

Ueber die Dehydratation aliphatischer Alkohole zu Aethern

VON DER
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN
HOCHSCHULE IN ZÜRICH
ZUR ERLANGUNG
DER WÜRDE EINES DOKTORS DER
TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN
GENEHMIGTE
PROMOTIONSARBEIT

VORGELEGT VON
ANDREAS LAELY
Dipl. Ingenieur-Chemiker aus Davos (Graubünden)

Referent: Herr Prof. Dr. A. Guyer
Korreferent: Herr Prof. Dr. H. E. Fierz

Meinen lieben Eltern

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. A. Guyer,

auf dessen Anregung und unter dessen Leitung die vorliegende Arbeit entstanden ist, möchte ich für seine wertvollen Ratschläge und das mir stets entgegengebrachte wohlwollende Interesse meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Inhaltsverzeichnis

Allgemeiner Teil

1. Einleitung	5
2. Zur Kenntnis der niedrigen aliphatischen Alkohole	7
3. Herstellung und Eigenschaften der entsprechenden Aether	9
4. Literaturübersicht über die katalytische Herstellung von Aethern	15
5. Zum Mechanismus der Dehydratation	21
6. Reaktionsgeschwindigkeiten der Alkohole bei Veresterung und Dehydratation	26
7. Ueber die technische Anwendung des kontaktkatalytischen Verfahrens	33

Praktischer Teil

1. Allgemeines	36
A. Schema und Beschreibung der Apparatur	36
B. Reindarstellung der verwendeten Alkohole	38
C. Aufarbeitung der Reaktionsprodukte und Prüfung ihrer Reinheit	38
D. Bestimmung der Löslichkeit der Butylalkohole in Wasser und des Wassers in den Butylalkoholen	39
2. Untersuchung verschiedener Katalysatoren	40
3. Dehydratation von Alkoholen zu einfachen Aethern	53
A. Dehydratation von Aethylalkohol	53
B. Dehydratation von n-Propylalkohol	54
C. Dehydratation von Isopropylalkohol	55
D. Dehydratation von n-Butylalkohol	55
E. Dehydratation von Isobutylalkohol	56
F. Vergleich der beiden besten Katalysatoren	57
G. Betrachtungen zur Dehydratation von Alkoholen zu Aethern	59
4. Herstellung gemischter Aether	62
A. Feststellung der Temperaturabhängigkeit der Reaktion	62
a) Methyl-n-propyl-äther	63
b) Methyl-isopropyl-äther	63
c) Methyl-n-butyl-äther	64
d) Methyl-isobutyl-äther	64
e) Aethyl-n-propyl-äther	65
f) Aethyl-isopropyl-äther	66
g) Aethyl-n-butyl-äther	66
h) Aethyl-isobutyl-äther	67
i) n-Propyl-isopropyl-äther	68
k) n-Propyl-n-butyl-äther	68
l) n-Propyl-isobutyl-äther	69
m) Isopropyl-n-butyl-äther	70
n) Isopropyl-isobutyl-äther	70
o) n-Butyl-isobutyl-äther	71
p) Vergleichende Untersuchung der dehydratisierenden Wirkung der beiden besten Katalysatoren auf Alkoholgemische	72
B. Herstellung der gemischten Aether in größeren Ansätzen	73
C. Zusammenstellung der besten Resultate	74
D. Leichtigkeit der Entstehung der gemischten Aether	76
E. Begründung der Verschiedenheit der Bildung gemischter Aether	77
F. Vergleich des katalytischen mit nichtkatalytischen Verfahren	79
Zusammenfassung	79

Allgemeiner Teil

1. Einleitung

Schon in den Anfängen der organischen Chemie wurden die Zersetzungs Vorgänge der Alkohole untersucht. Besonders das Verhalten des Aethylalkohols wurde eingehend studiert, und zwar sowohl bei höheren Temperaturen, wie auch bei der Einwirkung verschiedener Kontaktsubstanzen. Es wurden sämtliche Reaktionsprodukte gasförmiger oder flüssiger Natur genau nachgewiesen; schon im 19. Jahrhundert lagen Angaben über die quantitative Bestimmung dieser mannigfaltigen Zersetzungsprodukte vor.

Der Aethyläther war schon sehr früh bekannt. Valerius Cordus, ein deutscher Arzt, beschrieb die Bildungsweise des Aethyläthers aus Alkohol und Schwefelsäure im Jahre 1540. Man hielt den Aethyläther bis zu Anfang des vergangenen Jahrhunderts für eine schwefelhaltige Verbindung und nannte ihn deshalb „Schwefeläther“. Erst im Jahre 1800 wies V. Rose nach, daß der Aether keinen Schwefel enthält. Die Zusammensetzung des Aethers wurde 1807 von Saussure und 1815 von Gay-Lussac festgestellt.

Priestley¹ beobachtete als Erster die Dehydratation von Aethylalkohol an festen Kontakten, als er ein Tonrohr auf Rotglut erhitzte und Alkoholdämpfe durchleitete. Aber erst Deimann und seine Mitarbeiter² entdeckten die katalytische Wirkung des Rohres bei dieser Dehydratation; es gelang ihnen auch, die gebildeten Gase zu analysieren.

Williamson³ erklärte den Aetherbildungsprozeß aus Alkohol und Schwefelsäure. Seine Entdeckung besaß nicht nur Wert zur Feststellung der lange umstrittenen gewesenen Struktur des Aethers, sondern sie übte auch einen großen Einfluß aus auf die Anschauungen der Chemiker bezüglich der Atomgewichte der Elemente, der Formel des Wassers und der Struktur anorganischer wie organischer Stoffe.

¹ Phil. Trans. Roy. Soc. **73**, 429 (1783)

² Crell. An. **1795** II, 312, 340; Ann. chim. **21**, 58 (1797); Ann. physique **2**, 208 (1799)

³ A. **77**, 37 (1851); A. **81**, 77 (1852)

Erlenmeyer und Bunte⁴ entwickelten die Schwefelsäuremethode weiter. Zu Beginn des 20. Jahrhunderts wurden die Untersuchungen über die Zersetzungen der Alkohole, und zwar nicht nur des Aethylalkohols, in der Gasphase wieder aufgenommen, zuerst von Gregorieff⁵. Besonders gründliche Studien betrieb Ipatiew⁶ in den Jahren 1900—1904. Als Katalysatoren verwendete er Tonerde, Graphittiegelmasse, Chromoxyd und blaues Wolframoxyd. Ipatiew war gewissermaßen der Initiant zu vielen weiteren Untersuchungen über die Zersetzung der Alkohole an Kontakten, die aber zum großen Teil auf die Gewinnung ungesättigter Kohlenwasserstoffe gerichtet waren. Die katalytische Herstellung von Aether wurde weniger studiert. Nur die Herstellung des Dimethyläthers war gut bekannt, da der Methylalkohol bei seiner Dehydratation keinen Olefin-Kohlenwasserstoff bilden kann.

Der Aether hat aber in der heutigen Industrie und Wissenschaft eine große Bedeutung. Große Mengen werden zur Erzeugung von rauchlosem Pulver verwendet. Ein Gemisch von Alkohol und Aether dient dabei zum Gelatinieren der Nitro-Cellulose. Die Kunstseidenindustrie braucht ebenfalls große Mengen Aether beim Nitro-Cellulose-Verfahren (Chardonnet-Kunstseide). Auf 1000 kg Kunstseide werden 7500—8300 kg Lösungsmittel benötigt, das aus 2 Volumen Alkohol und 3 Volumen Aether besteht und nur zum Teil zurückgewonnen werden kann. Ferner wird Aether verwendet zur Herstellung von Kollodium und Tannin, sowie sehr häufig als Lösungs- und Extraktionsmittel. In der Medizin braucht man den Aether zur Narkose und in den „Hoffmanns-Tropfen“. In Lacken und Firnissen dient er als Verdünnungsmittel. Der Dimethyläther, der bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig ist, dient hauptsächlich zur Herstellung von Dimethylsulfat.

Diese große Bedeutung des Aethers ließ den Wunsch aufkommen, die Dehydratation der Alkohole mittels Katalysatoren auf der Aetherstufe zu unterbrechen und zu versuchen, ausschließlich Aether herzustellen, und zwar aus Aethylalkohol, den beiden Propylalkoholen, sowie aus n-Butyl- und Isobutylalkohol. Besonderes Interesse bot auch die noch kaum erforschte Bildung gemischter Aether zwischen den genannten Alkoholen.

⁴ A. 168, 64 (1873); A. 192, 244 (1878)

⁵ J. soc. russ. phys. chem. 33, 173 (1901)

⁶ B. 34, 597 (1901); B. 35, 1057 (1902); B. 36, 1990 (1903); B. 37, 2977 (1904)

2. Zur Kenntnis der niedrigen aliphatischen Alkohole; ihre Herstellung und Eigenschaften

In dieser Arbeit werden Methyl-, Aethyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl- und Isobutylalkohol als Ausgangsprodukte verwendet; deshalb sollen ihre Herstellung und Eigenschaften kurz beschrieben werden⁷.

A. Methylalkohol, CH₃OH

Früher wurde der Methylalkohol ausschließlich bei der trockenen Destillation des Holzes gewonnen. Diese Gewinnungsart wurde aber fast vollständig durch die katalytische Herstellung aus Kohlenoxyd und Wasserstoff in Gegenwart von Zink- und Chromoxyd verdrängt:

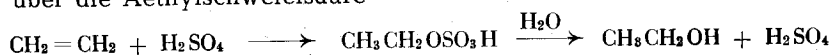


Diese Reaktion verlangt eine Temperatur von ungefähr 450^o und Anwendung von Druck (ca. 200 at).

Reiner Methylalkohol ist eine wasserklare Flüssigkeit, die leicht beweglich und farblos ist. Ihr Geruch ist ähnlich dem des Aethylalkohols. Siedepunkt: 64,8^o.

B. Aethylalkohol, C₂H₅OH

Hauptdarstellungsart ist die alkoholische Gärung der Kohlehydrate. Bei der technischen Herstellung wird besonders Stärke (aus Kartoffeln, verschiedenen Getreidearten, Mais und Reis), seltener aufgeschlossene Cellulose verwendet, die durch fermentative Prozesse in einfachere, gärfähige Kohlehydrate übergeführt werden. Besonders während der Kriegsjahre wurde der Aethylalkohol aus Acetylen hergestellt, an das Wasser angelagert wird, wobei Quecksilberkatalysatoren Verwendung fanden. Die Herstellung aus Aethylen über die Aethylschwefelsäure



hat wegen der großen notwendigen Schwefelsäuremengen keine praktische Bedeutung erlangt. Dagegen wird eine ansehnliche Menge

⁷ Vgl. auch **Karrer**, Lehrbuch der organischen Chemie, 78 ff. (6. Aufl., 1939)

Aethylalkohol aus der Sulfitablaugung als Nebenprodukt der Cellulosefabrikation gewonnen, sowie, hauptsächlich während der Kriegsjahre, aus Holzabfällen durch Vergärung von Holzzucker.

Reiner Aethylalkohol ist eine wasserklare Flüssigkeit, die bei 78,3° siedet. Er hat das spezifische Gewicht 0,793 bei 15°.

C. Propylalkohole, C₃H₇OH

Der Propylalkohol ist der erste aliphatische Alkohol, dessen Konstitution zwei strukturisomere Verbindungen ermöglicht, eine primäre und eine sekundäre:

CH₃CH₂CH₂OH primärer, normaler Propylalkohol, Siedepunkt 97°;
 CH₃CHOHCH₃ sekundärer, Isopropylalkohol, Siedepunkt 82°.

Der primäre Propylalkohol findet sich im Nachlauf des Destillates der alkoholischen Gärung. Isopropylalkohol wird durch Reduktion von Aceton erhalten:



D. Butylalkohole, C₄H₉OH

Die vier möglichen strukturisomeren Butylalkohole sind bekannt:

CH₃CH₂CH₂CH₂OH primärer, normaler Butylalkohol, Siedepunkt 118°;

CH₃CH₂CHOHCH₃ sekundärer, normaler Butylalkohol, Siedepunkt 100°;

CH₃CHCH₂OH primärer Isobutylalkohol, Siedepunkt 108°;

$$\begin{array}{c} | \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3\text{C}(\text{OH})\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$
 tertiärer Isobutylalkohol, Siedepunkt 83°.

Verwendet wurden der primäre normale und der primäre Isobutylalkohol.

Der normale primäre Butylalkohol bildet sich durch eine Gärung von Glycerin oder Mannit durch den Bacillus butylicus. Im großen wird er aus Stärke und stärkehaltigen Abfallstoffen durch einen Gärungsprozeß dargestellt, welchen das Bacterium acetobutylicum bewirkt. Der primäre Isobutylalkohol läßt sich durch fraktionierte Destillation des Fuselöls gewinnen. Er kommt auch im Holzöl vor. Technisch wird er aus Kohlenoxyd und Wasserstoff (Wassergas) mit Kobaltsalzen als Katalysatoren erzeugt.

3. Herstellung und Eigenschaften der entsprechenden einfachen und gemischten Aether

A. Herstellungsarten der Aether

1. Das gebräuchlichste Verfahren, das in der Technik wohl am häufigsten durchgeführt wird, verwendet als Ausgangsmaterialien Alkohol und Schwefelsäure. 5 Teile 90%iger Alkohol werden in Destillationsblasen mit 9 Teilen konzentrierter Schwefelsäure auf 130—140° erhitzt. Dabei destilliert der Aether, zusammen mit etwas Wasser, über. Unter ständigem Zufluß von Alkohol, in dem Maße, wie der Aether verdampft, wird die Destillation fortgesetzt. Bei Temperaturen unter 130° geht auch Alkohol über, bei über 140° entsteht auch Aethylen. Viele gründliche Untersuchungen, besonders von *Williamson*, haben den Verlauf dieses Prozesses abgeklärt. Aus Alkohol und Schwefelsäure bilden sich in der ersten Phase Alkylschwefelsäure und Wasser. Die Alkylschwefelsäure reagiert beim Erwärmen mit einem zweiten Molekül Alkohol unter Bildung von Aether und Zurückbildung von Schwefelsäure. (Siehe dazu Näheres im Kapitel „zum Mechanismus der Dehydratation“!) Es gelingt aber nicht, alle Schwefelsäure zu regenerieren, so daß man nicht mit einer kleinen Menge Schwefelsäure beliebige Mengen Aether erzeugen kann. Es verlaufen gleichzeitig mit dem Hauptprozeß gewisse Nebenreaktionen, die die Hauptreaktion schließlich vollkommen lähmen. Das bei der Reaktion entstandene Wasser destilliert teilweise mit dem entstandenen Aether über; aber ein anderer Teil bleibt, wegen der wasseranziehenden Kraft der Schwefelsäure, in dem Kolben zurück und zersetzt die eben gebildete Alkylschwefelsäure in Alkohol und Schwefelsäure. Wenn der Wassergehalt der Mischung in der Destillationsblase eine gewisse Grenze zu übersteigen anfängt, hört die Bildung der Alkylschwefelsäure ganz auf, womit die Aetherbildung zu Ende ist.

Dieses Verfahren wurde später teilweise etwas abgeändert^s, indem man *Alkoholdampf* bei 140° in engen Kontakt mit der Schwefelsäure bringt und die Reaktionsprodukte in Dephlegmatorapparaten fraktioniert kondensiert. Dabei kann eine scharfe Trennung in zuerst sich abscheidendes Wasser, dann Alkohol und zuletzt Aether erreicht werden.

^s *Green*, Industrial catalysis, 406 (1928)

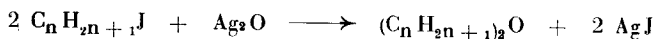
2. Alkohol wird, statt mit Schwefelsäure, mit Benzolsulfosäure bei 135—140° zur Reaktion gebracht, ebenfalls in kontinuierlichem Verfahren⁹. Dieses Verfahren hat vor dem ersten den Vorzug, daß der Aether nicht mit Schwefeldioxyd verunreinigt ist, von dem man ihn durch Waschen mit Sodalösung befreien muß. Um den Aether wasserfrei zu erhalten, destilliert man ihn über Aetzkalk und trocknet schließlich mit Natriumdraht. — Neben Benzolsulfosäure können auch verwendet werden: Benzoldisulfosäure, p-Toluolsulfosäure, β -Naphthalinsulfosäure usw.

3. Die für die Konstitution beweisende Synthese von Williamson¹⁰ besteht in der Reaktion von Halogenalkylen mit Natriumalkoholaten:



Auf diesem Wege kann man selbstverständlich zu einfachen und zu gemischten Aethern gelangen.

4. Eine glatt verlaufende Reaktion ist auch die Einwirkung von Halogenalkylen auf Metalloxyd, namentlich auf Silberoxyd.



5. Halogensubstituierte Aether liefern durch Umsetzung mit Organozink- oder -magnesiumverbindungen homologe Aether. Z. B. entsteht aus Brommethylamyläther und Aethylmagnesiumbromid Amylpropyläther¹¹:



6. Herstellung von Aether aus Alkohol mittelst eines festen Katalysators, ein Verfahren, das nach Ipatiew¹² in der Technik in großem Umfang angewendet wird. Wohl am häufigsten

⁹ Kraft, B. 26, 2829 (1893); Kraft und Roß, D. R. P. 69 115

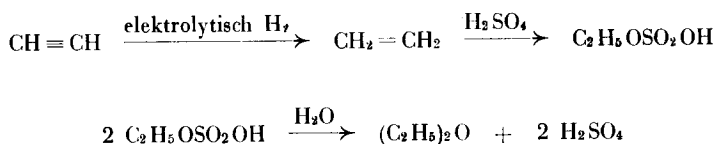
¹⁰ A. 77, 37 (1851)

¹¹ Henry, C. r. 113, 368 (1891); Bl. (3) 7, 150 (1892)

¹² Ipatiew, Aluminiumoxyd als Katalysator in der org. Ch., 25 (1929)

wird Kaliumalaun als Katalysator verwendet^{13 14}, daneben auf verschiedene Arten hergestelltes Aluminiumoxyd, Aluminiumsulfat, Aluminiumphosphat, Aluminiumsilicat und andere Verbindungen, wie Kupfersulfat, Zinnchlorür, Manganchlorid, Chromalaun, Wolfram- und Thoriumoxyd usw. Auch gemischte Aether können auf diesem Wege hergestellt werden, und zwar fanden Mailhe und de Godon¹³, daß bei Verwendung von Isopropyl- und Isobutylalkohol die Ausbeute an gemischten Aethern oft besser war als die sehr kleine Ausbeute an einfachen Aethern bei alleiniger Verwendung eines dieser Alkohole.

7. Herstellung von Aether aus Aethylen¹⁵ und Acetylen¹⁶.



8. Aus Acetaldehyd und Wasserdampf wird ebenfalls Aether gewonnen¹⁷.

B. Ausbeuten an gemischten Aethern mit nicht-katalytischen Verfahren

Im Verlaufe dieser Arbeit werden alle gemischten Aether hergestellt, die sich aus den untersuchten Alkoholen bilden lassen. Es ist darum von großem Interesse, einen Vergleich ziehen zu können zwischen den Ausbeuten des katalytischen Verfahrens mit den Ausbeuten von Verfahren, die ohne Katalysatoren arbeiten; die mit solchen Verfahren erzielten Ausbeuten sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

¹³ Mailhe und de Godon, Bl. (4) 25, 565 (1919); Bl. (4), 27, 121 (1921)

¹⁴ Jatkar und Watson, J. Soc. Chem. Ind. 45 T, 168 (1926)

¹⁵ Fritzsche, Chem. Ind. 35, 637 (1912)

¹⁶ Harris, Am. P. 711 565

¹⁷ Elektrizitätswerk Lonza, D. R. P. 317 589

Tabelle 1. Ausbeuten an gemischten Aethern bei Herstellungsverfahren ohne Katalysatoren.

