium, wohl als Acetat, in Lösung gegangen war. Den Rückstand nahm man in wenig Wasser auf, filtrierte von wenig Ungelöstem ab und dampfte in einer tarierten Glasschale ein. Es blieben 0.087 g krystallisiertes Salz, im wesentlichen aus Natriumacetat bestehend (Silbersalz, Auftreten von Essigsäure beim Ansäuern, Essigester).

Vom Palladiumschwarz gaben 0.4 g 11.0 ccm Wasserstoff<sup>1)</sup>, 1 g enthielt also 27.5 ccm. Davon gehen 7 ccm ab, so daß 20.5 ccm

<sup>1)</sup> vergl. dazu B. 45, 490 [1912].

bei der Reaktion gebildet worden sind. Diese Menge stimmt mit der Theorie ganz gut überein. Eine Wiederholung des Versuchs lieferte die entsprechende Menge Wasserstoff. Wie man sieht, ist die Wasserstoff-Kapazität des Palladiumschwarzes bei der Dehydrierung des Aldehyds nicht erschöpft. Ein gleichartiges Präparat nahm pro Gramm 54 ccm trocknen Wasserstoffs auf. Die Ursache ist wohl die gleiche wie bei der Dehydrierung der Alkohole, wo die zuerst entstehende Verbindung (Palladium + Alkohol) erst nach und nach in Palladiumwasserstoff und Aldehyd zerfällt; das Gleiche würde hier für das System (Palladium + Aldehydhydrat) gelten.

Acetaldehyd, Palladiumschwarz und Chinon. 1 g Acetaldehyd in 2 ccm Wasser, worin 0.070 g Chinon gelöst waren, wurde mit 0.4 g Palladiumschwarz bei Ausschluß von Luft geschüttelt. Alsbald krystallisierten die grünen Nadeln von Chinhydrin aus, und nach einiger Zeit war alles Chinon zu Hydrochinon reduziert. Die vorher neutrale Lösung ist stark sauer geworden. Durch Vermittlung des Palladiums hat also, wie oben erörtert wurde, das Chinon den Aldehyd zu Essigsäure oxydiert. Ebenso leicht kann man Methylenblau auf diese Weise reduzieren.

Die Reduktion des Methylenblaus spielt eine Rolle bei der Schardingerschen Reaktion auf ungekochte Milch. Das sogenannte Schardingersche Enzym der Milch — das beim Kochen zerstört wird — vermag bei Gegenwart von Formaldehyd Methylenblau zu entfärben. Bredig und Sommer<sup>1)</sup> haben nun vor drei Jahren gezeigt, daß durch Metallsole, namentlich Platinsol, die Reduktion des Methylenblaus durch Formaldehyd ebenfalls katalytisch beschleunigt werden kann. In dieser Beobachtung ist der erste Einzelfall der von mir allgemein studierten Reaktion gegeben. Da die Schardingersche Reaktion, wie ich fand, mit Acetaldehyd unter sonst gleichen Bedingungen wesentlich rascher verläuft als mit Formaldehyd, dürfte er diesem vorzuziehen sein. Es scheint in dem Schardingerschen Enzym eine für Aldehyde spezifische Dehydrogenase vorzuliegen.

Benzaldehyd und Palladiumschwarz. Der Aldehyd wurde erst mit Soda und dann unter Kohlendioxyd einige Male mit Wasser durchgeschüttelt. Das trübe, wasserhaltige Präparat, das vollkommen neutral reagierte, wurde dann, wie oben der Acetaldehyd, mit Palladium in Reaktion gebracht. Es war dann saure Reaktion eingetreten. Zur Isolierung der Benzoesäure goß man den Aldehyd unter Ausschluß von Luft vorsichtig ab, schüttelte nach Zugabe von Äther mit Sodalösung aus und gewann nach dem Ansäuern 0.018 g

<sup>1)</sup> Ph. Ch. 70, 34 [1909].

Benzoessäure. Aus dem Palladium wurde der Benzaldehyd mit reinem Aceton herausgewaschen, dieses dann durch Wasser entfernt. Es gaben 0.32 g 7 ccm Wasserstoff, von denen 2.2 ccm abzuziehen sind, also 4.8 ccm. Hier beträgt die Menge der isolierten Benzoessäure nur 75% der Theorie, so daß möglicherweise eine Nebenreaktion (Benzilbildung, der Aldehyd bleibt hier nach dem Ausschütteln mit Soda gelb) stattgefunden haben kann. Bei zwei weiteren Versuchen wurde etwa ebenso viel Wasserstoff gefunden.