Aether	Ausbeute nach Verfahren:								
	a	b	c	d	e	f	g	h	i
1. Methyl-n-propyl			80%						90%
2. Methyl-isopropyl	100%								
3. Methyl-n-butyl									90%
4. Aethyl-n-propyl	25%	wenig	70%	40%		60%	85%	90%	
5. Aethyl-isopropyl	10%				Spuren	17%			
6. Aethyl-n-butyl					wenig				
7. Aethyl-isobutyl				37%	0	24%	26%		
8. n-Propyl-isopropyl			sehr wenig						60%
9. n-Butyl-isobutyl		be-friedi-gend							

Nähere Bezeichnung der Verfahren; die Buchstaben am Kopfe der Kolonnen bedeuten:

- a) Natriumalkoholat + Jodalkyl
- b) Natriumalkoholat + Bromalkyl
- c) wie a), aber Zugabe des Jodalkyls erst nach dem Abdestillieren des überschüssigen Alkohols vom Alkoholat im Wasserstoffstrom
- d) Alkylchlorid + Kaliumhydroxyd + Alkohol
- e) Alkyljodid + Kaliumhydroxyd + Alkohol
- f) Alkylbromid + Kaliumhydroxyd + Alkohol
- g) Dialkylsulfat + alkoholische Lösung von Kaliumhydroxyd
- h) Halogensubstituierter Aether + Organozinkverbindung
- i) Silbernitrat + Alkohol + Alkyljodid + gefälltes Calciumcarbonat.

C. Eigenschaften der Aether

Der Geruch der Aether ist angenehm. Ihre Löslichkeit in Wasser ist nur gering, in organischen Lösungsmitteln dagegen bedeutend größer. Die Aether sind leicht flüchtig. Die Siedepunkte der Aether sind stets bedeutend niedriger als die der Alkohole mit der gleichen

Kohlenstoffzahl. Der Grund für diese auffallende Tatsache liegt darin, daß die Alkohole stark assoziiert sind, wie das Wasser auch, dessen Hydroxylgruppe sie noch besitzen. Die Aether dagegen befinden sich in monomolekularem Zustand. Das Hydroxyl, auf dessen Einfluß die Assoziation des Wassers und der Alkohole beruht, fehlt ihnen.

Die Beständigkeit der Aether ist bedeutend größer als die der Alkohole. So treten sie zum Beispiel mit Alkalimetallen nicht in Reaktion. Man braucht sogar Natrium, um Aether zu trocknen. Gegen Alkalien sind sie vollkommen resistent, lassen sich aber durch Säuren leicht spalten. Besonders häufig verwendet man dazu Halogenwasserstoffsäuren, speziell die Jodwasserstoffsäure, die Aether in der Kälte in Alkyljodid und Alkohol zerlegt, in der Hitze in Alkyljodid und Wasser.

Besonders interessant sind die Additionsverbindungen der Aether mit Halogenwasserstoffsäuren, andern Säuren und Metallhalogeniden, wie z. B. $(\text{CH}_3)_2\text{O} \cdot \text{HCl}$. Diese Verbindungen besitzen salzartigen Charakter. Weil sich die Salzbildung am Sauerstoffatom vollzieht, nennt man sie „Oxoniumsalze“. A. W e r n e r faßt die Oxoniumsalze, analog den Ammoniumsalzen, als Nebervalenzverbindungen oder Koordinationsverbindungen auf: der Sauerstoff der Aether besitzt ungesättigten Charakter und ist befähigt, Säuren oder Metallsalze anzulagern. Dabei bilden sich Oxoniumsalze, die sich aus dem komplexen, dem Ammonium vergleichbaren Oxonium und dem negativen Säureion zusammensetzen:



Tabelle 2. Physikalische Daten der einfachen Aether.

Aether	Brechungsindex n_D^{20}	spezifisches Gewicht	Siedepunkt °C
Dimethyläther			—23,7
Diäthyläther	1,3538	0,7135	34,6
Di-n-propyläther	1,3807	0,7360	91
Diisopropyläther		0,7258	69
Di-n-butyläther		0,7685	142
Diisobutyläther		0,7616	122,5

Tabelle 3. Physikalische Daten der gemischten Aether.

Aether	Brechungs- index n_D^{20}	spezifisches Gewicht	Siedepunkt °C	Schmelz- punkt °C
Methyl-äthyl		0,7260 ⁰	10,8	
Methyl-n-propyl	1,3579	0,7381 ^{20,4}	38,9	
Methyl-isopropyl	1,3577	0,7447 ⁰	32,5	
Methyl-n-butyl		0,744 ^{20,4}	70,3	—115,5
Methyl-isobutyl		0,7507 ^{0,4}	59	
Aethyl-n-propyl	1,3695	0,732 ^{20,4}	64	— 79
Aethyl-isopropyl		0,745 ⁰	54	
Aethyl-n-butyl		0,7522 ^{20,4}	91,4	—124
Aethyl-isobutyl		0,751 ^{20,4}	80	
n-Propyl-isopropyl			82— 83	
n-Propyl-n-butyl		0,7773 ⁰	117	
n-Propyl-isobutyl			102—103	
Isopropyl-n-butyl			18)	
Isopropyl-isobutyl			18)	
n-Butyl-isobutyl		0,763 ^{18,5}	132	

Tabelle 4. Siedepunkte und Siedepunktsdifferenzen gemischter Aether²⁰.

	Methyl	Differenz	Aethyl	Differenz	Propyl	Differenz	Butyl
Methyl	—23,6	34,4	10,8	28,1	38,9	31,4	70,3
Differenz			23,8		24,7		21,1
Aethyl			34,9	28,7	63,6	27,8	91,4
Differenz					27,1		25,7
Propyl					90,7	26,4	117,1
Differenz							23,8
Butyl							140,9

¹⁸ In der Literatur keine Angabe. Die Bestimmung ergab: 106⁰

¹⁹ Ebenfalls keine Angabe; die Bestimmung ergab: 94—95⁰

²⁰ Döbriner, A. 243, 12 (1888)

Siedepunktsgesetzmäßigkeiten. Die Differenzen zwischen Methyl- und Aethylverbindungen sind regelmäßig kleiner als diejenigen zwischen den entsprechenden Aethyl- und Propylverbindungen, sobald die Alkoholradikale an ein Sauerstoffatom gebunden sind. Damit steht die Tatsache in Zusammenhang, daß in homologen Reihen die Siedepunktsdifferenzen im großen und ganzen vom Aethylderivat an abnehmen.

Spezifische Gewichte. (Nach Dobriner)

1. Bei metameren Aethern haben die am höchsten siedenden die höchsten, die am niedrigsten siedenden die niedrigsten spezifischen Gewichte.

2. Die spezifischen Gewichte homologer Aether wachsen mit steigendem Kohlenstoffgehalt, wenn sie bei 0° verglichen werden; sie nehmen dagegen ab, wenn als Vergleichstemperatur der Siedepunkt genommen wird.

4. Literaturübersicht über die katalytische Herstellung von Aethern

A. Dimethyläther

Ipatiew²¹ erhitzte Methylalkohol mit Tonerde unter hohem Druck. Er erhielt Methyläther. Sabatier und Mailhe²² erhielten ebenfalls Methyläther, indem sie Methylalkohol bei 300° über Tonerde leiteten, etwas langsamer mit Thorerde und Titanoxyd bei 350°. Senderens²³ kam zu den gleichen Resultaten. Brus²⁴ erhielt Methyläther in Gegenwart von wasserfreiem Zinksulfid bei 380°, Briner, Plüß und Paillard²⁵ durch Dehydratation von Methylalkohol durch Aluminiumoxyd bei 408° mit einer Ausbeute von 40 0/0. Adkins und Perkins²⁶ fanden eine fast quantitative Dehydratisierung von Methanol über Aluminiumoxyd bei 350°.

²¹ B. **37**, 2986 (1904)

²² C. r. **148**, 1735 (1909)

²³ Bl. (4) **5**, 480 (1909); C. r. **148**, 928 (1909)

²⁴ Bl. (4) **33**, 1437 (1923)

²⁵ Helv. **7**, 1046 (1924)

²⁶ Journ. phys. Chem. **32**, 221 (1928)

Weitere Temperatursteigerung bewirkte Abnahme der Aetherbildung und Zunahme von Kohlendioxyd, Kohlenoxyd, Aethylen, Wasserstoff und Methan im Abgas. Die I. G. Farbenindustrie AG. ließ ein Verfahren zur Dehydratation von Methylalkohol patentieren²⁷. Als Katalysator dient nichtglasige Tonerde, die mit geringen Mengen von Schwermetalloxyden aktiviert worden ist.

E. I. du Pont de Nemours & Co. nahm ein Patent auf die Herstellung von Aethern, insbesondere Methyläther²⁸. Das Verfahren arbeitet bei hohen Drucken und hohen Temperaturen in Gegenwart eines Aluminiumphosphat-Katalysators. Ein weiteres Patent der gleichen Firma²⁹ nennt als Katalysatoren Aluminiumoxyd, basisches Aluminiumsulfat usw. W. N. Ipatieff und Burwell³⁰ stellen Dimethyläther her bei 350⁰ und 50—60 at mit einem „festen Phosphorsäurekatalysator“, dessen Herstellung aber nicht beschrieben wird.

B. Diäthyläther

Nef³¹ leitete primäre Alkohole durch erhitzte Röhren, welche mit Graphitmasse oder mit reinem Aluminiumoxyd beschickt waren, wobei die Alkohole reichlich in Olefine und Wasser gespalten wurden. Ipatiew³² fand dasselbe, indem er Alkohole über ein Gemisch von Graphit und Ton leitete. Einen hohen Zersetzungsgrad der Alkoholdämpfe fand er beim Durchleiten von Alkohol durch ein Rohr mit reinem Aluminiumoxyd³³. Ein Jahr später stellte Ipatiew fest, daß bei hohem Druck die Zersetzung des Alkohols gehemmt wird, was die Abscheidung der Elemente des Wassers aus zwei Molekülen Alkohol und damit die Bildung von Aether verursacht³⁴. Beim Erhitzen von Alkohol in Gegenwart von Tonerde bildeten sich zunächst nur Aethyläther und Wasser; bei weiterem Erhitzen zerfiel der gebildete Aether weiter in Aethylen und Wasser.

²⁷ E. P. 313 426 (1928)

²⁸ A. P. 1 949 344 (1931)

²⁹ A. P. 2 014 408 (1931)

³⁰ Am. Soc. 63, 969 (1941)

³¹ A. 318, 187 (1901)

³² B. 35, 1057 (1902)

³³ B. 36, 1990 (1903)

³⁴ B. 37, 2986 (1904)

Bei einer Reaktionstemperatur von 300° fand S e n d e r e n s³⁵ beim Ueberleiten von Alkoholdämpfen über gefällte Tonerde nur Aethylen, niemals Aether, bei 240—260° dagegen mit größter Leichtigkeit Aethyläther, wobei bei 240° die gleichzeitige Bildung von Aethylen nahezu gleich Null, bei 260° dagegen schon etwas größer war. Als weitere ätherifizierend wirkende Katalysatoren gibt S e n d e r e n s Manganchlorid, Eisen-II-chlorid und Zinnchlorür an. Die Untersuchung der weniger aktiven Substanzen als Aluminiumoxyd ergab, daß Aluminiumsulfat, -silikat und -phosphat viel kleinere Mengen Aether liefern. Wolfram- und Thoriumoxyd eignen sich absolut nicht zur Aetherherstellung. B a s k e r v i l l e³⁶ fand das gleiche Resultat in bezug auf das Thoriumoxyd. M a i l h e und d e G o d o n³⁷ verwendeten entwässerten Kaliumalaun als Katalysator. Sie fanden, daß sich auch wasserhaltige Alkohole zur katalytischen Dehydratation eignen. Aus ihren Versuchen ergab sich, daß das Gewicht des Katalysators eine bedeutend größere Rolle spielt als die Oberfläche; auch die Durchgangsgeschwindigkeit des Alkohols übt einen großen Einfluß auf die Aetherausbeute aus. Ein schwedisches Patent³⁸ verwendet Aluminiumsilikat-katalysatoren bei niedrigen Temperaturen. Ein Maximum von 60 % Aether bei 250° erreichten P e a s e und Y u n g³⁹ mit Aluminiumoxyd. Die Aetherbildung beginnt bei 150°, steigt an bis 250°, um von da an abzusinken. Von 275° an zersetzt sich der gebildete Aether. C l a r k und Mitarbeiter⁴⁰ erhielten sogar 80 % Aether bei 250°. J a t k a r und W a t s o n⁴¹ untersuchten verschiedene Katalysatoren und fanden entwässerten Kaliumalaun als günstigsten. A l v a r a d o⁴² bestätigte die Untersuchungen von P e a s e und Y u n g im Prinzip, fand aber eine bessere Ausbeute: 82 % bei 269°. M u n r o und H o r n⁴³ stellten fest, daß bei 250° der Verlauf der katalytischen Zersetzung durch den Wassergehalt des Katalysators nicht beeinflußt wird, daß aber bei 318° und 450° das Verhältnis Aethylen/Aether vom Wassergehalt des Kontaktes abhängig ist⁴⁴.

³⁵ C. r. **148**, 228 (1909)

³⁶ Am. Soc. **35**, 93 (1913)

³⁷ Bl. (4) **25**, 565 (1919)

³⁸ Schwed. P. 60 916 (1924)

³⁹ Am. Soc. **46**, 390 (1924)

⁴⁰ Am. Soc. **47**, 2748 (1925)

⁴¹ J. Soc. Chem. Ind. **45** T, 168 (1926)

⁴² Am. Soc. **50**, 790 (1928)

⁴³ Canad. J. Res. **12**, 707 (1935)

⁴⁴ Canad. J. Res. **15**, 438 (1937)

C. Einfluss von Kontaktzeit, Reaktionstemperatur und Katalysator auf die Dehydratation des Aethylalkohols

a) Kontaktzeit.

Fast alle erwähnten Literaturstellen enthalten Versuche über die Einwirkung der Kontaktzeit auf die Aetherausbeute. Uebereinstimmend wird festgestellt: bei einer mittleren Kontaktzeit weist die Ausbeute an Aether ein Maximum auf; sie ist bei kürzeren und längeren Kontaktzeiten geringer. Das Maximum der Aetherbildung liegt etwa bei einem Alkoholdurchlauf von 0,3 kg in der Stunde pro Liter Katalysatorvolumen. Bei größerer Durchgangsgeschwindigkeit nimmt die totale Dehydratation ab. Bei kleineren Mengen steigt die Ausbeute an Aethylen auf Kosten der Ausbeute an Aether. Die Ausbeute an Aethylen nimmt mit größer werdender Kontaktzeit stetig zu.

b) Reaktionstemperatur.

Tabelle 5. Einfluß der Temperatur auf die Dehydratation des Aethylalkohols. Katalysator: Aluminiumoxyd⁴².

Temperatur	Die Reaktionsflüssigkeit besteht aus:		
	Alkohol	Aether	Aethylen
269°	12 %	82 %	6 %
300°	7 %	73 %	20 %
354°		55 %	45 %

Jatkar und Watson⁴⁵ stellten für den Alaunkatalysator folgendes fest: die Reaktionsgeschwindigkeit steigt von 200—230° mit der Temperatur; bei 235° geht die Wirksamkeit schwach, bei 250° merklich zurück unter dauernder Schädigung des Katalysators. Das Temperatur-Optimum liegt bei 225—230°. Bis 270° tritt kein Aethylen auf, bei 300° entstehen bereits 100 ccm pro Minute. Bei 360° wird der Alaun durch Alkohol zersetzt unter Bildung von Schwefel und flüchtigen Schwefelverbindungen.

⁴⁵ J. Indian Inst. of Science, Serie A, 9, 71 (1926); (C. 1926 II, 2766)

c) Katalysator.

Tabelle 6. Einfluß des Katalysators auf die Dehydratation des Aethylalkohols.

Katalysator	Temperatur	Aether	Katalysator	Temperatur	Aether
	°C	%		°C	%
Aluminiumoxyd	240—270	80—83	Schwefelsäure	130	quantitativ
	300	73			
	354	55			
Kaliumalaun	200	50	basisches Aluminiumsulfat		0
	225	75	Chromalaun		30—60
Aluminiumsulfat	225	70	Magnesiumsulfat	300	0
Bleicherden		100	Aluminiumsilikat		weniger als m.Tonerde
SiO ₂ Al ₂ O ₃	200	60			
Siliciumoxyd	250	0	Aluminiumphosphat		
Thoriumoxyd	250	0	Wolframoxyd		wenig
Titanoxyd	250	0	wasserfreies Zinksulfat	über 300	0
	350	Aethylen			
Natriumbisulfat	130	0			

D. Di-n-Propyl-äther

Ipatiew⁴⁶ erhitzte Tonerde mit n-Propylalkohol in einem geschlossenen Gefäß und erhielt n-Propyläther. S e n d e r e n s⁴⁷ stellte fest, daß vom Propylalkohol an bei der Dehydratation über Aluminiumoxyd ein ungesättigter Kohlenwasserstoff entsteht, in dem Maße, daß die Ausbeute des entstandenen Aethers 30 % nicht übersteigt. Mailhe und de Godon⁴⁸ leiteten n-Propylalkohol bei 185° über entwässerten Kaliumalaun und erhielten zirka 54 % Dipropyläther und wenig Propylen, bei 195° dagegen viel Propylen.

E. Di-isopropyl-äther

Ipatiew⁴⁶ erhielt auf die oben beschriebene Art auch den Diisopropyläther; Mailhe und de Godon⁴⁸ geben die Ausbeute mit 10 % an.

⁴⁶ B. 37, 2986 (1904)

⁴⁷ Bl. (4) 5, 480 (1909)

⁴⁸ Bl. (4) 27, 121 (1919)

F. Di-n-Butyl-äther

Mailhe und de Godon⁴⁸ erhielten ihn in einer Ausbeute von 22 %. Davis gewann bei 350° nur 5 % neben viel Olefin⁴⁹.

G. Di-isobutyl-äther

Dieser Aether konnte nicht in befriedigender Ausbeute gewonnen werden.

H. Gemischte Aether

Als einzige Forscher haben die schon mehrmals zitierten Mailhe und de Godon einige gemischte Aether auf katalytischem Wege hergestellt. Als Katalysator verwendeten sie entwässerten Kaliumalaun. Sie erreichten folgende Ausbeuten: Methyl-äthyl-äther: keine Zahlenangabe; Methyl-n-propyl-äther: 11,4 %; Methyl-isobutyl-äther: Spuren; Aethyl-n-propyl-äther: 38,7 %; Aethyl-n-butyl-äther: 5,5 %; n-Propyl-isobutyl-äther: 14,4 %.

I. Berechnungen der Gleichgewichtskonstanten

Von verschiedenen Autoren wurde das Gleichgewicht der Reaktion:



bestimmt⁵⁰. Pease und Young⁵¹ fanden unter Benützung einer Schwefelsäure-Alkohol-Mischung als Katalysator folgende Gleichgewichtskonstanten: bei 275° $k = 0,66$ und bei 130° $k = 8,0$, was einer maximal möglichen Bildung von Aether aus Alkohol von 62 % bei 275° und 85 % bei 130° entspricht. Clark⁵² nennt als wahrscheinliches Gleichgewicht mit Aluminiumoxyd als Katalysator 85 % bei 230°. Semerano⁵³ fand ähnliche Werte. Bei 249° bestimmte er k zu 7,25, bei 266° zu 7,69. Aus diesen Werten berechnen sich die Maximalbeträge an verätherbarem wasserfreiem Alkohol bei 249°

⁴⁹ Am. Soc. 50, 2778 (1928)

⁵⁰ Vgl. auch den Abschnitt „Reaktionsgeschwindigkeiten der Alkohole“

⁵¹ Am. Soc. 46, 2397 (1924)

⁵² Am. Soc. 47, 2748 (1925)

⁵³ G. 66, 70 (1926); (C. 1936 II, 604)

zu 84,5 %, bei 266° zu 84,8 %. Für n-Propylalkohol fand S e m e r a n o bei 250° einen Wert von $k = 11$ für die Gleichgewichtskonstante; das entspricht einer maximal möglichen Bildung von 85 % Di-n-Propyläther. Derselbe Autor untersuchte auch das Gleichgewicht zwischen n-Butylalkohol, Wasser und Butyläther in der Gasphase. Wahrscheinlichster Wert bei ungefähr 250°: $k = 14$. Es können 88,2 % Alkohol veräthert werden.

K. Zusammenfassung

Alle diese Literaturzitate lassen sich folgendermaßen zusammenfassen: Die Dehydratation von Methylalkohol zu Dimethyläther scheint keine Schwierigkeiten zu bereiten, da der Methylalkohol keinen ungesättigten Kohlenwasserstoff zu bilden vermag. Bei Temperaturen von 300—350° liefert er beim Leiten über Tonerde-Katalysatoren fast quantitativ Dimethyläther. Die Dehydratation des Aethylalkohols zu Aethyläther und Aethylen ist eingehend untersucht worden. Die Ausbeute an Di-n-Propyläther ist beträchtlich kleiner als die an Diäthyläther; die Dehydratation des n-Butylalkohols liefert noch weniger Aether. Sehr klein ist die Ausbeute an Diisopropyläther, während der Diisobutyläther überhaupt nicht gewonnen werden konnte. Die Verhältnisse bei den gemischten Aethern sind noch sehr wenig aufgeklärt. Vor allem fällt bei den vorliegenden Resultaten auf, daß bei Verwendung von Isobutylalkohol die Ausbeute an gemischten Aethern besser ist als die Ausbeute des einfachen Aethers bei alleiniger Verwendung des Isobutylalkohols.

5. Zum Mechanismus der Dehydratation

Die Wirkung der Schwefelsäure bei der Dehydratation des Alkohols zu Aether war lange nicht abgeklärt. Anfänglich glaubte man an eine Wasserentziehung. Das erwies sich aber bald als unrichtig, da man feststellen konnte, daß Wasser mit dem Aether zusammen aus dem Reaktionsgefäß abdestilliert. Mitscherlich und Berzelius glaubten an eine Kontaktwirkung der Schwefelsäure. Liebig wies nach, daß diese Ansicht falsch war wegen der Bildung von Aethylschwefelsäure. Diese Aethylschwefelsäure zerlegt sich nach seiner Meinung beim Erhitzen in Aether und Schwefelsäureanhydrid. Graham wies nach, daß auch diese Auffassung nicht

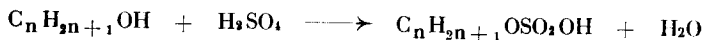
richtig war, da die Aethylschwefelsäure allein bei 140° keinen Aether liefert; zur Bildung von Aether ist es nötig, weitem Alkohol zuzugeben. *Williamson*⁵⁴ stellte die noch heute geltende Theorie auf.

Schon 1842 hatte *Gerhardt* im Gegensatz zu *Liebig* aus den Dampfdichten von Aethyläther und Aethylalkohol gefolgert, daß im Aethermolekül nicht gleich viele Kohlenstoffatome, sondern doppelt so viele als im Alkoholmolekül vorhanden sein müssen. Es gelang ihm aber nicht, seiner Ansicht allgemeine Geltung zu verschaffen. Erst 1851 bewies *Williamson* die Richtigkeit der *Gerhardt*-schen Auffassung durch eine neue Synthese des Aethers und der Aether überhaupt, nämlich durch Umsetzung von Natriumalkoholat mit Jodalkyl:

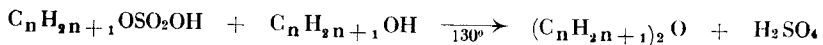


Den Aetherbildungsprozeß aus Alkohol und Schwefelsäure erklärte *Williamson* nunmehr durch andauernde Zersetzung und Neubildung von Aethylschwefelsäure, vermittelt durch den mit ihr bei 140° in Berührung gebrachten Alkohol.

Zunächst bilden Schwefelsäure und Alkohol den Ester:



Diese Reaktion verläuft bereits bei einer Temperatur von weniger als 100°. Bei ungefähr 130° reagiert die Alkylschwefelsäure mit einem weiteren Alkoholmolekül und spaltet den Aether ab, wobei die Schwefelsäure zurückgebildet wird.

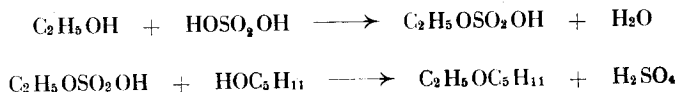


Bei höheren Temperaturen, zum Teil schon bei 140—150°, zerfällt die Alkylschwefelsäure in das entsprechende Olefin und die Schwefelsäure.



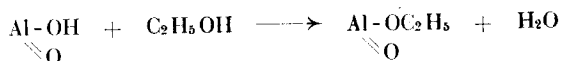
Zum Beweis dieser Theorie der Zwischenstufen kann die Bildung gemischter Aether angeführt werden. Aus Aethylalkohol und Schwefelsäure wird zunächst die Aethylschwefelsäure gebildet. Wenn man nun an Stelle von weitem Aethylalkohol beispielsweise Amylalkohol zufließen läßt, so erhält man den Aethyl-amyliäther:

⁵⁴ A. 77, 37 (1851); A. 81, 77 (1852)

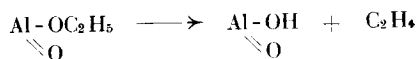


Chancel, dem Williamson mit der Veröffentlichung zuvor kam, hatte, unabhängig von diesem, ungefähr zur gleichen Zeit den Aether durch Erhitzen eines Gemisches von äthylschwefelsaurem Kalium mit Kaliumäthylat bereitet.

Verschiedene Autoren haben sich mit der Wirkung des Aluminiumoxyds bei der Dehydratation des Alkohols befaßt. Ipatiew⁵⁵ fand beim Erhitzen von Alkohol mit Tonerde in einem eisernen Rohr, daß die Reaktionsprodukte aus Aether und Wasser und etwas Alkohol bestanden. Bei der Erhöhung der Temperatur zerfiel der Aether unter dem katalytischen Einfluß der Tonerde in Aethylen und Wasser. Auf Grund dieser Beobachtungen erklärte er die Dehydratation der Alkohole an Aluminiumoxyd auf folgende Weise⁵⁶. Dieser Katalysator ist imstande, chemische Affinitäten abgestuft auszulösen, derart, daß er zunächst aus zwei Molekülen Alkohol ein Molekül Wasser entzieht und weiterhin bei genügend hohen Temperaturen ein weiteres Mol Wasser aus dem Aether unter Bildung von Olefin abspaltet. Den Vorgang der Dehydratation der Alkohole faßt Ipatiew in folgenden drei Formeln zusammen, indem er ein Oxydhydrat von der Formel $(\text{Al} = \text{O})\text{OH}$ als wirksamen Teil des Tonerde-Katalysators annimmt⁵⁷.



Bei genügend hohen Temperaturen bildet sich daraus das Olefin:



Bei niedrigen Temperaturen erfolgt die Bildung von Aether.



Sendere⁵⁸ erklärte die Dehydratation ebenfalls auf Grund der Zwischenstufentheorie.

⁵⁵ B. 37, 2986 (1904)

⁵⁶ Ipatiew, Aluminiumoxyd als Katalysator in der organischen Chemie, 18 (1929)

⁵⁷ Ipatiew, Catalytic Reactions, 541, 552

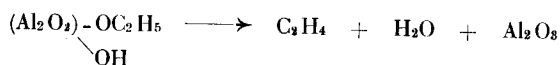
⁵⁸ Bl. (4) 3, 827 (1908)



Weiterhin entsteht bei Temperaturen von 240—260°:



Bei Temperaturen von gegen 300° geht jedoch eine andere Reaktion, die Bildung von Olefin, vor sich.



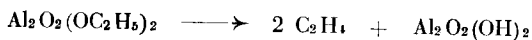
Diese Ueberlegungen stehen der Theorie von *Williams* sehr nahe; auch *Sabatier*⁵⁹ erklärt die Wirkung des Aluminiumoxyds analog derjenigen der Schwefelsäure.



Dieses Alkoholaluminat bildet mit weiterem Alkohol den Aether:



Das Aluminiumoxyd regeneriert sich unter Wasserabspaltung. Bei höheren Temperaturen bildet sich jedoch aus dem Alkoholaluminat das Olefin.



Die Aluminiumalkoholate wurden gegen Ende des letzten Jahrhunderts isoliert⁶⁰ und können als Stütze der Zwischenstufentheorie betrachtet werden.

*Marx*⁶¹ untersuchte die Reaktionskinetik der Zersetzung aliphatischer Alkohole durch heterogene Katalyse. Als Katalysator verwendete er geglühten Bauxit. Dabei fand er, daß Aethyläther und Di-n-Propyläther vollständig in einer Stufe in Olefin und Wasser zerfallen. Die Spaltung des Diisopropyläthers dagegen verläuft in zwei Stufen, nämlich über den Isopropylalkohol als Zwischenstufe.

⁵⁹ *Sabatier*, Die Katalyse, 48 (1927)

⁶⁰ *Gladstone* und *Tribe*, Soc. **41**, 5 (1882)

⁶¹ Z. physikal. Ch. (B) **23**, 33 (1933)

Eine Gruppe von Forschern⁶² vertritt die Auffassung, daß sich bei der Dehydratation von Alkoholen zu Olefinen immer primär Aether bilden. Diese Auffassung wird gestützt durch die Tatsache, daß die Aetherausbeute bei einer bestimmten Temperatur und einer gewissen Kontaktzeit ein Maximum erreicht, um bei größerer Kontaktzeit abzunehmen; der primär gebildete Aether zerfällt sekundär in Olefin.

Eine andere Gruppe von Forschern⁶³ nimmt die Bildung von Aethylenverbindungen an. Die Olefine entstehen durch Umlagerungen dieser Zwischenverbindungen.

Adkins und Perkins⁶⁴ schließen aus ihren Versuchen, daß die Olefine nicht aus den Aethern, sondern direkt aus den Alkoholen gebildet werden.

Langmuir⁶⁵ erklärt, im Gegensatz zu den eben beschriebenen Theorien der Zwischenverbindungen, die Wirkung von festen Katalysatoren durch eine Adsorptionstheorie. Bei der Katalyse handelt es sich um dünne adsorbierte Molekularschichten, die durch ihr spezifisches Verhalten bedingen, daß die Adsorption von chemischen Wechselwirkungen am Katalysator abhängig ist. Taylor⁶⁶ beantwortet die Frage, warum Aluminiumoxyd ausschließlich dehydratisierend wirkt und nicht dehydrierend, indem er darauf hinweist, daß die Adsorption von Wasserdampf, die schon bei gewöhnlicher Temperatur stattfindet, sehr viel größer ist als die Aufnahme von Wasserstoff.

Verschiedene Autoren haben den Einfluß des chemisch gebundenen Wassers auf die Wirksamkeit des Aluminiumoxyd-Katalysators untersucht, worauf hier aber nicht näher eingetreten werden kann⁶⁷. Die Versuche behandeln ausschließlich die Dehydratation von Alkoholen zu Olefinen, da die Aetherbildung den Einblick in die Reaktionskinetik sehr erschwert.

Es wurde versucht, die Wirksamkeit der Katalysatoren mit ihrem Atombau zu erklären⁶⁸. Man ist aber trotzdem heute bei der Suche nach Katalysatoren noch vollständig auf Versuche angewiesen.

⁶² Ipatiew, Pease und Yung, Alvarado, loc. cit.

Kearby und Swann, Ind. Eng. Chem. **32**, 1607 (1940)

⁶³ Nef, A. **318**, 187 (1901); Pearce und Alvarado, J. phys. chem. **29**, 253 (1925)

Pearce und Rice, J. phys. chem. **33**, 692 (1929)

⁶⁴ Am. Soc. **47**, 1163 (1925)

⁶⁵ Am. Soc. **38**, 2267 (1916)

⁶⁶ Z. physikal. Ch., Bodenstein-Festband, 475 (1931)

⁶⁷ Howard, J. phys. chem. **30**, 964 (1926); Weiser und Milligan, J. phys. chem. **38**, 1175 (1934); Dohse und Kälberer, Z. physikal. Ch. (B) **5**, 131 (1929); Dohse Z. physikal. Ch. (B) **6**, 343 (1929); Guichard, C. r. **198**, 573 (1934)

⁶⁸ Cremer, Z. physikal. Ch. (A) **144**, 231 (1929)

6. Reaktionsgeschwindigkeiten der Alkohole bei Veresterung und Dehydratation

A. Theoretisches

An sich reaktionsfähige Gruppen, wie Carbonyl, Hydroxyl, Carboxyl, können unter Umständen in chemisch nahe verwandten Stoffen ungewöhnlich langsam oder praktisch gar nicht reagieren. Die konstitutive Eigentümlichkeit solcher Verbindungen besteht in der Anwesenheit von Substituenten an den Nachbaratomen der reaktionsfähigen Gruppe. Es handelt sich um besonders auffallende Unterschiede der Reaktionsgeschwindigkeit gleichgebauter Gruppen, die leicht mit ein und derselben konstitutiven Eigentümlichkeit in Verbindung zu bringen sind. So ist die Auffassung von der sterischen Hinderung oder Abschirmung entstanden⁶⁹. Sie hat — mehr oder weniger klar — oft nur rein qualitative Feststellungen, oft aber auch quantitative Messungen zur Grundlage. Ein Versuch, den räumlichen Bau der Moleküle mit der Geschwindigkeit ihrer chemischen Umsetzungen in Zusammenhang zu bringen, erfordert unbedingt eine Diskussion über die Faktoren, welche die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen können.

Die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion läßt sich allgemein als die in der Zeiteinheit stattfindende Aenderung der Konzentration der Reaktionsteilnehmer definieren: sie ist proportional dem Produkt der Konzentration der an der Umsetzung beteiligten Stoffe. Die Proportionalitätskonstante k , die Geschwindigkeitskonstante, ist der geeignete Maßstab, um die Geschwindigkeiten chemischer Reaktionen in Abhängigkeit von irgendwelchen Faktoren miteinander zu vergleichen. Die rechnerische Festlegung der Geschwindigkeitskonstante wird bestimmt durch die Zahl der miteinander zur Reaktion gelangenden Moleküle, also durch die Ordnung der Reaktion. Für eine monomolekulare Reaktion ergibt sich die Formel⁷⁰:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{c_0}{c}$$

⁶⁹ **Kehrmann**, B. 23, 130 (1890); J. pr. 42, 134 (1890); Literaturübersicht: B. 41, 4357 (1908)

V. Meyer, B. 27, 510, 1580 (1894); Literaturübersicht: B. 41, 4695 (1908)

⁷⁰ **Eucken**, Lehrbuch der chemischen Physik, 586 (1. Aufl., 1930)

wobei k die Geschwindigkeitskonstante, t die Reaktionszeit, c_0 die Konzentration des an der Reaktion beteiligten Stoffes zur Zeit 0, c die Konzentration dieses Stoffes zur Zeit t bedeuten. Die Gleichung für bimolekulare Reaktionen ist etwas komplizierter. Die Geschwindigkeit der chemischen Reaktionen nimmt im allgemeinen mit steigender Temperatur stark zu. Der Temperaturkoeffizient ist je nach der untersuchten Reaktion von Stoff zu Stoff verschieden. Die Beziehung zwischen Geschwindigkeitskonstante und Temperatur läßt sich durch die Arrhenius'sche Gleichung darstellen:

$$k = C \cdot e^{-\frac{Q}{R \cdot T}}$$

Dabei bedeuten k die Geschwindigkeitskonstante, C die sog. Aktions- oder Stoßkonstante (die Zahl der Zusammenstöße der Moleküle), Q die Aktivierungsenergie, die einem normalen Molekül zugeführt werden muß, damit es in die aktive, reaktionsfähige Form übergeht, T die absolute Temperatur und R die Gaskonstante. Aus 2 Geschwindigkeitskonstanten lassen sich die Werte Q und C berechnen⁷¹.

Aus den Geschwindigkeitskonstanten der hin- und rückläufigen Reaktion läßt sich die Massenwirkungskonstante einer zu einem Gleichgewicht führenden Reaktion, die Gleichgewichtskonstante K , berechnen:

$$K = \frac{k_1}{k_2}$$

Sterischer Bau und Reaktionsgeschwindigkeit

Zwei Moleküle können nur dann miteinander reagieren, wenn sie zusammenstoßen, und zwar ist es notwendig, daß sie mit ihren reaktionsfähigen Gruppen (Bezirken) aufeinander treffen. Mindestens eines der beiden Moleküle muß dabei die Aktivierungsenergie Q zugeführt erhalten haben, muß sich also in einem besonders aktiven Zustand befinden. Die Reaktionsgeschwindigkeit kann also in zweifacher Hinsicht vom räumlichen Bau der Moleküle beeinflußt werden. 1. Form und Größe der Moleküle können die Wahrscheinlichkeit des Zusammenstoßes der Moleküle mit ihren reaktionsfähigen

⁷¹ Hückel, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, 2, 409 (3. Aufl., 1940)

Gruppen vergrößern oder verringern. Besonders deutlich kann dieser Einfluß des Molekülbaues in homologen Reihen beobachtet werden. Wachsende Größe des Moleküls verringert die Wahrscheinlichkeit des Auftreffens eines andern Moleküls auf den reaktionsfähigen Bezirk. 2. Die reaktionsfähige Gruppe kann von Substituenten derart umgeben sein, daß der Zutritt eines weitem Moleküls aus Gründen der Raumerfüllung nicht erfolgen kann (sterische Abschirmung). In diesem Falle ist eine Reaktion nur beim Zusammenstoß besonders energiereicher Moleküle möglich. Eine Abschirmung dieser Art wird vor allem eine Vergrößerung der Aktivierungsenergie zur Folge haben.

Daneben können auch noch katalytische Wirkungen und das Lösungsmittel einen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeiten ausüben. Es ergibt sich somit eine Reihe von Möglichkeiten, nach theoretischen Zusammenhängen zwischen räumlichem Bau der Moleküle und Reaktionsgeschwindigkeit zu suchen.

B. Resultate von Untersuchungen

a) Der Einfluß des räumlichen Baues des Lösungsmittels

ist von Mentschutkin⁷² untersucht worden, wobei er für die gleiche Reaktion die verschiedenen Alkohole auf ihren Einfluß untersuchte. Er fand dabei eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit von Methanol ($k = 0,0516$) über Aethylalkohol ($k = 0,0366$) zum Isobutylalkohol ($k = 0,0258$). Mit wachsender Länge der Kohlenstoffkette nimmt die Wahrscheinlichkeit des Zusammentreffens der reaktionsfähigen Bezirke ab. Diese sind auch beim Lösungsmittel von Bedeutung, wenn man annimmt, daß die reaktionsfähige Vorverbindung aus Lösungsmittel und Reaktionspartner zustande kommt und daß der Umsatz proportional deren Konzentration erfolgt. Aehnliche Schlußfolgerungen ergeben sich für die Lage der Gleichgewichtskonstanten von Keto-Estern in verschiedenen Alkoholen⁷³.