Schüttelt man eine Emulsion von Benzaldehyd in wäßriger Methylenblaulösung bei Ausschluß von Luft mit Palladiumschwarz, so tritt nach einiger Zeit völlige Entfärbung ein.

Formaldehyd und Palladium-Schwarz. Der gasförmige Formaldehyd wurde durch Erhitzen von Trioxymethylen dargestellt und direkt durch einen kurzen Wasserkühler und ein kleines Chlorcalciumrohr über das Metall geleitet. Die Luft wurde im ganzen Apparat vorher durch Kohlensäure verdrängt; am Ende war ein Azotometer angeschlossen. Bei der Berührung mit dem Palladium wurde der Aldehyd unter starker Erwärmung gespalten; das aufgefangene Gas enthielt neben Kohlenoxyd ziemlich viel Wasserstoff, der wohl infolge der Reaktionswärme zum Teil aus dem Metall entwichen war.

#### Oxydationen mit Silberoxyd.

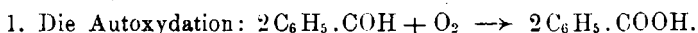
Acetaldehyd. Leitet man trocknen, frisch dargestellten Acetaldehyd — aus Paraldehyd und Schwefelsäure — durch ein Chlorcalciumrohr über absolut trocknes Silberoxyd, so ist auch nach einer Viertelstunde so gut wie gar keine Einwirkung zu konstatieren. Nach Evakuierung des Silberoxydrohrs wurde ein Teil des Silberoxyds mit Wasser digeriert; das Filtrat gab mit Salzsäure kaum eine leichte Trübung, es war also kein Silberacetat entstanden. Verwendet man dagegen für die gleiche Reaktion feuchtes Silberoxyd, so läßt sich nach der angegebenen Behandlung eine reichliche Bildung von Silberacetat konstatieren. Die beiden Versuche eignen sich gut zur Demonstration. Auch in Benzollösung läßt sich der Unterschied in der Oxydationswirkung zeigen.

Chloral und Chloralhydrat. Je 0.2 g der beiden Verbindungen werden in 4 ccm trocknen Benzols gelöst und mit etwa der gleichen Menge trocknen, gepulverten Silberoxyds versetzt. Beim Umrühren mit dem Glasstab erfüllt sich die Lösung des Hydrats sofort mit einer braunen Wolke von kolloidalem Silber und erwärmt sich beträchtlich, während das Chloral erst nach längerem Stehen langsam angegriffen wird.

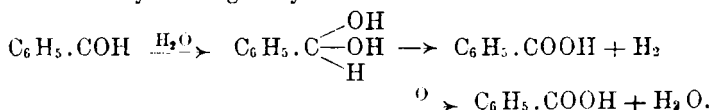
Formaldehyd, über trocknes Silberoxyd geleitet, zehrt sofort unter Erwärmung allen Sauerstoff weg; es bleibt weißes Metall. Das aufgefangene Gas ist reines Kohlenoxyd.

## II. Zur Autoxydation der Aldehyde.

Schon oben sind wir zur kurzen Besprechung dieser Reaktion veranlaßt worden und haben sie als eine der nicht sehr zahlreichen Oxydationsformen anerkannt, durch die bestimmt Sauerstoff in das zu oxydierende Molekül hineingetragen wird. Es erhob sich aus dem Zusammenhang mit dem vorliegenden Thema heraus die Frage, ob und in welcher Form Palladiumschwarz die Autoxydation der Aldehyde katalytisch beschleunigen könne. Nach dem im ersten Abschnitt Dargelegten hätte man erwarten können, daß die Beschleunigung bei Gegenwart von Wasser eine besonders starke sein werde, da sich hier über die eigentliche Autoxydation noch der hier neu gefundene Vorgang der Dehydrierung lagern mußte. Es waren also beim Benzaldehyd die beiden Arten der Oxydation anzunehmen:



2. Die Dehydrierungs-Oxydation:

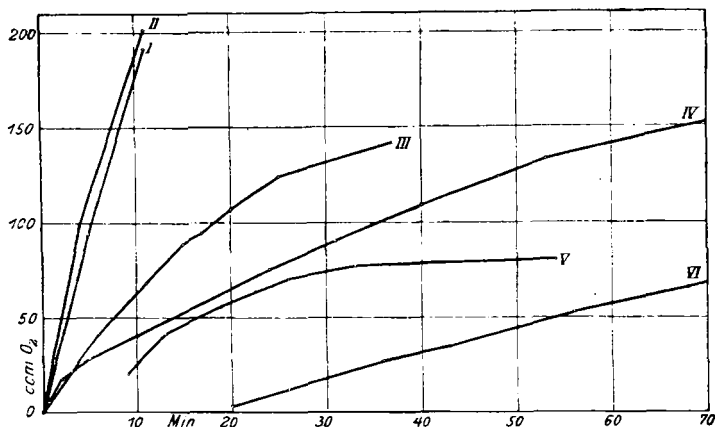


Beim vergleichenden Studium der Kinetik dieses Vorgangs unter Ausschluß und bei Gegenwart von Wasser hat sich ergeben, daß im Falle des Benzaldehyds die Geschwindigkeit für beide Reaktionen angenähert die gleiche ist. Sie ist eine außerordentlich große, und dadurch erklärt sich auch, warum die allen Beobachtungen nach langsam verlaufende Reaktion 2 mit ihrem kleinen Anteil in die Grenze der Versuchsfehler fällt. Die starke Beschleunigung, die der Autoxydation durch das Palladium zu teil wird, wird man ohne weiteres aus dem Massenwirkungsgesetz abzuleiten haben, indem durch die Adsorption des Sauerstoffs auf dem fein verteilten Metall seine Konzentration außerordentlich gesteigert wird. Wir finden also die trockne und die nasse Autoxydation des Benzaldehyds mit angenähert der gleichen Geschwindigkeit vor sich gehen. Bei der Autoxydation ohne Katalysator besteht ein kleiner Unterschied, vielleicht veranlaßt durch die gleichen Ursachen, die unten beim Acetaldehyd besprochen werden.

Das Ergebnis der Messungen findet sich in der umstehenden Kurventafel wiedergegeben.

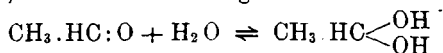
Die Versuche, bei denen ich von Hrn. Dr. E. Waser mit Geschick unterstützt worden bin, wurden in einer Schüttelbirne ausgeführt, die vor

der Füllung mit Sauerstoff evakuiert werden konnte und die mit einem graduierten Gasometer in Verbindung stand<sup>1)</sup>. Um das Wasser auszuschließen, hatten wir zwei Phosphorpentoxyd-Röhren zwischen Birne und Gasometer geschaltet. Spuren von Sauerstoff wurden durch vorgelagerten und erwärmten Palladiummoor beseitigt. Der verwendete Benzaldehyd wurde mit Soda entsäuert, über Chlorcalcium getrocknet und in Fraktionen destilliert; nur die mittleren wurden verwendet. Für den Versuch mit feuchtem Aldehyd wurde das Präparat mit Wasser durchgeschüttelt und trüb benutzt. Die Menge des Aldehyds betrug 4–5 g, die des Palladiumschwarzes 0.6 g.



- I. Benzaldehyd, trocken, mit Pd.      II. Benzaldehyd, feucht, mit Pd.  
 III. Benzaldehyd, trocken, ohne Katalys.      IV. Benzaldehyd, feucht, ohne Katalys.  
 V. Acetaldehyd, trocken, mit Pd.      VI. Acetaldehyd, feucht, mit Pd.

Die Kurven des Benzaldehyds I–IV<sup>2)</sup> bedürfen keiner näheren Besprechung. Dagegen ist bei der durch Palladium katalysierten Autoxydation des Acetaldehyds (V und VI) — die ohne Katalysator äußerst langsam verläuft — bemerkenswert, daß ihre Geschwindigkeit durch Wasser verzögert wird (Kurve VI). Dies könnte zum Teil davon herrühren, daß hier die Konzentration etwas geringer ist. Vielleicht hängt es aber auch mit der Hydratisierung des Acetaldehyds zusammen, derart, daß in dem Gleichgewicht



eben nur die echte Aldehydform der relativ raschen Autoxydation zugänglich ist, während das Hydrat nur in dem langsam verlaufenden

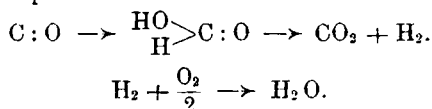
<sup>1)</sup> Der Apparat war ähnlich dem von Willstätter und Hatt (B. 45, 1472 [1912]) für Hydrierungen benutzten.

<sup>2)</sup> I und II stellen nicht den isothermen Verlauf der Reaktion dar, da die auftretende Reaktionswärme nicht durch Kühlung beseitigt wurde.