⁷² Z. physikal. Ch. 5, 589 (1890)

⁷³ Großmann, Z. physikal. Ch. 109, 305 (1924)

b) Sterische Abschirmung und Aktivierungsenergie.

Ein Zusammenhang zwischen sterischen Einflüssen auf die Reaktionsgeschwindigkeit und Aktivierungsenergie muß sich ergeben auf Grund der beiden Gleichungen:

$$K = C \cdot e^{-\frac{Q}{R \cdot T}}$$

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{Q}{R \cdot T^2}$$

Auf Grund dieser Gleichungen hat H ü c k e l versucht, zu einer bessern Definition des sehr allgemeinen Begriffes der sterischen Hinderung zu gelangen⁷⁴. Er befaßt sich vorwiegend mit der Konstanten C, für die er den Namen „Aktionskonstante“ einführt. Er studiert die Auswirkung konstitutiver Einflüsse auf die Konstante. Seine Untersuchungen bedeuten sicher einen wesentlichen Fortschritt auf diesem Gebiete. Es ist aber hierzu zu bemerken, daß nur in sehr vorsichtiger Weise Schlußfolgerungen über die Größe der Aktionskonstanten gezogen werden dürfen, was sich in den von H ü c k e l stammenden Tabellen in den Werten für die Aktionskonstante offenbart. Sie verändern sich ohne offensichtliche Zusammenhänge mit der Konstitution. Diese Tatsache findet ihre Erklärung darin, daß zur Berechnung der Aktionskonstanten in Lösung eine genaue Bestimmung der Aktivierungsenergie erforderlich, aber nicht genauer als bis auf 500 bis 1000 cal möglich ist.

c) Sterische Einflüsse und Geschwindigkeitskonstante.

I. Verhalten der Alkohole als Esterkomponente

a) Esterbildung.

Die ersten Untersuchungen über Esterifizierung aliphatischer Alkohole gehen auf M e n t s c h u t k i n⁷⁵ zurück, der den Umsatz von Essigsäureanhydrid mit Alkoholen in Abhängigkeit von deren Konstitution studierte. Die Umsetzungen wurden in Benzollösung bei 100° vorgenommen (Spalte I). In der Spalte II der Tabelle 7 sind die Untersuchungen von N o r r i s und A s h d o w n⁷⁶ angeführt, die die

⁷⁴ B. 61, 1517 (1928)

⁷⁵ B. 30, 2783 (1897)

⁷⁶ Am. Soc. 47, 837 (1925); Am. Soc. 49, 2646 (1927)

Geschwindigkeit der Umsetzung zwischen verschiedenen Alkoholen und p-Nitrobenzoylchlorid in Aether studierten.

Tabelle 7. Geschwindigkeitskonstanten der Veresterung aliphatischer Alkohole.

Primäre Alkohole	I	II	Sekundäre Alkohole	I	II	Tertiäre Alkohole	I	II
	Methyl	660,9		18,4	Isopropyl sekundärer Butyl		88,8 73,8	1,01 0,74
Aethyl	305,4	8,45						
n-Propyl	288,0	6,59						
n-Butyl	279,0	7,03						

Spalte I: Umsatz mit Essigsäureanhydrid; k (100^0) · 10^4

Spalte II: Umsatz mit p-Nitrobenzoylchlorid; k (25^0) · 10^2

Diese Untersuchungen zeigen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit bei den primären Alkoholen größer ist als bei den sekundären, bei diesen wiederum größer als bei den tertiären. Vergleicht man die Geschwindigkeitskonstanten der primären Alkohole miteinander, so zeigt es sich, daß die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Kettenlänge abnimmt. Aehnliche Resultate zeitigten die Untersuchungen der Veresterung verschiedener Alkohole mit Ameisensäure⁷⁷, sowie mit Essigsäure und Trichloressigsäure⁷⁸.

β) Verseifung.

Die Verseifung von Estern bei Gegenwart von Hydroxylionen wurde von verschiedenen Forschern gründlich untersucht⁷⁹. Die folgende Tabelle gibt Aufschluß über einige Versuchsergebnisse.

Tabelle 8. Verseifungsgeschwindigkeiten der Essigester.

Ester von	$k_{9,4^0}$	k_{20^0}
Methylalkohol	209,1	470
Aethylalkohol	138	274
n-Propylalkohol	115	253
n-Butylalkohol	—	2,35
Isopropylalkohol	—	75,6
Isobutylalkohol	97,2	212
sekundärer Butylalkohol	—	48,9
tertiärer Butylalkohol	—	4,86

⁷⁷ Kailan und Brunner, M. 51, 334 (1929)

⁷⁸ Petrenko-Kritschenko, Z. physikal. Ch. 115, 289 (1925)

Holleman, Lehrbuch der organischen Chemie, 104 (1915)

⁷⁹ Reicher, A. 228, 257 (1885); Smith und Olson, Z. physikal. Ch. 13, 561 (1894); Skrabal und Hugetz, M. 47, 17 (1926)

Die Verhältnisse liegen hier gleich wie bei der Veresterung: in der Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit kommt die mit steigender Abschirmung geringer werdende Wahrscheinlichkeit erfolgreicher Zusammenstöße der Moleküle zum Ausdruck.

II. Dehydratisierung von Alkoholen

a) Dehydratisierung zu Olefinen.

Mark und Dohse⁸⁰ haben den Versuch unternommen, die Geschwindigkeit des Zerfalls einiger Alkohole in die entsprechenden ungesättigten Kohlenwasserstoffe und Wasser an Bauxitkontakten zu messen. Dabei handelt es sich um eine heterogene, nach nullter Ordnung verlaufende Reaktion. Sie spielt sich im Gasraum ab und läßt sich kinetisch sehr einfach behandeln. Die Ermittlung der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten ergibt bemerkenswerte Beziehungen zwischen der Aktivierungsenergie und der chemischen Konstitution.

Tabelle 9. Aktivierungsenergien aliphatischer Alkohole bei ihrer Dehydratation zu Olefinen.

Alkohol	I Aktivierungsenergie gefunden cal.	II Aktivierungsenergie berechnet cal.	III Einfluß der Methyl- substitution auf die Aktivierungsenergie
Aethylalkohol	31 000	31 000	
n-Propylalkohol	28 500	28 500	
n-Butylalkohol	28 000	28 000	
sekundärer Propylalkohol	25 500	25 500	
Isobutylalkohol	26 000	26 000	
sekundärer Butylalkohol .	24 000	23 000	
tertiärer Butylalkohol .	20 000	20 000	
tertiärer Amylalkohol .	17 500	17 500	

α -Methyl
↓
-5500 cal.

β -Methyl
↓
-2500 cal.

γ -Methyl
↓
-500 cal.

Bei Betrachtung dieser Tabelle kann festgestellt werden, daß die Geschwindigkeit der Wasserabspaltung bei den primären Alkoholen nicht stark differiert. Sie ist größer bei den sekundären und nimmt noch mehr zu bei den tertiären Alkoholen.

⁸⁰ Z. physikal. Ch. 5, 131 (1929); 6, 343 (1930)

Es ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen der Aktivierungsenergie und der Konstitution der dehydratisierten Alkohole: Man kann sich die in der Tabelle erwähnten Alkohole durch Substitution einer Methylgruppe auseinander entstanden denken. Führt man Methyl in α -Stellung ein, so erniedrigt sich die Aktivierungswärme um 5500, bei Substitution in β -Stellung um 2500, in γ -Stellung um 500 cal. Wie Spalte II der Tabelle 9 zeigt, kann man auf diese Weise die Aktivierungsenergien sogar berechnen. Mit Hilfe statistischer Betrachtungen läßt sich aus dem Einfluß der Methylsubstitution auf die Aktivierungsenergie der relative Abstand von Methyl- und Hydroxylgruppe berechnen. Man erhält dasselbe Resultat wie bei der Bestimmung dieses Abstandes aus der Tetraedervorstellung und den bekannten Atomradien. Man kann ferner die Reaktionserleichterung mit steigender Methylsubstitution voraussehen, wenn man beachtet, daß statistisch die Wahrscheinlichkeit wächst, daß bei Molekülschwingungen Hydroxylgruppe und α -ständige Methyl- oder Methylengruppe sich nahe kommen. Die Dehydratisierung von Alkoholen zu Olefinen läßt sich somit auf Grund der Raummodelle recht gut voraussehen.

β) Dehydratisierung zu Aethern.

Für diese Reaktion liegen keine quantitativen Messungen vor wie für die bisher besprochenen Reaktionen, da die Bildung von Aethern den Einblick in die Reaktionskinetik der Dehydratation sehr erschwert. Wir können uns nur auf die vorliegenden, rein qualitativen Feststellungen der bisherigen Untersuchungen stützen.

Bei der Gewinnung von Aethern mit Schwefelsäure ist festzustellen, daß sich der Methylalkohol am leichtesten zu Aether dehydratisieren läßt; auch der Aethylalkohol kann fast quantitativ in Aether umgewandelt werden. Schon beim n-Propylalkohol stößt aber die Gewinnung von Aether auf Schwierigkeiten.

Für die Dehydratation mittels fester Katalysatoren gilt ähnliches. Der Methylalkohol läßt sich besonders leicht in Aether überführen. Beim Aethylalkohol ist die Ausbeute schon geringer; sie nimmt mit zunehmender Länge der Kohlenstoff-Kette der Alkohole rasch ab. Die sekundären Alkohole, deren Wasserabspaltung leichter erfolgt, geben nur ausnahmsweise Aether, gewöhnlich nur ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Auch von den tertiären Alkoholen gelangt man meist nicht zu den Aethern, wohl aber mit größter Leichtigkeit zu den Olefinen.

Diese Ergebnisse stimmen gut überein mit den Ergebnissen der oben beschriebenen Reaktionen. Bei der Veresterung wie auch bei der Verseifung der Ester handelt es sich um bimolekulare Reaktionen, bei denen die Wahrscheinlichkeit erfolgreicher Zusammenstöße der Moleküle mit steigender Abschirmung geringer wird, was zu einer Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit führen muß. Nun ist auch die Dehydratation der Alkohole zu Aethern eine bimolekulare Reaktion, da zwei Moleküle Alkohol unter Austritt eines Moleküls Wasser ein Molekül Aether bilden. Die Geschwindigkeit der Aetherbildung wird also abnehmen von den primären über die sekundären zu den tertiären Alkoholen; bei den primären Alkoholen wird mit zunehmender Länge der Kette der Kohlenstoffatome die Geschwindigkeit ebenfalls abnehmen, während sich die Geschwindigkeit der Olefinbildung gerade umgekehrt verhält. Hier haben wir es mit einer monomolekularen Reaktion zu tun, da ein Molekül Alkohol mit sich selbst reagiert, indem es in ein Molekül Wasser und ein Molekül ungesättigten Kohlenwasserstoffes zerfällt. Hierfür gilt das unter dem Abschnitt „Dehydratation zu Olefinen“ Erwähnte, wo erklärt wird, daß die Geschwindigkeit der Wasserabspaltung mit steigender Alkylsubstitution zunimmt.

d) Gleichgewichtskonstante und sterische Einflüsse

Der Zusammenhang der Gleichgewichtskonstanten mit sterischen Einflüssen kann keineswegs als geklärt gelten. Aus der Definition der Gleichgewichtskonstanten als Quotient der Geschwindigkeitskonstanten der hin- und rückläufigen Reaktion geht hervor, daß sich die sterische Abschirmung auf die Geschwindigkeitskonstante sowohl der hin- wie der rückläufigen Reaktion auswirkt und folglich in der Lage der Gleichgewichtskonstanten zum Ausdruck kommt.*

7. Ueber die technische Anwendung der kontakt-katalytischen Herstellung von Aether

Für die Einführung der Herstellung von Aethern, hauptsächlich natürlich von Aethyläther, auf dem Wege der Kontaktkatalyse in der Technik war eine genaue Abwägung der Vor- und Nachteile dieses Verfahrens gegenüber dem bisher ausschließlich angewendeten Verfahren der Dehydratation durch Schwefelsäure maßgebend.

* **Freudenberg**, Stereochemie (1933)

Vorteile:

1. Anwendung eines sehr billigen Katalysators, der sich fast unbeschränkt hält und zudem durch einfaches Lösen, Verdampfen und Calcinieren leicht regenerierbar ist.

2. Das Verfahren braucht keine Schwefelsäure mehr.

3. Durch diesen Wegfall der Schwefelsäure ist es nicht mehr nötig, so große Apparaturen zu verwenden; sie können aus billigerem Material hergestellt werden, im Gegensatz zu den Aetherblasen aus Hartblei, die zudem keine lange Lebensdauer aufweisen, da sie durch die heiße Schwefelsäure angegriffen werden.

4. Der erhaltene Aether ist sehr rein. Da keine Schwefelsäure mitgerissen werden kann und sich keine schwefelhaltigen Gase bilden, fällt die Behandlung des Aethers mit Sodalösung weg.

5. Es lassen sich bei dieser Aetherherstellung auch sehr schwache Alkohole mit großem Wassergehalt zu Aether dehydratisieren.

Nachteile:

1. Das Reaktionsprodukt enthält neben Wasser und Aether auch nicht umgesetzten Alkohol, der die Gewinnung des Aethers erschwert.

2. Die Ausbeute an Aether bei einmaligem Durchgang des Alkohols beträgt nur zirka 80 % gegenüber 95 % bei der Herstellung mit Schwefelsäure.

3. Als Nebenprodukt entstehen etwa 2—4 % Aethylen, mit Schwefelsäure dagegen nur Spuren.

4. Die Reaktionstemperatur beträgt 200—230° (bei Verwendung von entwässertem Kaliumalaun als Katalysator), was einen größern Wärmeaufwand bedingt gegenüber dem alten Verfahren, das bei 130—140° arbeitet.

Es gelingt jedoch ziemlich leicht, diese Nachteile zu überwinden, womit einer technischen Anwendung des Verfahrens nichts mehr im Wege steht. Verschiedene Literaturstellen sprechen von der Anwendung dieses Verfahrens in der Technik, ohne aber genauere Angaben über die Apparatur anzuführen⁸¹.

Wohl das größte Problem bildet die Trennung des Reaktionsgemisches in Wasser, Alkohol und Aether. Es liegen Untersuchungen vor, besonders von J a t k a r und W a t s o n⁸², die durch fraktionierte

⁸¹ Vgl. dazu den Abschnitt 3 a) des „Allgemeinen Teils“

⁸² J. Soc. Chem. Ind. 45 T, 168 (1926)

Kondensation zu vollkommen reinem Aether gelangen konnten. Untersuchungen am hiesigen Institut bestätigten diese Ergebnisse.

Durch genaue Regulierung der Temperatur läßt sich die Bildung von Aethylen auf ein Minimum von etwa 2% beschränken.

Der Vorteil des sehr billigen Katalysators und des Wegfalls der Schwefelsäure und damit der sehr teuren Apparatur läßt den größeren Wärmeaufwand unwichtig erscheinen, der zudem durch Einschalten eines guten Wärmeaustauschers nicht so bedeutend sein sollte.

Einer Anwendung dieser Gewinnungsart in der Technik steht also nichts im Weg; sie sollte sich im Gegenteil gegenüber dem alten Verfahren allmählich ganz durchsetzen können.

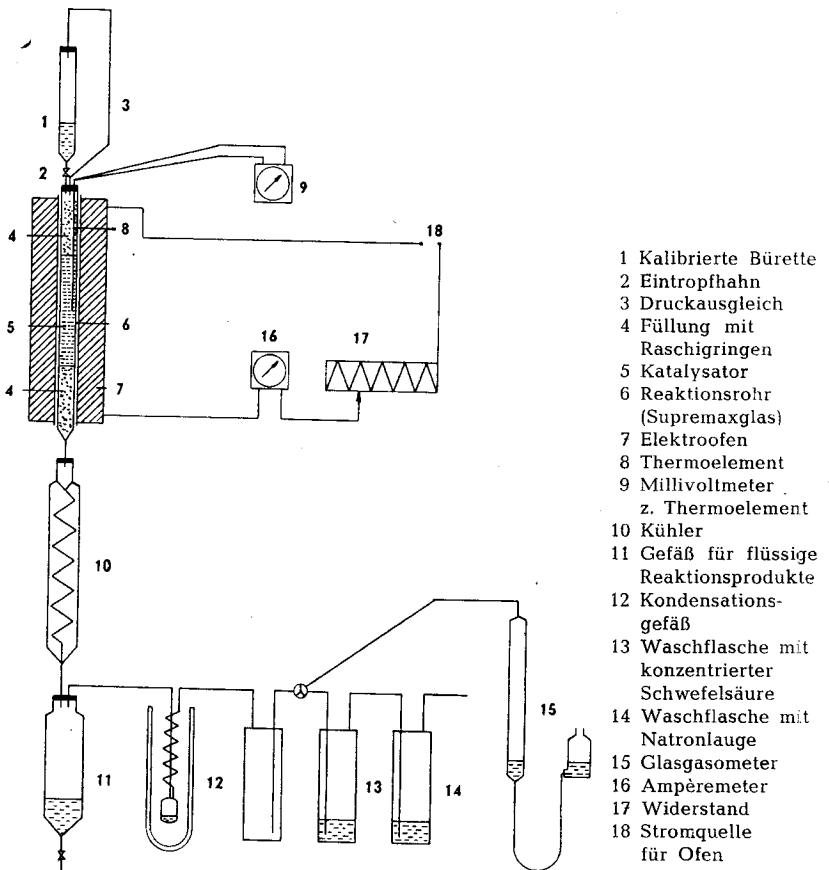
Praktischer Teil

1. Allgemeines

A. Schema und Beschreibung der Apparatur

Auf Grund der Literaturstudien und nach verschiedenen Versuchen wurde folgende Apparatur zusammengestellt, die sich sehr gut bewährte.

Figur 1. Apparatur zur Dehydratation der Alkohole



Die Eintropfvorrichtung. Der Alkohol befindet sich in einer kalibrierter Bürette mit Eintropfhahn. Dieser Hahn ist mit einer Verlängerung versehen zur feinen Einstellung der Tropfgeschwindigkeit. Mit dem Druckausgleichsrohr ist es möglich, die Tropfgeschwindigkeit konstant zu halten.

Der Ofen mit Reaktionsrohr. Der Ofen besteht aus einem Porzellanrohr, auf das der Heizdraht aufgewickelt wurde. Asbest in einem Blechrohr garantiert gute Isolierung.

Für die Versuche ist die Möglichkeit genauer Einstellung der Reaktionstemperatur eine der wichtigsten Bedingungen. Sie wird durch ein Ampèremeter mit Widerstand und das Thermometer mit Millivoltmeter gewährleistet.

Das Reaktionsrohr besteht aus Supremaxglas. Es hat einen innern Durchmesser von 1,6 cm und liegt nicht direkt am Porzellanrohr des Ofens an, sondern ist durch eine isolierende Luftschicht von diesem getrennt. Dadurch können lokale Ueberhitzungen vermieden werden. Die Füllung des Reaktionsrohres besteht zuoberst aus einer Schicht von Supremax-Raschigringen. In diesem Raume verdampft der zugeführte Alkohol. Weiter nach unten folgt der Katalysator, und zuunterst im Reaktionsrohr befindet sich noch einmal eine Schicht Raschigringe.

Das Eisen-Konstantan-Thermoelement ist von oben bis in die Mitte des Reaktionsraumes eingeführt. Das Schutzröhrchen dazu ist nicht das normale aus Ton. Man verwendet ein Glasröhrchen aus Supremaxglas, um jede Katalysatorwirkung auszuschalten, und um mehr Raum für den Katalysator zu haben. Während der Reaktion befindet sich das Ende des Thermoelementes mitten im Katalysatorraum.

Die Kondensationsvorrichtung. Aus dem Reaktionsrohr treten die Reaktionsprodukte nach dem Durchlaufen eines Kühlers in ein Reagensglas mit Hahn. Die flüssigen Produkte werden hier aufgefangen und können durch den Ablasshahn zur Prüfung entnommen werden (nicht umgesetzter Alkohol, Dehydrationswasser und zum Teil Aether).

Die gasförmigen Produkte gelangen durch ein Ableitungsrohr in ein Kondensationsgefäß, das durch Trockeneis gekühlt wird. Der verflüssigte Aether kann hier vollständig aufgefangen und entnommen werden.

Die Gase, die bei der Reaktion entstanden sind (Aethylen usw.), werden durch eine mit konzentrierter Schwefelsäure beschickte

Waschflasche und durch eine Waschflasche mit Natronlauge absorbiert, wenn sie nicht gemessen werden sollen. Die Messung erfolgt in einem kalibrierten Gasgasometer, von wo die Gase noch zur evtl. Analyse abgelassen werden können. Die Sperrflüssigkeit im Gasometer besteht aus schwach angesäuerter, gesättigter Natriumsulfat-Lösung. Dieser Gasometer ist der gleiche, wie er für Gasanalysen Verwendung findet.

B. Reindarstellung der verwendeten Alkohole

Die käuflichen Alkohole wurden in Portionen von 500 ccm über 200 g frisch geglühtem Kalk während ungefähr 15 Stunden (über Nacht) in einem Rundkolben am Rückflußkühler gekocht. Die nachfolgende Destillation mit einer Kolonne zeigte, daß die Ausgangsprodukte rein waren; es mußten nur ganz kleine Vorläufe ausgeschieden werden.

C. Aufarbeitung der Reaktionsprodukte und Prüfung der Reinheit

Es wurden zwei verschiedene Wege beschritten, die, wie nachgewiesen werden konnte, zum gleichen Resultat führten.

1.⁸³ Das Reaktionsprodukt wurde mit zwei Äquivalenten fein gepulvertem, geschmolzenem Chlorcalcium versetzt, wobei man jede Ueberhitzung vermied; wenn nötig wurde gekühlt. Man ließ über Nacht stehen und destillierte den Aether aus dem Oelbade ab. Zur weitem Trennung des Aethers vom Alkohol wurde das Destillat mit Wasser gewaschen und mit metallischem Natrium versetzt, bis kein Wasserstoff mehr entwickelt wurde, auch nicht beim Erwärmen auf dem Wasserbade. Durch nochmalige Destillation konnte der Aether vollkommen rein erhalten werden mit einheitlichem Siedepunkt.

Die Ausbeute an Rohprodukt war, nach der Behandlung mit Chlorcalcium, in allen Fällen 2—2,5 mal größer als die Ausbeute des ganz reinen Produktes.

⁸³ Linnemann, A. 161, 36 (1872)

2.⁸⁴ Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser ausgeschüttelt und dann mit Calciumchlorid behandelt zur Entfernung des Alkohols. Nach Destillation aus dem Oelbade wurde mit metallischem Natrium getrocknet und nochmals destilliert, wobei ein vollkommen reines Produkt erhalten werden konnte.

Diese zweite Art der Aufarbeitung hat den Vorteil eines geringern Zeitaufwandes für sich, ergibt aber in bezug auf Reinheit und Menge des Endproduktes das gleiche Resultat wie die erste Art.

Das Verhältnis Rohprodukt zu Reinprodukt betrug hier ebenfalls 2—3:1. Rohprodukt: Destillat nach der Behandlung mit Chlorcalcium.

Die in den Tabellen mit den Versuchsergebnissen angegebenen Prozentzahlen beziehen sich immer auf das vollkommen reine Endprodukt.

Zur Prüfung der Aether wurden Refraktion und spezifisches Gewicht bestimmt, was neben dem Siedepunkt für eine genaue Definition der Reaktionsprodukte hinreichend war.

D. Bestimmung der Löslichkeit von n-Butylalkohol und Isobutylalkohol in Wasser und des Wassers in diesen Alkoholen

Die Angaben in der Literatur über die Löslichkeit der beiden verwendeten Butylalkohole, des n-Butylalkohols und des primären Isobutylalkohols, in Wasser und des Wassers in diesen beiden Alkoholen sind zum Teil widersprechend, weshalb sich das Bedürfnis nach einer genauen Bestimmung aufdrängte.

Es wurden Lösungen von steigendem Gehalt von Alkohol in Wasser und von Wasser in Alkohol hergestellt. Die Brechungsindices dieser verschiedenen Lösungen wurden bei einer Temperatur von 20° gemessen und in einer graphischen Darstellung zusammengefaßt. Der Verlauf dieser Kurven ergab jeweils eine scharfe Knickung, die die Grenze der Löslichkeit bezeichnete.

Es lösen sich:

- 11 Teile n-Butylalkohol in 100 Teilen Wasser,
- 11 Teile Isobutylalkohol in 100 Teilen Wasser,
- 16 Teile Wasser in 100 Teilen n-Butylalkohol und
- 15 Teile Wasser in 100 Teilen Isobutylalkohol.

⁸⁴ Michael und Wilson, B. 39, 2574 (1906)

2. Untersuchung verschiedener Katalysatoren

Auf Grund der Studien in der Literatur wurde eine Gruppe von Katalysatoren ausgewählt, die sich zum größten Teil bei der Dehydratation von Alkoholen bereits als sehr wirksam erwiesen hatten. Diese Katalysatoren wurden auf ihre Wirksamkeit bei der Dehydratation von Aethylalkohol, zum Teil auch n-Butylalkohol, unter Gewährleistung der Vergleichsmöglichkeiten, untersucht und untereinander verglichen, um für die weitem Untersuchungen — Herstellung der Aether von n-Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl- und Isobutylalkohol und Herstellung der gemischten Aether dieser Alkohole untereinander, sowie auch mit Methyl- und Aethylalkohol — denjenigen Katalysator zu finden, der die besten Ausbeuten an Aether zu liefern vermag.

Es wurden folgende Katalysatoren hergestellt:

- a) Aluminiumhydroxyd, gefällt aus einer Lösung von Natriumaluminat durch:
Stehenlassen der Aluminatlösung: Katalysator A₁;
Einleiten von Kohlensäuregas: Katalysator A₂;
Zugabe von Schwefelsäure: Katalysator A₃;
- b) Aluminiumhydroxyd, gefällt mittels Ammoniaks aus einer Lösung von Aluminiumsulfat: Katalysator B.
- c) Aluminiumhydroxyd, gefällt mittels Ammoniaks aus einer Lösung von Aluminiumnitrat: Katalysator C.
- d) Aluminiumhydroxyd, gefällt mittels Ammoniaks aus einer Lösung von Kaliumalaun: Katalysator D.
- e) Bei 200° entwässerter Kaliumalaun: Katalysator E.
- f) Entwässertes Aluminiumsulfat mit Zugabe von Natriumsulfat: Katalysator F.
- g) Entwässertes Aluminiumsulfat: Katalysator G.
- h) Entwässertes Gemisch von Kaliumalaun und Aluminiumsulfat: Katalysator H.

Ueber die Herstellung von Aethyläther finden sich in der Literatur schon viele Angaben, die als Grundlage für die Untersuchung der Wirksamkeit der Katalysatoren dienen konnten⁸⁵. So finden wir in der Literatur folgende Angaben der Bedingungen, unter denen eine maximale Bildung von Aether erhalten wurde:

⁸⁵ Vgl. dazu den Abschnitt „Literaturübersicht“

günstigste Temperatur: 240—275°;

günstigste Durchgangsgeschwindigkeit des Alkohols:

15 ccm pro Stunde bei 40 ccm Katalysatorvolumen.

Zu den Temperaturangaben ist folgendes beizufügen: übereinstimmend kommen die verschiedenen Forscher zum Resultat, daß die Aetherbildung bei ungefähr 150° beginnt und dann ansteigt, bis sie zwischen 240° und 275° ihr Maximum erreicht. Nachher sinkt sie ab, da die Aethylenbildung mit steigender Temperatur stark zunimmt.

Die Angaben über die günstigsten Durchgangsgeschwindigkeiten sind weniger zahlreich.

Auf Grund dieser Ueberlegungen und Beobachtungen wurden die Versuche im Temperaturintervall von 150° bis 350° durchgeführt bei Durchgangsgeschwindigkeiten zwischen 5 und 60 ccm Alkohol in der Stunde bei einem Katalysatorvolumen von ca. 50—70 ccm.

Das Reaktionsrohr wurde bei allen Versuchen mit 32 g Katalysator beschickt.

A. Katalysator A₁

Herstellung: Ausfällen von Aluminiumhydroxyd durch Stehenlassen einer 10 %igen Lösung von Natriumaluminat⁸⁶.

Man stellte auf dem weiter unten beschriebenen Wege⁸⁷ eine 10 %ige Natriumaluminat-Lösung her und ließ sie während 96 Stunden stehen. Der gebildete Niederschlag wurde durch Dekantieren gewaschen und bei 400° getrocknet. Die Ausbeute betrug beim ersten Ansatz 11 %, beim zweiten 9 %.

Untersuchung der Wirksamkeit: Es wurde Abstand genommen von einer Untersuchung dieses Katalysators, da die Ausbeute bei der Herstellung zu klein ist und die Darstellung zu viel Zeit in Anspruch nimmt. Es handelt sich um einen sehr unvorteilhaften Katalysator.

B. Katalysator A₂

Herstellung: Ausfällen von Aluminiumhydroxyd aus der Natriumaluminatlösung durch Einleiten von Kohlensäuregas⁸⁸.

In einem Becherglas von 2 Litern Inhalt wurden 1500 ccm konzentrierte Natronlauge von 40° B_e zum Sieden erhitzt. Dann wurde 1 kg technisches Aluminium-

⁸⁶ Clark, Graham und Winter, Am. Soc. 47, 2751 (1925)

⁸⁷ Vgl. „Katalysator A₂“

⁸⁸ Nach einer am Institut ausgearbeiteten Spezialvorschrift

hydroxyd in kleinen Portionen unter ständigem Rühren eingetragen und so lange weiter sieden gelassen, bis eine gelbliche, trübe durchschimmernde Lösung entstanden war. Diese Lösung ließ man erkalten. Um das Aluminiumhydroxyd vollständig ausfällen zu können, muß die Aluminatlösung ein spezifisches Gewicht von 1,32 oder eine Konzentration von 35⁰ Bé besitzen. Man verdünnte mit Wasser. Die Lösung wurde auf 40⁰ erwärmt und dann Kohlensäuregas eingeleitet. Der Kohlensäurestrom, der unter Rühren eingeleitet wurde, betrug eine bis zwei Blasen in der Minute. Unter Beibehaltung aller Bedingungen wurde während 50 Stunden Gas eingeleitet. Anfänglich wurde die Lösung durch schon früher gewonnenes Aluminiumhydroxyd der gewünschten Korngröße geimpft, wodurch die Fällung angeregt wurde. Nach 50 Stunden ließ man den entstandenen Niederschlag durch Stehenlassen sich absetzen. Die überstehende Lösung wurde abgegossen und die noch etwa 30 % der anfänglich angewandten Aluminiumhydroxyd-Menge enthaltende Lösung durch das Verfahren des „Ausrührens“ gefällt. Die abgegossene Lösung wurde verdünnt, bis sie eine Konzentration von 25⁰ Bé aufwies. Dann wurde sie mit schon gefälltem Aluminiumhydroxyd geimpft und bei 50⁰ 43 Stunden lang gerührt. Die Gesamtausbeute konnte so von ungefähr 70 % auf gegen 90 % gesteigert werden. Die Fällung war etwas flockiger und gröber. Der Niederschlag wurde durch Dekantieren ausgewaschen, bis die überstehende Lösung auf Phenolphthalein neutral reagierte. Man nutschte ab und trocknete bei einer Temperatur von 300⁰. Ausbeute: 86 %.

Untersuchung der Wirksamkeit.

Tabelle 10. Herstellung von Aether mit dem Katalysator A₂.

Versuch Nr.	Alkohol ccm	Dauer Min.	Temperatur °C	Aether in % der Theorie
1	10	30	225	17,5
2	5	30	225	15,3
3	20	30	225	23,4
4	15	30	225	19,3
5	50	60	250	39,1
6	15	30	250	26,2
7	5	30	250	33,0
8	5	30	250	28,5
9	15	150	250	48,5
10	20	120	250	58,0
11	40	120	250	65,3
12	45	120	250	64,6
13	25	120	250	60,5
14	15	30	250	47,5
15	10	30	260	61,7
16	15	15	270	20,2
17	20	60	270	41,3
18	12	30	270	59,5
19	40	50	280	36,2
20	10	60	280	23,3
21	10	30	280	60,0
22	40	30	zu rasch, nicht durchführbar	

Tabelle 11. Zusammenstellung der Durchschnitts-Resultate mit dem Katalysator A₂, geordnet nach Temperaturen und Durchgangsgeschwindigkeiten.

Reaktions- temperatur	Aether in % der Theorie	Durchgangsgeschwindigkeit	Aether in % der Theorie
225 ⁰	18,9	10 ccm Alkohol/Stunde	38,2
250 ⁰	47,1	20—30 ccm " "	48,5
260 ⁰	61,7	40—50 ccm " "	32,9
270 ⁰	50,4	über 50 ccm " "	20,2
280 ⁰	39,8		

Bestes Resultat: 65,3 % Aether, bester Durchschnitt: 61,7 % bei einer Reaktionstemperatur von 260⁰.

Günstigste Durchgangsgeschwindigkeit: 20—30 ccm Alkohol pro Stunde bei einem Katalysatorvolumen von 69 ccm.

C. Katalysator A₃

Herstellung: Ausfällen von Aluminiumhydroxyd aus der Natriumaluminat-Lösung mittels Schwefelsäure⁸⁹.

Man gab 50 g technisches Aluminiumhydroxyd in 500 ccm heißes Wasser und fügte 73 ccm konzentrierte Natronlauge (40⁰ Bé) unter gutem Rühren hinzu. Aus einem Tropftrichter ließ man langsam 640 ccm 2n Schwefelsäure zutropfen. Es bildete sich allmählich ein weißer Niederschlag, der noch 30 Stunden lang gerührt wurde. Dann wurde 30 Mal mit heißem Wasser durch Dekantation ausgewaschen, bis ein Probefiltrat keine Sulfatreaktion mehr ergab (Prüfung mit Bariumchlorid). Nach der Filtration wurde nach stufenweisem Erhitzen auf 200⁰ während 20 Stunden bei dieser Temperatur getrocknet. Ausbeute: 56 %.

Untersuchung der Wirksamkeit. Siehe Tabellen 12 und 13! Die höchste Aetherbildung betrug 78,2 % bei 280⁰, das beste durchschnittliche Resultat 67,5 % bei der gleichen Temperatur. Günstigste Durchgangsgeschwindigkeit: zirka 30 ccm Alkohol pro Stunde bei 75 ccm Katalysatorvolumen.

⁸⁹ Clark, Graham und Winter, Am. Soc. 47, 2751 (1925)

Tabelle 12. Herstellung von Aether mit dem Katalysator A₃

Versuch Nr.	Alkohol ccm	Dauer Min.	Temperatur °C	Äther in % der Theorie	Versuch Nr.	Alkohol ccm	Dauer Min.	Temperatur °C	Äther in % der Theorie
23	20	30	250	11,5	36	2	30	260	46,6
24	15	30	250	52,2	37	10	30	270	39,7
25	15	30	250	52,9	38	10	30	270	44,1
26	20	75	250	39,4	39	18	30	270	61,0
27	35	75	250	49,8	40	3	30	270	63,1
28	15	75	250	65,2	41	5	30	280	59,6
29	30	75	250	37,3	42	13	30	280	69,8
30	20	30	250	44,2	43	7	30	280	61,9
31	10	30	250	55,2	44	9	30	280	67,9
32	10	30	250	63,2	45	32	60	280	78,2
33	5	30	260	44,2	46	15	40	290	6,2
34	10	30	260	45,2	47	17	30	290	41,0
35	10	30	260	55,3	48	5	30	290	11,8

Tabelle 13. Zusammenstellung der Durchschnitts-Resultate mit dem Katalysator A₃

Reaktions-temperatur	Äther in % der Theorie	Durchgangsgeschwindigkeit	Äther in % der Theorie
250 ⁰	51,0	10 ccm Alkohol/Stunde	50,3
260 ⁰	47,8	ca. 20 ccm " "	49,0
270 ⁰	52,0	ca. 30 ccm " "	57,0
280 ⁰	67,5	ca. 40 ccm " "	52,6
290 ⁰	19,7		

D. Katalysator B

Herstellung: Ausfällen von Aluminiumhydroxyd mittels Ammoniaks aus einer 10 %igen Lösung von Aluminiumsulfat⁹⁰.

Man löste 600 g Aluminiumsulfat (kristallwasserhaltig) in 3 Litern heißem Wasser auf und fügte 15 g Ammoniumchlorid hinzu. Diese heiße Lösung gab man langsam in 740 ccm 25 %iges Ammoniak, wobei gut gerührt wurde. Nach einstündigem Rühren wurde nochmals erhitzt, bis der Ammoniakgeruch nur noch schwach war. Dann ließ man zum Absetzen des Niederschlages stehen. Die überstehende Flüssigkeit wurde abgegossen und der Niederschlag durch Dekantation mit heißem Wasser gewaschen, bis eine Probeentnahme des Waschwassers nach Zugabe von Barium-

⁹⁰ Bornemann, Anorganische Präparate, S. 137

chlorid keine Sulfatreaktion mehr ergab, was nach 35maliger Dekantation der Fall war. Nach dem Abnutschen wurde bei 200° während 20 Stunden getrocknet. Ausbeute: 47 %.

Untersuchung der Wirksamkeit. Siehe Tabellen 14 und 15! Die maximale Aetherbildung betrug 85,2 % bei 260°, das beste durchschnittliche Resultat 72,8 % bei einer Reaktionstemperatur von 280°. Als günstigste Durchgangsgeschwindigkeit erwies sich: 20 ccm Alkohol pro Stunde bei 49 ccm Katalysatorvolumen.

Tabelle 14. Herstellung von Aether mit dem Katalysator B

Versuch Nr.	Alkohol ccm	Dauer Min.	Temperatur °C	Äther in % der Theorie	Versuch Nr.	Alkohol ccm	Dauer Min.	Temperatur °C	Äther in % der Theorie
49	10	60	250	13,4	63	3	30	270	84,3
50	10	60	250	37,1	64	18	30	270	41,9
51	5	30	250	42,1	65	9	30	270	61,4
52	4,5	30	250	51,7	66	3	30	270	69,7
53	13,5	20	250	6,9	67	6	30	280	78,1
54	3	30	250	40,9	68	4	30	280	56,4
55	5	30	250	56,8	69	8	30	280	77,1
56	8	30	250	51,6	70	18	45	280	79,4
57	8	30	260	22,9	71	6	20	290	73,9
58	6	30	260	73,2	72	8	30	290	77,4
59	5	30	260	72,4	73	3	30	290	38,2
60	6	30	260	73,6	74	3	30	300	48,9
61	6	30	260	85,2	75	3	30	300	30,5
62	2	30	270	84,2					

Tabelle 15. Zusammenstellung der Durchschnitts-Resultate mit dem Katalysator B

Reaktions-temperatur	Aether in % der Theorie	Durchgangsgeschwindigkeit	Aether in % der Theorie
250°	42,0	ca. 10 ccm Alkohol/Stunde	62,2
260°	65,5	ca. 20 ccm " "	63,6
270°	68,3	ca. 40 ccm " "	60,7
280°	72,8		
290°	63,2		
300°	39,7		

E. Katalysator C

Herstellung: Ausfällen von Aluminiumhydroxyd mittels Ammoniaks aus einer Aluminiumnitrat-Lösung⁹¹.