Prozeß der Dehydrierung zur Säure oxydiert wird. Die trockne, durch Palladium katalysierte Autoxydation des Acetaldehyds liefert übrigens als erstes nachweisbares Oxydationsprodukt nicht Essigsäure, sondern wahrscheinlich Essigsäureanhydrid. Dieser Teil der Untersuchung bedarf noch der näheren Aufklärung.

### III. Zur Kenntnis des Verbrennungsvorgangs.

Wie ich in einer im Frühjahr veröffentlichten Arbeit nachgewiesen habe<sup>1)</sup>, führt die Verbrennung des Kohlenoxyds zu Kohlendioxyd über die Zwischenphase der Ameisensäure.



Die Ameisensäure konnte aus der abgeschreckten Kohlenoxydflamme herausgefangen werden. Da die Leuchtgas-Verbrennung im Bunsen-Brenner, abgesehen von seinem Kohlenoxydgehalt, auch über das Kohlenoxyd führt — Haber hat ja dabei das Wassergas-Gleichgewicht nachgewiesen und zwar bei einer Temperatur, bei der es stark auf Seite des Kohlenoxyds liegt —, so mußte sich auch in der Bunsenflamme Ameisensäure finden lassen. Dies gelingt auch leicht, wenn man die nichtleuchtende Flamme auf destilliertes Wasser brennen läßt, das durch eine Kältemischung gekühlt ist. Nach einer Brenndauer von 25 Minuten wurde 1 ccm reine Barytlösung zugegeben und im Vakuumexsiccator zur Trockne gedampft; vorher hatte man aus der eingeeengten Lösung den Überschuß an Baryt mit Kohlensäure ausgefällt. Der schließlich bleibende, wasserlösliche Rückstand betrug 0.0167 g und bestand, wie die Reaktionen mit Silbernitrat, Quecksilberoxyd und die Krystallform zeigten, größtenteils aus Bariumformiat.

Auch die Atmosphäre der Räume, in denen die offenen Flammen brennen, enthält Ameisensäure, die augenscheinlich am kälteren Saum der Flamme in geringen Mengen unverbrannt entweichen kann. Es konnten im hiesigen Laboratorium beim zweitägigen Durchsaugen eines mäßigen Luftstromes durch Barytwasser 0.004 und 0.0036 g Rückstand erhalten werden, der Chlorbarium enthielt, aber auch deutlich die Reaktionen der Ameisensäure gab. Selbstverständlich war vor Anstellung der Versuche festgestellt worden, daß wochenlang vorher im gleichen Raume nicht mit Ameisensäure gearbeitet worden war.

Methan. In der Methanflamme läßt sich ebenfalls Ameisensäure nachweisen. Dies ist nicht auffallend, da die normale Ver-

<sup>1)</sup> B. 45, 679 [1912].



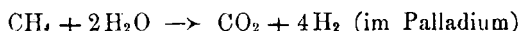
brennung dieses Gases höchst wahrscheinlich über seinen Zerfall in C und  $2\text{H}_2$  führt. Der Kohlenstoff verbrennt sofort über das Zwischenstadium der Wassergas-Reaktion  $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$  und liefert dabei Kohlenoxyd, die Quelle der Ameisensäure.

Ein derartiger Verlauf ergibt sich aus der Untersuchung von M. Mayer und V. Altmayer<sup>1)</sup>, nach der das Gleichgewicht  $\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C} + 2\text{H}_2$  — das sich bei der Flammentemperatur jedenfalls einstellt — bei den in Frage kommenden Temperaturen fast ganz auf der rechten Seite der Gleichung liegt.

Man kann nun Methan auch unvollständig verbrennen, und zwar erhält man dabei unter bestimmten Bedingungen Methylalkohol und Formaldehyd<sup>2)</sup>. Da ich es anfangs für möglich hielt, daß diese interessante Reaktion auf eine partielle Wasserstoffabspaltung und nachherige Wasseranlagerung:

$$\text{CH}_4 \rightarrow >\text{CH}_2 + \text{H}_2; >\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3.\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{CO} + \text{H}_2$$

zurückzuführen sei, habe ich versucht, mit Hilfe von Palladium das Methan bei niedriger Temperatur in diesem Sinne zu spalten. Man hätte so im Endeffekt zur Durchführung der Reaktion:



kommen sollen. Wenn man eine Suspension von Palladiumschwarz in wenig Wasser mit Methan schüttelt, so wird das Gas in beträchtlicher Menge adsorbiert, ohne daß aber eine Spaltung stattfindet. Der Wasserstoff wird dabei nicht aktiviert, denn wenn man den Versuch bei Gegenwart von Chinon vornimmt, so tritt auch nach mehreren Stunden keine Reduktion zu Hydrochinon ein.