Man löste 150 g Aluminiumnitrat in einem halben Liter heißem Wasser auf. Unter Rühren gab man tropfenweise 715 ccm 10 %iges Ammoniak zu. Nach beendeter Zugabe wurde noch eine Stunde lang gerührt. Man erwärmte, bis das Ammoniak vertrieben war und ließ stehen. Die klare Flüssigkeit wurde abgesehen und der Niederschlag zwölfmal durch Dekantation mit heißem Wasser ausgewaschen. Dann filtrierte man ab und trocknete während 18 Stunden bei 280°. Ausbeute: 84 %.

Untersuchung der Wirksamkeit

Tabelle 16. Herstellung von Aether mit dem Katalysator C.

Versuch Nr.	Alkohol ccm	Dauer Min.	Temperatur °C	Äther in % der Theorie	Versuch Nr.	Alkohol ccm	Dauer Min.	Temperatur °C	Äther in % der Theorie
76	7	30	250	11,6	88	13	30	280	39,3
77	11	30	250	33,6	89	13	30	280	37,8
78	13	30	250	18,6	90	6	30	280	57,0
79	16	30	260	28,9	91	5	30	280	61,8
80	5	30	260	19,3	92	6	30	280	83,0
81	15	30	260	40,1	93	19	30	290	36,2
82	7	30	260	32,2	94	21	30	290	37,6
83	7	30	270	49,1	95	10	30	290	58,6
84	18	30	270	22,9	96	8	30	290	57,2
85	6	30	270	78,2	97	11	30	300	26,2
86	5	20	270	82,6	98	9	30	300	59,4
87	16	60	270	76,5					

Tabelle 17. Zusammenstellung der Durchschnitts-Resultate mit dem Katalysator C.

Reaktions-temperatur	Aether in % der Theorie	Durchgangsgeschwindigkeit	Aether in % der Theorie
250 ⁰	21,2	ca. 10 ccm Alkohol/Stunde	50,7
260 ⁰	30,1	ca. 20 ccm " "	56,4
270 ⁰	61,9	ca. 30 ccm " "	32,9
280 ⁰	55,8	ca. 40 ccm " "	32,3
290 ⁰	47,4		
300 ⁰	42,8		

Maximale Aetherbildung also 83,0 % bei 280°; bestes durchschnittliches Resultat: 61,9 % bei einer Reaktionstemperatur von 270°. Günstigste Durchgangsgeschwindigkeit: zirka 20 ccm Alkohol pro Stunde bei einem Katalysatorvolumen von 52 ccm.

⁹¹ Alvarado, Am. Soc. 50, 790 (1928)

F. Katalysator D

Herstellung: Ausfällen von Aluminiumhydroxyd mittels Ammoniaks aus einer Lösung von Kaliumalaun⁹².

360 g Kaliumalaun wurden unter Rühren in 3 Litern Wasser von 35⁰ Celsius aufgelöst. Darauf wurde, ebenfalls unter Rühren, mit 340 g 25 %igem Ammoniak und 180 g Wasser versetzt (10 % Ammoniak-Ueberschuß) und während vier Stunden weitergerührt. Nachdem über Nacht stehengelassen worden war, wurde dekantiert, bis kein Sulfat mehr nachweisbar war (Prüfung mit Bariumchlorid). Nach diesen Waschungen war kein Ammoniakgeruch mehr feststellbar. Darauf wurde abgenutscht und im Trockenschrank bei einer Temperatur von 200⁰ während 20 Stunden getrocknet.

Untersuchung der Wirksamkeit. Dieser Katalysator wurde auf seine Wirksamkeit bei der Dehydratation von n-Butylalkohol untersucht. Zum Vergleich seiner Wirksamkeit sei erwähnt, daß der bisher beste Katalysator B eine maximale Bildung von 13 % Di-n-butyläther bei 260⁰ und ein bestes durchschnittliches Resultat von 9,5 % Di-n-butyläther bei der gleichen Temperatur ergeben hatte.

Bei einzelnen Versuchen wurde auch die Bildung von Butylen gemessen und ihre Temperaturabhängigkeit festgestellt.

Tabelle 18. Herstellung von Di-n-butyläther und Butylen mit dem Katalysator D.

Versuch Nr.	Alkohol ccm	Dauer Min.	Temperatur °C	Aether in % der Theorie	Butylen in % der Theorie
99	14	30	150	0	0
100	12	25	175	0	0
101	10	15	200	21,8	—
102	9	15	200	23,2	22,5
103	15	25	200	22,4	—
104	12	15	225	26,4	—
105	9	15	225	19,3	22,9
106	12	20	225	22,9	—
107	12	15	250	24,8	—
108	8	15	250	24,6	24,8
109	8	10	250	24,1	16,0 9,6
110	16	20	250	25,8	—
111	9	15	275	21,9	—
112	11	15	275	23,9	21,8
113	5	10	275	22,7	29,4 30,0
114	14	20	275	18,7	—
115	9	15	300	0	51,1
116	12	15	300	0	42,8
117	7	10	325	0	60,4
118	12	15	325	0	70,5
119	8	15	350	0	65,5
120	13	15	350	0	83,0 82,6
					82,8

⁹² Nach einer am Institut ausgearbeiteten Spezialvorschrift

Wir haben bei diesem Katalysator D eine bedeutend größere Wirksamkeit zu verzeichnen als beim Katalysator B, da die höchste Aetherbildung 26,4 % Di-n-butyläther (Katalysator B: 13,0 %) betrug und der beste Durchschnitt 24,8 % bei 250° (gegenüber 9,5 % bei 260° beim Katalysator B).

G. Katalysator E

Herstellung: Entwässerung des käuflichen Kaliumalauns bei ungefähr 200°⁹³.

In einer Porzellanschale wurden 20 g Kaliumalaun auf 200° erhitzt bis zum vollkommenen Zerfall. Dann wurde die gleiche Menge geschmolzenen Alauns zugegeben, die Masse gut gemischt und die erhaltene Paste während zwei Stunden auf 200° erhitzt.

Die erste Entwässerung von Kaliumalaun wurde auf einer Heizplatte durchgeführt. Das Endprodukt war etwas gelblich gefärbt und schien nicht ganz gleichmäßig erhitzt worden zu sein. Deshalb wurde noch einmal der genau gleiche Arbeitsvorgang eingeschlagen, wobei aber statt einer Heizplatte ein elektrischer Trockenschrank mit genau regulierbarer Temperatur zur Entwässerung Verwendung fand. Diesmal wies das Endprodukt eine rein weiße Farbe auf und war überall von der gleichen Beschaffenheit.

Untersuchung der Wirksamkeit

Tabelle 19. Herstellung von Diäthyläther mit dem Katalysator E (im Trockenschrank entwässert).

Versuch Nr.	Alkohol ccm	Dauer Min.	Temperatur °C	Aether in % der Theorie	Durchschnitt %
121	10	30	150	52,3	
122	10	30	150	53,6	52,8
123	10	30	150	51,7	
124	10	30	175	73,7	
125	10	35	175	72,5	73,1
126	12	30	187	62,7	62,7
127	10	30	200	48,9	48,9

⁹³ Jatkar und Watson, J. Soc. Chem. Ind. 45 T, 168 (1926)

Bei der Dehydratation von Aethylalkohol zeigten die beiden Katalysatoren E und B praktisch die gleiche Wirksamkeit: Katalysator B bildete bei 280° 72,8 % Aethyläther, Katalysator E bei allerdings 100° tieferer Temperatur (175°) 73,1 %.

Zur weitem Untersuchung wurden noch die Verhältnisse bei der Dehydratation von n-Butylalkohol untersucht. Dabei interessierte — neben der Frage nach der Wirksamkeit bei der Aetherbildung — auch die Prüfung, ob die auf verschiedene Arten entwässerten Katalysatoren (auf der Heizplatte, E₁, und im Trockenschrank, E₂) in ihrer Wirksamkeit einen Unterschied aufweisen, was nach einer rein äußerlichen Betrachtung der beiden Produkte unbedingt erwartet werden mußte.

Tabelle 20. Herstellung von Di-n-butyläther und Butylen mit dem Katalysator E₁.

Versuch Nr.	Alkohol ccm	Dauer Min.	Temperatur °C	Aether in % der Theorie	Butylen in % der Theorie
128	12	15	200	0	2,1
129	12	15	200	0	3,5
130	13	15	212	0	—
131	14	15	212	0	—
132	10	15	225	27,2	—
133	12	15	225	22,8	23,3
134	10	15	225	24,1	24,6
135	11	10	225	18,9	—
136	11	15	237	34,8	36,0
137	10	15	237	37,2	35,8
138	11	15	250	—	69,8
139	12	15	250	31,0	—
140	11	15	250	33,8	31,7
141	10	15	250	30,4	—
142	10	15	262	23,7	23,7
143	11	15	262	—	71,9
144	10	15	275	0	76,7
145	12	15	275	0	88,2
146	11	15	275	0	83,8
147	12	15	300	0	89,0
148	13	15	300	0	91,9
149	10	15	300	0	92,7
150	10	15	350	0	92,5
151	8	10	350	0	93,3

Tabelle 21. Herstellung von Di-n-butyläther und Butylen mit dem Katalysator E₂.

Versuch Nr.	Alkohol ccm	Dauer Min.	Temperatur °C	Aether in. % der Theorie	Butylen in % der Theorie
152	13	15	150	7,2	0
153	11	15	150	8,1	7,2
154	11	15	150	6,2	0
155	12	15	175	19,2	—
156	14	15	175	17,2	—
157	12	15	175	16,9	17,5
158	12	15	175	16,8	—
159	12	15	175	17,6	—
160	10	15	200	53,6	—
161	12	15	200	47,2	0
162	14	15	200	51,2	—
163	13	15	200	49,6	—
164	9	15	200	53,3	50,4
165	11	15	200	52,9	—
166	12	15	200	49,9	—
167	12	15	200	47,5	—
168	12	15	200	48,8	—
169	11	15	225	19,9	—
170	11	15	225	14,7	16,3
171	14	20	225	14,2	—
172	12	15	250	7,5	61,9
173	12	15	250	7,2	7,4
174	10	15	275	0	87,0
175	11	15	275	0	85,1
176	11	15	300	0	93,0
177	12	15	300	0	91,7
178	11	15	350	0	93,6
179	10	15	350	0	92,2

Es konnten maximal 53,6 % Di-n-butyläther gewonnen werden; der beste Durchschnitt betrug 50,4 % bei einer Reaktionstemperatur von 200°.

Die folgenden Katalysatoren wurden, wie auch schon der Katalysator D, auf ihre Wirksamkeit bei der Dehydratation von n-Butylalkohol untersucht, da diese offenbar einen besseren, deutlicheren Vergleich ermöglicht als die Dehydratation von Aethylalkohol, wie das Beispiel der Katalysatoren B und E deutlich zeigt, die beim Aethylalkohol praktisch gleich, beim n-Butylalkohol aber sehr verschieden stark wirksam sind. Während mit dem Katalysator B nur 13 % Aether gebildet werden konnten, erreichte man mit dem Katalysator E einen auch in der Literatur nicht angegebenen Betrag von 53,6 % Di-n-butyläther; die beste in der Literatur genannte Ausbeute beträgt 22 %.

H. Katalysator F

Herstellung: Herstellung einer Mischung von wasserfreiem Aluminiumsulfat mit Natriumsulfat.

Man gab allmählich 60 g Aluminiumsulfat in siedendes Wasser, so daß eine siedend gesättigte Lösung entstand. Dazu fügte man 30 g Natriumsulfat. Der dicke Brei trocknete während 2 Stunden im Trockenschrank bei einer Temperatur von 210°.

Untersuchung der Wirksamkeit. Die Versuche 180 bis 189 zeigten, daß dieser Katalysator unbrauchbar ist; er liefert keinen Aether. Die Ausbeute an Butylen betrug bei 350° nur 30 %.

I. Katalysator G

Herstellung: Entwässerung von käuflichem Aluminiumsulfat bei ungefähr 200°⁹⁴.

Man gab 50 g Aluminiumsulfat in den Trockenschrank und trocknete während 2 Stunden bei 220°. Weitere 50 g Aluminiumsulfat wurden mit wenig Wasser bei Siedehitze gelöst und das schon entwässerte Aluminiumsulfat, das fein pulverisiert worden war, zugegeben. Dabei entstand ein dicker Brei, der während 2 Stunden bei 210° getrocknet wurde. Das entstandene harte Produkt wurde mechanisch zerkleinert.

Untersuchung der Wirksamkeit. Die Versuche 190 bis 202 ergaben, daß der Katalysator G überhaupt keinen Di-n-butyläther bildet. Dagegen erreicht die Bildung von Butylen schon bei 275° eine Höhe von 91 %.

Der Katalysator G ist also unbrauchbar zur Gewinnung von Aethern, dagegen sehr wirksam bei der Dehydratation von Alkohol zu Olefinen.

K. Katalysator H

Herstellung: Herstellung einer Mischung von entwässertem Kaliumalaun mit entwässertem Aluminiumsulfat.

Man trocknete 50 g Aluminiumsulfat während 2 Stunden bei 200° im elektrischen Trockenschrank. Nach dem Pulverisieren gab man 50 g geschmolzenen Alaun hinzu und rührte die Masse gut durch. Dabei entstand eine dicke Paste, die man während 2 Stunden im Trockenschrank bei 210° trocknen ließ.

Untersuchung der Wirksamkeit. Die Versuche 203 bis 213 ergaben folgendes Resultat: es konnten bei 200° nur 5,2 %

⁹⁴ **Jatkar** und **Watson**, J. Indian Inst. of Science, Serie A, **9**, 71 (1926); (C. **1926** II, 2766)

Di-n-butyläther gewonnen werden. Zur Herstellung von Aethern kommt also auch der Katalysator H nicht in Frage.

Die Bildung von Butylen ist auch nicht so groß wie beim Katalysator G: sie erreicht erst bei 350° einen Betrag von 92 %.

L. Auswertung der Resultate

Als weitaus wirksamster Katalysator erwies sich der entwässerte Kaliumalaun, der 73 % Aethyläther und 50 % Di-n-butyläther bildete. Dabei spielte die sorgfältige Trocknung des Alauns eine sehr große Rolle, wie ein Vergleich der Resultate zeigt, die einerseits mit dem auf der Heizplatte entwässerten, andererseits mit dem bei vollständig gleichmäßiger Temperatur im Trockenschrank entwässerten Kaliumalaun erreicht wurden. Letzterer wies eine bedeutend größere Wirksamkeit bei der Aetherbildung auf; die Temperatur, bei der er am wirksamsten ist, ist niedriger als beim Katalysator E₁ (auf der Heizplatte entwässertes Kaliumalaun). Der Kaliumalaun darf nicht überhitzt werden. Bei über 300° beginnt er sich zu zersetzen. Bei Temperaturen von ungefähr 200° bleibt seine Wirksamkeit sehr lange konstant, obwohl er sich dunkel färbt.

Mit keinem einzigen der übrigen Katalysatoren konnte die Wirksamkeit des Katalysators E erreicht werden. Der Katalysator B lieferte allerdings auch 73 % Aethyläther, dafür aber nicht einmal ganz 10 % Di-n-butyläther.

Die auf verschiedene Arten hergestellten Tonerdekatalysatoren waren in der Wirksamkeit ungefähr gleich, ohne aber die Wirksamkeit des Katalysators B zu erreichen. Das entwässerte Aluminiumsulfat dagegen bewährte sich in allen verwendeten Formen nicht zur Herstellung von Aethern. Erst eine Mischung von Aluminiumsulfat mit entwässertem Kaliumalaun ergab eine geringe Bildung von Aether. Zur Gewinnung von Olefinen scheint sich das entwässerte Aluminiumsulfat dagegen sehr gut zu eignen, da neben dem Olefin, das schon bei 275° (Butylen) in 90 %iger Ausbeute gewonnen wird, kein Aether entsteht.

Ein wichtiger Vorteil des Katalysators E ist die niedrige Temperatur, bei der er die hohe Wirksamkeit erreicht. Sein Wirksamkeitsoptimum liegt etwa bei 175—200°, wie aus den bisherigen Versuchen zu schließen ist, im Gegensatz zu den Tonerdekatalysatoren, die im Durchschnitt 60—100° höhere Temperaturen benötigen.

Als günstigste Durchgangsgeschwindigkeit erwies sich die Menge von 15 ccm Alkohol pro Stunde pro 40 ccm Katalysatorvolumen, wie das aus den Angaben der Literatur schon hervorging. Bei ganz kleinen Durchgangsgeschwindigkeiten tritt die Bildung von Aether gegenüber derjenigen von Aethylen zurück, bei größeren Geschwindigkeiten nimmt der Anteil des nicht umgesetzten Alkohols in der Reaktionsflüssigkeit stark zu.

3. Dehydratation von Alkoholen zu einfachen Aethern

Alle einfachen Aether wurden mit mindestens zwei Katalysatoren hergestellt, nämlich mit den Katalysatoren B und E. Sie hatten sich als die wirksamsten erwiesen. Bei der Bildung von Diäthyläther war ihre Wirksamkeit dieselbe, bei der Herstellung von Di-n-butyläther aber sehr verschieden. Durch die Dehydratation weiterer Alkohole sollte festgestellt werden, wie sich ihre Wirksamkeit bei der Bildung der entsprechenden Aether verhielt und ob sich die Wirksamkeit tatsächlich mit der Konstitution der Alkohole in verschiedenem Ausmaße ändert.

A. Dehydratation von Aethylalkohol

Tabelle 22. Vergleich der Wirksamkeit der verschiedenen Katalysatoren bei der Bildung von Diäthyläther

Katalysator	Reaktions- temperatur	Durchschnittliche Aetherbildung %	Maximale Aetherbildung %
A ₂	260 ⁰	61,7	65,3
A ₃	280 ⁰	67,5	78,2
B	280 ⁰	72,8	85,2
C	270 ⁰	61,9	83,0
E	175 ⁰	73,1	73,7

Die Dehydratation von Aethylalkohol zu Diäthyläther bietet keine Schwierigkeiten. Es ließen sich ohne weiteres bei den günstigsten Reaktionstemperaturen über 80 % Aether gewinnen. Die erhaltenen Resultate weisen gute Uebereinstimmung mit den in der Literatur verzeichneten Angaben auf.