Dagegen wird Methan von trockenem Palladiumschwarz bei etwa  $250^\circ$  in Kohlenstoff und Wasserstoff gespalten, wie es die zitierte Untersuchung von Mayer und Altmayer vorhersehen läßt.

Bei höheren Temperaturen kann man Methan mit Wasserdampf ohne Katalysator langsam im Sinne der oben angegebenen Gleichung in Reaktion bringen. So wurden beim Durchleiten von reinem feuchtem Methan unter totalem Luftausschluß durch ein glühendes Quarzrohr gut nachweisbare Mengen von Kohlendioxyd in vorgelegtem Barytwasser aufgefangen.

Das Methan war aus Aluminiumcarbid dargestellt worden und wurde auf dem Weg zum Gasbehälter wie auch von da ins Reaktionsrohr durch Permanganat (2 Flaschen), alkalische Pyrogallollösung, Kupferchlorür-Ammoniak und verdünnte Schwefelsäure gereinigt. Für den Ausschluß der Luft war bei beiden Operationen Sorge getragen.

<sup>1)</sup> B. 40, 2134 [1907].

<sup>2)</sup> Bone und Wheeler, P. Ch. S. 19, 191; C. 1903, II, 334; vergl. auch D. R. P. 109014, 214155 (Friedländer, IX, 40).

Schließlich seien noch einige Bemerkungen über den Mechanismus der Verbrennung des (amorphen) Kohlenstoffs angefügt. Man könnte denken, daß diese Verbrennung an die Gegenwart von Wasser Spuren gebunden sei, daß also die Wassergas-Reaktion  $C + H_2O = CO + H_2$  die Oxydation einleite, daß der Wasserdampf also sozusagen das große Kohlenstoffmolekül »aufschließe«. Nun hat zwar schon Baker<sup>1)</sup> festgestellt, daß amorpher Kohlenstoff auch in trockenem Sauerstoff (wenn auch langsamer als in feuchtem) verbrennt, aber bei der Wichtigkeit der Sache schien mir eine Wiederholung dieses Versuchs am Platze. Ich verwendete Acetylen-Ruß, der 6 Stunden lang bei 900° im Chlorstrom zur Entfernung von allem Wasserstoff ausgeglüht wurde. Das Chlor wurde dann bei der gleichen Temperatur durch Stickstoff verdrängt. Den so gereinigten Kohlenstoff brachte man in ein langes Verbrennungsrohr, das zur Vermeidung von Verbindungen in der Mitte verjüngt und an der einen Hälfte (zu 70 cm) mit Phosphorpenoxyd beschickt war. Vor dem Eintritt in das Rohr passierte der Sauerstoff eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure und zwei weitere je 20 cm lange Röhren mit Phosphorpenoxyd. Die Erhitzung geschah in einem elektrischen Widerstandsofen (Ubbelohde), dessen Temperatur durch ein Pyrometer gemessen wurde. Der Sauerstoff ging langsam (ca. 750 ccm pro Stunde) durch das System. Obgleich so sicherlich jede Spur von Feuchtigkeit ausgeschlossen war, verbrannte der Kohlenstoff bei 730° nach und nach vollständig und zwar ohne Leuchten, und es ist darum kaum ein Zweifel darüber möglich<sup>2)</sup>, daß der amorphe Kohlenstoff direkt auf dem Weg der Autoxydation verbrannt wird.

### 341. H. Wieland: Einige Bemerkungen über die Hydrierung aromatischer Verbindungen.

(Eingegangen am 9. August 1912.)

Vor kurzem haben Willstätter und Hatt<sup>3)</sup> die wichtige Entdeckung gemacht, daß die aromatischen Kohlenwasserstoffe, sogar das Benzol, durch Platinschwarz und Wasserstoff in Eisessig oder ohne Lösungsmittel schon in der Kälte vollständig hydriert werden können. Nach früheren Angaben Willstätters, die bei Verwendung von

<sup>1)</sup> Philos. Trans. 1888, 571.

<sup>2)</sup> Man könnte höchstens noch den Einwand machen, daß auch der scheinbar reinste Kohlenstoff noch analytisch nicht nachweisbare Mengen von Kohle ähnlichen, überaus stabilen Kohlenwasserstoffen enthalte.

<sup>3)</sup> B. 45, 1471 [1912].