B. Dehydratation von n-Propylalkohol

a) Dehydratation mit dem Katalysator B

Tabelle 23. Herstellung von Di-n-propyläther und Propylen mit dem Katalysator B

Versuch Nr.	Alkohol ccm	Dauer Min.	Temperatur °C	Aether in % der Theorie		Propylen in % der Theorie	
214	10	60	250	7,6	7,6	—	
215	10	60	260	43,5		2,0	
216	9	60	260	25,4	34,5	3,3	2,7
217	5	40	270	45,7		12,0	
218	6	60	270	59,6	44,0	38,4	23,8
219	11	60	270	26,7		20,9	
220	4	60	280	—		42,5	
221	4	60	280	46,2	40,4	—	
222	11	60	280	34,6		54,5	
223	14	60	290	56,7		—	
224	7	60	290	—		47,2	46,2
225	23	60	290	24,5		45,2	
226	13	60	300	46,7		—	
227	18	75	300	36,2	41,5	—	
228	14	60	325	12,4		60,0	
229	2	60	325	48,8	30,6	45,0	52,5
230	7	60	350	13,95		80,0	
231	6	60	350	12,05	13,0	86,6	83,3

b) Dehydratation mit dem Katalysator E

Tabelle 24. Herstellung von Di-n-propyläther mit dem Katalysator E

Versuch Nr.	Alkohol ccm	Dauer Min.	Temperatur °C	Aether in % der Theorie	Durchschnitt %
232	10	20	125	19,5	
233	10	30	125	20,0	19,5
234	10	30	125	19,0	
235	10	35	150	50,0	
236	10	30	150	51,9	50,5
237	10	30	175	42,4	
238	10	30	175	44,5	43,5
239	10	30	187	39,1	
240	10	30	187	37,0	38,1
241	10	20	200	29,4	29,4

Die in der Literatur angegebene maximale Bildung von 54 % Di-n-propyläther konnte mit dem Katalysator E erreicht werden; der Katalysator B erwies sich als nicht so wirksam. Er lieferte 44 % Aether als besten Durchschnitt gegenüber 50,5 % beim Katalysator E.

C. Dehydratation von Isopropylalkohol

a) Resultate mit dem Katalysator B

Die Versuche 242—261 ergaben den Diisopropyläther nur in Spuren, die sich durch den Geruch feststellen ließen. Die Bildung von Isopropylen betrug bei 300° 85 %.

b) Resultate mit dem Katalysator E

Tabelle 25. Herstellung von Diisopropyläther mit dem Katalysator E

Versuch Nr.	Alkohol ccm	Dauer Min.	Temperatur °C	Aether in % der Theorie	Durchschnitt %
262	10	30	125	2,2	2,2
263	10	30	125	1,6	
264	10	30	125	2,7	
265	10	30	150	5,8	5,65
266	10	40	150	5,5	
267	10	30	175	1,1	2,8
268	10	45	175	3,3	
269	10	30	175	3,9	
270	10	30	200	Spuren	Spuren
271	10	30	200	Spuren	

In der Literatur werden 10 % als bestes Resultat angegeben. Mit dem Katalysator E konnten 6 % erreicht werden, während der Katalysator B keinen Aether bildete.

D. Dehydratation von n-Butylalkohol

Tabelle 26. Vergleich der Wirksamkeit der Katalysatoren bei der Bildung von Di-n-butyläther und Butylen

Reaktions-temperatur	Mittlere Bildung in % beim:							
	Katalysator B*		Katalysator D		Katalysator E ₁		Katalysator E ₂	
	Äther	Olefin	Äther	Olefin	Äther	Olefin	Äther	Olefin
150°	—	—	0	—	—	—	7,2	—
175°	—	—	0	—	—	—	17,5	—
200°	—	—	22,5	—	0	2,8	50,4	0
225°	—	—	22,9	—	23,3	22,9	16,3	—
237°	—	—	—	—	36,0	35,8	—	—
250°	8,6	—	24,8	12,8	31,7	69,8	7,4	62,9
260°	9,5	40,3	—	—	23,7	71,9	—	—
270°	9,1	38,3	—	—	—	—	—	—
275°	—	—	21,8	29,7	—	82,9	0	86,0
280°	8,5	35,0	—	—	—	—	—	—
290°	7,9	—	—	—	—	—	—	—
300°	0	—	0	47,0	—	88,2	—	92,4
325°	—	43,0	—	65,5	—	—	—	—
350°	—	50,4	—	82,8	—	92,9	—	92,6

* Vgl. Tabelle 27

Tabelle 27. Herstellung von Di-n-butyläther und Butylen mit dem Katalysator B

Versuch Nr.	Alkohol ccm	Dauer Min.	Temperatur °C	Aether in % der Theorie		Butylen in % der Theorie	
272	14	45	250	8,6	8,6	—	
273	16	30	260	13,0		—	
274	14	30	260	10,2		43,9	
275	28	45	260	7,8	9,5	36,6	40,3
276	26	30	260	7,2		40,3	
277	16	30	270	12,3		38,3	
278	28	30	270	10,5		—	
279	13	30	270	3,4	9,1	—	38,3
280	36	30	270	10,3		—	
281	14	30	280	8,4		32,9	
282	18	30	280	8,0		37,0	
283	32	45	280	9,3	8,5	35,2	35,0
284	48	75	280	8,4		—	
285	18	30	290	9,1		—	
286	38	45	290	6,6	7,9	—	
287	18	25	290	7,8		—	
288	18	30	300	0		—	
289	13	30	300	0		—	
290	22	30	300	0		—	
291	22	30	325	0		38,2	
292	24	30	325	0		47,8	43,0
293	26	30	350	0		46,5	
294	24	25	350	0		54,2	50,4

Die Bildung von Di-n-butyläther konnte gegenüber den in der Literatur angegebenen Werten stark gesteigert werden, stehen doch den dort als bestes Resultat angegebenen 22% die mit dem auch hier besten Katalysator E (entwässerter Kaliumalaun) erreichten 53,6% entgegen. Der Durchschnitt bei 200° betrug 50,4%, also ungefähr gleich viel wie beim Di-n-Propyläther. Der Katalysator B dagegen lieferte bedeutend weniger Di-n-butyläther, nämlich 9,5% als besten Durchschnitt.

E. Dehydratation von Isobutylalkohol

Die Versuche, mit dem Katalysator B Diisobutyläther herzustellen, umfaßten die Nummern 294—336. Der untersuchte Temperaturbereich lag zwischen 200° und 350°; die Durchgangsgeschwindigkeiten

schwankten zwischen 5 und 60 ccm Alkohol pro Stunde bei einem Katalysatorvolumen von 49 ccm. Die Anwesenheit von Diisobutyläther konnte durch den Geruch der Reaktionsflüssigkeit festgestellt werden; aber alle Versuche, den Aether zu isolieren, schlugen fehl, da er offenbar nur in sehr kleinen Mengen vorhanden war. Dagegen ließ sich leicht das Isobutylene gewinnen.

Auch mit dem Katalysator E konnte kein Diisobutyläther, dagegen ohne Schwierigkeiten das Isobutylene gewonnen werden (Versuche 337—342).

Dieses Resultat stimmt mit den Literaturangaben überein, da der Diisobutyläther bisher durch katalytische Dehydratation von Isobutylalkohol nie in befriedigender Weise gewonnen werden konnte.

F. Vergleich der beiden besten Katalysatoren

Tabelle 28. Vergleich der Wirksamkeit der Katalysatoren B und E bei der Bildung verschiedener Aether

Alkohol	Katalysator	Maximale Bildung von Aether in % der Theorie	Reaktionstemperatur °C
Aethylalkohol	B	72,8	280
	E	73,1	175
n-Propylalkohol	B	44,0	270
	E	50,5	150
Isopropylalkohol	B	0	—
	E	5,7	150
n-Butylalkohol	B	9,5	260
	E	50,4	200
Isobutylalkohol	B	0	—
	E	0	—

Bei Betrachtung dieser Tabelle fällt vor allem der Umstand auf, daß die Temperatur zur Erreichung des Ausbeute-Maximums für den Katalysator E bei weitem nicht so hoch sein muß wie beim Katalysator B. Die Temperaturen sind durchschnittlich um ungefähr 100° tiefer.

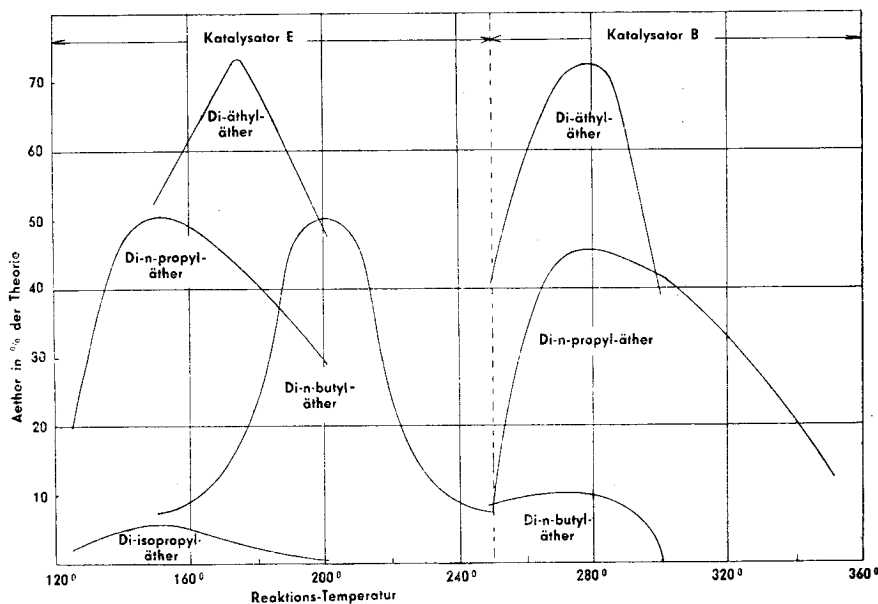
Der Katalysator E ergibt die besten Ausbeuten und verlangt dabei bedeutend niedrigere Temperaturen als die andern Katalysatoren.

Ferner ergibt sich aus dieser Tabelle eine weitere sehr interessante Tatsache. Die beiden Katalysatoren zeigen keinen Unterschied in ihrer Wirksamkeit bei der Dehydratation von Aethylalkohol zu Diäthyläther. Bei der Herstellung von Di-n-propyläther ist der Katalysator E schon etwas wirksamer, da er ungefähr 7% mehr Aether zu bilden vermag als der Katalysator B. Noch größer ist der Unterschied bei der Gewinnung von Di-n-butyläther: der Katalysator E bildet 40% mehr Aether.

Bei den Alkoholen mit verzweigten Kohlenstoffketten ergaben sich folgende Verhältnisse: der Katalysator B vermag keinen Diisopropyläther zu bilden, der Katalysator E 6%; dagegen gelang mit keinem der beiden Katalysatoren die Gewinnung von Diisobutyläther.

Zur Feststellung der Wirksamkeit verschiedener Katalysatoren bei der Dehydratation von Alkoholen zu Aethern eignet sich die Dehydratation von n-Propylalkohol besser als die von Aethylalkohol; noch klarere Resultate aber ergibt die Bildung von Aether aus dem n-Butylalkohol. Mit der Länge der Kohlenstoffkette nimmt die Schwierigkeit der Aethergewinnung zu; die Wirksamkeit von Katalysatoren läßt sich darum bei längerer Kette eindeutiger feststellen, der Unterschied in der Bildung von Aether wird größer.

Figur 2. Vergleich der Wirksamkeit der Katalysatoren B und E: Aetherbildung in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur



G. Betrachtungen zur Dehydratation von Alkoholen zu Aethern

a) Dehydratation von normalen primären Alkoholen

Bei einem Vergleich der physikalischen Eigenschaften der normalen primären Alkohole läßt sich folgendes feststellen. Der Methylalkohol nimmt eine Sonderstellung ein. Sein spezifisches Gewicht ist größer als das des Aethylalkohols, während die höhern Alkohole wieder ein größeres spezifisches Gewicht aufweisen. Der Schmelzpunkt des Methylalkohols liegt ebenfalls höher als der des Aethylalkohols. Die Differenz zwischen den Siedepunkten von Methyl- und Aethylalkohol ist kleiner als die Differenz zwischen den Siedepunkten der übrigen Alkohole.

Zwischen den Schmelzpunkten der normalen primären Alkohole lassen sich keine Regelmäßigkeiten ableiten, die mit der Konstitution der Alkohole zusammenhängen.

Die Differenzen der Siedepunkte nehmen dagegen mit zunehmender Länge der Kohlenstoffkette ab.

Die spezifischen Gewichte verhalten sich ähnlich wie die Siedepunkte; ihr Zusammenhang mit der Konstitution der Alkohole ist aber noch bedeutend klarer. Zwischen den spezifischen Gewichten des Aethyl- und des n-Propylalkohols besteht eine Differenz von 0,0151; die Differenz von n-Propylalkohol zum n-Butylalkohol ist dagegen schon dreimal kleiner: 0,0054. Mit zunehmender Länge der Kohlenstoffkette nimmt die Differenz zwischen den spezifischen Gewichten der Alkohole ab bis zum Heptylalkohol, um dann ungefähr gleich groß zu bleiben.

Die physikalischen Eigenschaften der Alkohole weisen also mit zunehmender Länge der Kohlenstoffkette immer kleinere Differenzen auf. Die Wirkung der Zunahme der Länge der Kohlenstoffkette auf die chemische Reaktionsfähigkeit ist die gleiche: am Anfang der homologen Reihe hat die Einführung eines weiteren Kohlenstoffatoms größeren Einfluß als bei einer bereits längern Kette von Kohlenstoffatomen.

Zusammenfassend sei nochmals die erreichte maximale Bildung von Aethern aus normalen primären Alkoholen erwähnt: an Diäthyläther konnten 85,2 % der Theorie gewonnen werden, an Di-n-propyläther 59,6 % und an Di-n-butyläther 53,6 %.

Die Verhältnisse beim Methylalkohol wurden nicht untersucht, da sie aus der Literatur klar hervorgehen. Der Methylalkohol läßt sich beinahe quantitativ zu Dimethyläther umsetzen. Er nimmt bei der Dehydratation zu Aether gegenüber den andern Alkoholen eine Sonderstellung ein, indem aus ihm kein ungesättigter Kohlenwasserstoff gebildet werden kann. Seine beinahe vollständige Dehydratation zu Dimethyläther ist deshalb ohne weiteres begreiflich.

Die Bildung von Diäthyläther aus Aethylalkohol bietet ebenfalls keine Schwierigkeiten. Der n-Propylalkohol dagegen läßt sich schon weniger leicht zu Di-n-propyläther dehydratisieren. Noch etwas schwieriger gestaltet sich die Dehydratation von n-Butylalkohol zu Di-n-butyläther.

Bei der Dehydratation von Alkoholen zu Aethern handelt es sich um eine bimolekulare Reaktion, da aus zwei Molekülen Alkohol ein Molekül Wasser abgespalten wird unter Bildung eines Moleküls Aether. Im Gegensatz dazu bildet sich das Olefin aus einem Molekül Alkohol unter Abspaltung eines Moleküls Wasser; hier haben wir es also mit einer monomolekularen Reaktion zu tun. Die Aether-

bildung gestaltet sich mit zunehmender Länge der Kohlenstoffkette immer schwieriger, wie die Versuchsergebnisse zeigen. Diese Tatsache läßt sich auf zwei Arten erklären.

1. Einmal bewirkt die Zunahme der Länge der Kohlenstoffkette eine Abnahme der Wahrscheinlichkeit erfolgreicher Zusammenstöße zweier Alkoholmoleküle. Die Verhältnisse liegen hier also gleich wie bei der Veresterung der normalen primären Alkohole mit Essigsäureanhydrid, p-Nitrobenzoylchlorid, Ameisensäure usw.*, sowie bei der Verseifung dieser Ester. Die Verlängerung der Kohlenstoffkette bringt eine geringere Wahrscheinlichkeit von Zusammenstößen zweier Moleküle und damit eine geringere Reaktionsgeschwindigkeit mit sich.

2. Die Geschwindigkeit der Wasserabspaltung aus einem Molekül Alkohol nimmt mit wachsender Länge und mit zunehmender Verzweigung der Kohlenstoffkette zu. Wenn nun die Geschwindigkeit der Wasserabspaltung aus einem Molekül Alkohol zunimmt, so wird die Geschwindigkeit der Wasserabspaltung aus zwei Molekülen Alkohol abnehmen.

b) Dehydratation von Alkoholen mit verzweigter Kohlenstoffkette

Die Dehydratation von Isopropylalkohol ergab eine Bildung von höchstens 5,8 % Diisopropyläther, während der Diisobutyläther überhaupt nicht gewonnen werden konnte.

Eine Verzweigung der Kohlenstoffkette bedingt eine Zunahme der Geschwindigkeit der Wasserabspaltung aus einem Molekül Alkohol unter Bildung eines ungesättigten Kohlenwasserstoffes. Deshalb ist die geringe Bildung von Diisopropyläther erklärlich: die Olefinbildung weist eine größere Reaktionsgeschwindigkeit auf als die Ätherbildung.

Der Isobutylalkohol unterscheidet sich vom Isopropylalkohol durch eine Zunahme der Kohlenstoffkette um eine Einheit. Die Ätherbildung wird dadurch vollkommen durch die Olefinbildung verdrängt.

* Vgl. „Reaktionsgeschwindigkeiten der Alkohole“

c) Vergleich der Dehydratation von Alkoholen zu Olefinen mit der Dehydratation zu Aethern

Tabelle 29. Vergleich zwischen der Aether- und Olefinbildung aus Alkoholen

Alkohol	Dehydratation zu Olefinen		Dehydratation zu Aethern	
	Aktivierungsenergie cal.	Differenz (Verhältnis d. Differenzen)	Aether in % der Theorie	Differenz (Verhältnis d. Differenzen)
Aethylalkohol	31 000		85,2	
n-Propylalkohol	28 500	2500 (5)	59,6	25,6 (4)
n-Butylalkohol	28 000	500 (1)	53,6	6,0 (1)
Isopropylalkohol	25 500	5500 (11)	5,8	79,4 (13)
Isobutylalkohol	26 000	500 (1)	0	5,8 (1)

d) Folgerungen aus den Versuchsergebnissen und deren Erklärungen auf die Aetherbildung aus weiteren Alkoholen

1. Aus Alkoholen mit 5 und mehr Kohlenstoffatomen werden sich Aether bilden lassen; allerdings wird sich ihre Bildung mit zunehmender Zahl der Kohlenstoffatome immer schwieriger gestalten.

2. Aus Alkoholen mit verzweigter Kohlenstoffkette lassen sich, mit Ausnahme des einfachsten, des Diisopropyläthers, keine Aether gewinnen.

4. Herstellung gemischter Aether

A. Feststellung der Temperaturabhängigkeit der Reaktion

Es wurden immer Gemische äquimolekularer Mengen der Alkohole zur Reaktion gebracht. Als Katalysator wurde der Katalysator E verwendet, der sich bei allen bisherigen Versuchen als bester erwiesen hatte.

a) Methyl-n-propyl-äther

Tabelle 30. Herstellung von Methyl-n-propyläther

Versuch Nr.	Alkohol ccm	Dauer Min.	Temperatur °C	Aether in % der Theorie	Durchschnitt %
343	10	30	150	6,8	6,8
344	11	30	175	9,1	
345	10	30	175	12,5	11,0
346	10	20	175	11,4	
347	10	30	187	10,3	
348	10	20	187	9,1	9,9
349	20	40	187	10,3	
350	10	30	200	10,3	
351	26	120	200	9,7	10,0

In der Literatur wird als erreichte Bildung 11,4% angegeben; unsere Versuche ergaben als bestes Resultat 12,5%. 150° erwies sich als zu tiefe Temperatur; dagegen spielte es keine Rolle, ob man bei 175°, 187° oder 200° arbeitete.

Es konnte viel Dimethyläther, aber kein Di-n-propyläther neben dem gemischten Aether festgestellt werden.

b) Methyl-isopropyl-äther

Tabelle 31. Herstellung von Methyl-isopropyl-äther

Versuch Nr.	Alkohol ccm	Dauer Min.	Temperatur °C	Aether in % der Theorie	Durchschnitt %
352	20	60	150	0,6	
353	20	90	150	0,9	0,75
354	20	90	175	2,3	
355	20	60	175	1,7	2,0
356	20	75	187	1,1	
357	20	60	187	1,4	1,25

Die Bildung von Methyl-isopropyl-äther war nicht so groß wie die des Methyl-n-propyl-äthers; mit ungefähr 2% war sie nur sehr klein.

Neben viel Dimethyläther wurden nur Spuren von Diisopropyl-äther neben dem gemischten Aether gebildet.

c) Methyl-n-butyl-äther

Tabelle 32. Herstellung von Methyl-n-butyl-äther

Versuch Nr.	Alkohol ccm	Dauer Min.	Temperatur °C	Aether in % der Theorie	Durchschnitt %
358	20	70	150	6,5	
359	20	45	150	7,0	6,75
360	20	55	175	14,7	
361	20	75	175	14,7	14,7
362	20	60	187	13,5	13,5
363	11	30	200	13,0	
364	20	90	200	12,4	12,7

Die Bildung von gemischtem Aether war größer als bei der Dehydratation des Gemisches von Methyl- und n-Propylalkohol, da als bestes Resultat 14,7 % erreicht wurden.

Beide einfachen Aether wurden in ungefähr gleicher Menge erhalten wie der gemischte Aether.

d) Methyl-isobutyl-äther

Tabelle 33. Herstellung von Methyl-isobutyl-äther

Versuch Nr.	Alkohol ccm	Dauer Min.	Temperatur °C	Aether in % der Theorie	Durchschnitt %
365	20	60	150	0,6	0,6
366	20	60	187	3,9	3,9
367	20	60	200	1,7	1,7

In der Literatur wird erwähnt, daß von diesem gemischten Aether auf katalytischem Wege nur Spuren hergestellt werden konnten. Die erhaltenen Mengen scheinen nun größer zu sein, obwohl in der Literatur genaue Zahlenangaben fehlen. Bei 187° wurden 3,9 % der Theorie an gemischtem Aether gebildet.

Bei allen Versuchen entstand viel Isobutylene; bei Temperaturen von über 200° scheint die Aetherentwicklung ganz zugunsten der Olefinbildung zurückzutreten.

Neben dem gemischten Aether entstand viel Dimethyläther, aber kein Diisobutyläther.

e) Aethyl-n-propyl-äther

Tabelle 34. Herstellung von Aethyl-n-propyl-äther

Versuch Nr.	Alkohol ccm	Dauer Min.	Temperatur °C	Aether in % der Theorie	Durchschnitt %
368	20	60	150	4,0	
369	13	30	150	4,7	4,4
370	10	45	175	6,1	
371	10	20	175	14,2	
372	10	30	175	11,1	10,5
373	10	45	175	12,1	
374	10	30	175	9,1	
375	8	20	187	31,6	
376	10	30	187	23,3	27,5
377	15	45	200	14,8	
378	10	30	200	11,1	
379	10	30	200	15,2	13,1
380	10	30	200	13,1	
381	10	40	200	11,1	
382	10	40	225	4,0	
383	10	40	225	4,0	4,0

Bei einer Reaktionstemperatur von 225° entwickelte sich schon sehr viel Gas. Die in der Literatur angegebene Bildung von 38,7% konnte mit einem Maximum von 31,6% nicht ganz erreicht werden. Die Versuchsreihe ergab, daß sich bei 187° ein ausgesprochenes Bildungs-Maximum befindet.

Neben dem gemischten Aether konnten auch die beiden einfachen Aether in geringen Mengen isoliert werden.

f) Aethyl-isopropyl-äther

Tabelle 35. Herstellung von Aethyl-isopropyl-äther

Versuch Nr.	Alkohol ccm	Dauer Min.	Temperatur °C	Aether in % der Theorie	Durchschnitt %
384	11	30	150	7,2	
385	10	30	150	6,1	
386	10	30	150	5,1	6,1
387	10	30	150	6,1	
388	10	30	175	10,2	
389	10	40	175	10,2	
390	10	30	175	10,2	10,0
391	12	40	175	9,2	
392	10	30	187	4,6	
393	10	30	187	4,6	
394	10	30	187	1,5	3,0
395	10	30	187	1,5	
396	10	30	200	0	0

Das Bildungs-Maximum liegt bei 175° mit durchschnittlich 10 % der Theorie.

Neben dem gemischten Aether ließen sich weder der Diäthyl- noch der Diisopropyläther feststellen.

g) Aethyl-n-butyl-äther

Tabelle 36. Herstellung von Aethyl-n-butyl-äther

Versuch Nr.	Alkohol ccm	Dauer Min.	Temperatur °C	Aether in % der Theorie	Durchschnitt %
397	10	30	175	11,0	
398	10	30	175	13,2	12,1
399	10	30	175	12,1	
400	10	30	187	12,1	
401	10	30	187	12,1	12,8
402	10	30	187	14,3	
403	10	30	200	9,9	
404	10	20	200	8,8	9,5
405	10	30	200	9,9	
406	10	30	225	5,5	
407	10	30	225	5,5	5,9
408	10	30	225	6,6	
409	10	30	250	1,0	1,0

Literaturangabe: Bildung des gemischten Aethers in einer Menge von 5,5 % der Theorie. Bei 175⁰ und 187⁰ konnten ungefähr gleich große Mengen gewonnen werden, nämlich 12,1 resp. 12,8 %. Die Resultate, die in der Literatur angegeben sind, konnten dadurch um mehr als das Doppelte übertroffen werden. Bei Temperaturen von 200⁰ und höher ist eine starke Abnahme der Aetherbildung festzustellen.

Während der Diäthyläther neben dem gemischten Aether gewonnen wurde, konnte die Anwesenheit von Di-n-butyläther nicht nachgewiesen werden.

h) Aethyl-isobutyl-äther

Tabelle 37. Herstellung von Aethyl-isobutyl-äther

Versuch Nr.	Alkohol ccm	Dauer Min.	Temperatur °C	Aether in % der Theorie	Durchschnitt %
410	10	40	175	5,5	
411	10	30	175	6,9	6,3
412	10	30	175	6,4	
413	10	30	187	7,1	
414	10	30	187	6,9	7,0
415	11	30	187	7,1	
416	10	30	200	6,9	
417	10	30	200	7,3	7,4
418	12	30	200	8,0	
419	10	30	225	0	
420	10	30	225	0	0

Bei 175⁰, 187⁰ und 200⁰ sind die gebildeten Mengen ungefähr gleich groß. Ueber 200⁰ nimmt die Bildung des gemischten Aethers aber sehr rasch vollkommen ab.

In der Reaktionsflüssigkeit konnte kein Diisobutyl-äther festgestellt werden; dagegen war neben dem gemischten Aether der Diäthyläther nachweisbar.

i) n-Propyl-isopropyl-äther

Tabelle 38. Herstellung von n-Propyl-isopropyl-äther

Versuch Nr.	Alkohol ccm	Dauer Min.	Temperatur °C	Aether in % der Theorie	Durchschnitt %
421	10	30	150	8,5	8,5
422	10	30	175	15,2	12,8
423	10	30	175	12,4	
424	10	30	175	10,9	
425	10	30	187	6,1	8,1
426	10	30	187	9,1	
427	10	20	187	9,0	
428	10	30	200	7,5	

Es wurde bei 175° ein ausgesprochenes Bildungs-Maximum erhalten (12,8 %).

In ganz geringer Menge konnte der Diisopropyläther isoliert werden; n-Propyläther dagegen war nicht nachzuweisen.

k) n-Propyl-n-butyl-äther

Tabelle 39. Herstellung von n-Propyl-n-butyl-äther

Versuch Nr.	Alkohol ccm	Dauer Min.	Temperatur °C	Aether in % der Theorie	Durchschnitt %
429	10	30	150	Spuren	Spuren
430	10	20	150	Spuren	
431	10	30	150	Spuren	
432	10	30	175	1,25	1,25
433	10	30	175	1,25	
434	10	30	187	1,5	1,3
435	10	30	187	1,0	
436	10	30	187	1,5	
437	10	30	200	1,35	0,86
438	10	20	200	0,66	
439	10	30	200	0,57	
440	12	30	225	Spuren	Spuren
441	10	30	225	Spuren	
442	10	30	225	Spuren	

Die Bildung von n-Propyl-n-butyl-äther ist bedeutend geringer als zu erwarten war. In der Literatur ist zwar keine Angabe über die

Bildung dieses Aethers vorhanden; aber die beiden einfachen Aether lassen sich sehr leicht gewinnen. Immerhin stellte sich das Bildungs-Maximum bei 187⁰ ein, d. h. dort, wo sich die Bildungskurven der einfachen Aether schneiden (vgl. Figur 2).

Eine Erklärung für diese äußerst geringe Menge von gemischtem Aether dürfte darin zu suchen sein, daß es sehr schwer ist, die letzten Spuren von n-Butylalkohol vom gleich hoch siedenden n-Propyl-n-butyl-äther durch Behandlung mit metallischem Natrium zu trennen. Dabei entstehen gewisse Verluste an Aether. Auch die Trennung des gemischten Aethers vom gleichzeitig entstandenen Di-n-propyläther bereitete einige Schwierigkeiten.

Der Di-n-propyläther entstand in reichlicher Menge neben dem gemischten Aether; der Di-n-butyläther dagegen konnte nicht festgestellt werden.

1) n-Propyl-isobutyl-äther

Tabelle 40. Herstellung von n-Propyl-isobutyl-äther

Versuch Nr.	Alkohol ccm	Dauer Min.	Temperatur °C	Aether in % der Theorie	Durchschnitt %
443	10	30	150	12,4	
444	10	30	150	13,3	12,8
445	10	30	175	14,4	
446	11	30	175	10,7	12,8
447	10	30	175	13,3	
448	10	30	187	2,7	
449	11	30	187	1,6	2,8
450	10	30	187	4,0	
451	10	20	200	0	
452	10	30	200	0	0
453	10	30	200	0	
454	10	20	225	0	
455	10	30	225	0	0
456	12	30	225	0	

Die Bildung von gemischtem Aether ist bei 150⁰ und 175⁰ gleich groß und erreicht die in der Literatur angegebene Größe (14,4 %). Bei Temperaturen, die höher liegen als 175⁰, nimmt die Aetherbildung sehr rasch ab.

Der gemischte Aether entstand ungefähr in der gleichen Menge wie der Di-n-propyläther; dagegen entstand kein Diisobutyläther.

m) Isopropyl-n-butyl-äther

Tabelle 41. Herstellung von Isopropyl-n-butyl-äther

Versuch Nr.	Alkohol ccm	Dauer Min.	Temperatur °C	Aether in % der Theorie	Durchschnitt %
457	10	30	150	2,3	2,0
458	10	30	150	1,7	
459	10	30	150	2,0	
460	10	30	175	3,0	2,9
461	10	30	175	2,6	
462	10	30	175	3,1	
463	10	30	187	2,0	2,2
464	10	30	187	2,2	
465	10	30	187	2,5	
466	10	30	200	0,9	0,7
467	10	30	200	0,9	
468	10	30	200	0,2	
469	10	30	225	0	0

Die Bildung erreicht bei 175° ihr Maximum und fällt nachher rasch ab.

In der Reaktionsflüssigkeit wurde ungefähr ein Fünftel der Gesamtflüssigkeit als Diisopropyläther nachgewiesen, während der Di-n-butyläther sich nicht gebildet hatte.

Der Siedepunkt dieses gemischten Aethers war in keiner einzigen der vielen zu Rate gezogenen Literaturstellen angeführt. Er wurde deshalb bestimmt. Der Isopropyl-n-butyl-äther siedet bei 106° (das arithmetische Mittel der Siedepunkte der beiden einfachen Aether liegt bei 105,5°).

n) Isopropyl-isobutyl-äther

Tabelle 42. Herstellung von Isopropyl-isobutyl-äther

Versuch Nr.	Alkohol ccm	Dauer Min.	Temperatur °C	Aether in % der Theorie	Durchschnitt %
470	10	30	150	2,5	2,5
471	10	30	150	2,4	
472	10	30	150	2,5	
473	12	30	175	3,6	3,5
474	10	30	175	3,7	
475	10	30	175	3,2	
476	10	30	187	3,4	3,5
477	10	30	187	3,5	
478	10	30	187	3,6	
479	10	30	200	2,0	2,0
480	10	30	200	2,0	

Auch bei diesem Aether war in der Literatur weder eine Angabe über die Bildung noch eine Erwähnung des Siedepunktes vorhanden. Die Aetherbildung nimmt von 150° an bis 175—187° zu mit einem Maximum von 3,5 %, um dann rasch abzusinken.

Die Bestimmung des Siedepunktes ergab eine Temperatur von 94—95°; das arithmetische Mittel der Siedepunkte der beiden einfachen Aether liegt bei 95,8°.

o) n-Butyl-isobutyl-äther

Tabelle 43. Herstellung von n-Butyl-isobutyl-äther

Versuch Nr.	Alkohol ccm	Dauer Min.	Temperatur °C	Aether in % der Theorie	Durchschnitt %
481	10	30	150	1,3	1,3
482	10	30	150	1,3	
483	10	30	175	1,4	1,5
484	10	30	175	1,5	
485	10	30	175	1,5	
486	10	30	187	0,92	0,9
487	10	30	187	0,9	
488	10	30	187	0,82	
489	10	30	200	0,35	0,4
490	10	30	200	0,23	
491	10	30	200	0,47	

Die maximale Bildung wurde bei 175° mit 1,5 % der Theorie erreicht. Bei höhern Temperaturen ließ sich eine rasche Abnahme der Bildung feststellen; auch bei niedrigeren Temperaturen sind die gewonnenen Mengen ziemlich geringer.

Keiner der beiden einfachen Aether konnte in der Reaktionsflüssigkeit nachgewiesen werden.

Bei allen diesen Versuchsreihen wurden die Anteile an einfachen Aethern im Reaktionsprodukt quantitativ festgestellt. Ohne Ausnahme entstand der einfache Aether mit dem tiefern Siedepunkt in größerer Menge als der Aether mit dem höhern Siedepunkt, der überhaupt nur in sehr wenigen Fällen nachgewiesen werden konnte. Bei den gemischten Aethern, die den Methylrest als die eine Komponente aufweisen, entstand der Dimethyläther in großer Menge. Wenn Aethyl eine Komponente war, so entstand im Reaktionsprodukt durch-

schnittlich neben zirka 80 % an gemischtem Aether ungefähr 20 % Diäthyläther. Im übrigen waren aber keine Gesetzmäßigkeiten festzustellen.

p) Vergleichende Untersuchung der dehydratisierenden Wirkung der Katalysatoren B und E auf Alkoholgemische

Zu dieser Untersuchung wählte man für den Katalysator E die Temperatur von 180°, die sich als durchschnittlich günstigste erwiesen hatte, beim Katalysator B aus dem gleichen Grunde die Temperatur von 280°. Jeder Versuch dauerte eine Stunde. Während dieser Zeit liefen immer genau 20 ccm des Alkoholgemisches durch das Reaktionsrohr. Die folgende Tabelle zeigt die Resultate der Untersuchung.

Tabelle 44. Vergleich der Gewinnung von gemischten Aethern mit den Katalysatoren B und E

Alkoholgemisch	Versuch Nr.	Katalysator und Temperatur	Dauer Min.	Gemischter Aether in % der Theorie
Methyl-n-propylalkohol (20 ccm)	492	E (180°)	60	14,8
	496	B (280°)	60	6,3
Methyl-isopropylalkohol (20 ccm)	493	E (180°)	60	1,1
	497	B (280°)	60	0,3
Methyl-n-butylalkohol (20 ccm)	494	E (180°)	60	12,5
	498	B (280°)	60	7,7
Methyl-isobutylalkohol (20 ccm)	495	E (180°)	60	3,4
	499	B (280°)	60	1,7

Der Katalysator E ergibt bei allen vier gemischten Aethern ungefähr doppelt so große Mengen wie der Katalysator B. Die bei dieser Versuchsreihe erhaltenen Resultate stimmen mit den früher erhaltenen gut überein.

Als besonders wichtig konnte bei diesen Versuchen festgestellt werden: die mit dem Katalysator E erhaltenen Reaktionsprodukte ließen sich bedeutend leichter trennen als die mit dem Katalysator B erhaltenen. In einzelnen besonders günstigen Fällen konnte die Trennung durch blosse Destillation erfolgen.

B. Herstellung der gemischten Aether in größeren Ansätzen

Alle gemischten Aether wurden noch einmal bei der günstigsten Temperatur in größeren Ansätzen hergestellt. Die erhaltenen Resultate wurden in einer Tabelle zusammengefaßt, die einen Vergleich dieser Resultate mit den Angaben der Literatur ermöglicht.

Tabelle 45. Herstellung der gemischten Aether in größeren Ansätzen mit dem Katalysator E

Versuch Nr.	Aether	Temperatur °C	Alkohol ccm	Dauer Min.	Aether in % der Theorie	
					erhalten	Literaturangabe
500	Methyl-äthyl	187	40	120	7,6	—
501	Methyl-n-propyl	175	20	60	12,6	11,4
502	Methyl-isopropyl	175	50	150	2,5	—
503	Methyl-n-butyl	175	40	90	16,5	—
504	Methyl-isobutyl	187	47	145	3,7	Spuren
505	Aethyl-n-propyl	187	30	90	27,6	38,7
506	Aethyl-isopropyl	175	40	120	8,2	—
507	Aethyl-n-butyl	187	30	90	15,4	5,5
508	Aethyl-isobutyl	200	40	120	6,7	—
509	n-Propyl-isopropyl	175	30	90	13,7	—
510	n-Propyl-n-butyl	187	40	120	10,8	—
511	n-Propyl-isobutyl	175	30	90	15,5	14,4
512	Isopropyl-n-butyl	175	40	120	6,0	—
513	Isopropyl-isobutyl	187	40	120	7,4	—
514	n-Butyl-isobutyl	175	40	120	10,2	—

Bei den Aethern, die die Methyl- bzw. Aethyl-Gruppe als die eine Komponente aufweisen, blieb sich die Bildung bei der als am günstigsten gefundenen Temperatur ziemlich gleich wie bei den früheren Versuchen, wenn man von kleineren Differenzen absieht, die höchstens 2—3 % betragen.

Auch beim n-Propyl-isopropyl-äther hielt sich die Bildung ungefähr auf der gleichen Höhe wie bisher.

Bei den folgenden Aethern konnte sie aber, zum Teil sogar ganz bedeutend, gesteigert werden, so beim n-Propyl-n-butyl-äther von 1,3% auf 10,8% und beim n-Butyl-isobutyl-äther von 1,5% auf 10,2%.

Bei zwei Aethern konnte die gewonnene Menge verdoppelt werden: beim Isopropyl-n-butyl-äther stieg sie von 2,9% auf 6,0% an, beim Isopropyl-isobutyl-äther von 3,5% auf 7,4%.

Beim n-Propyl-isobutyl-äther war die Bildung um 3% größer (15,5% gegenüber 12,8%).

C. Zusammenstellung der besten erhaltenen Resultate

Tabelle 46. Die besten Resultate bei der Gewinnung von Aethern (Katalysator E). (Angaben in % der Theorie)

	Methyl	Aethyl	n-Propyl	Isopropyl	n-Butyl	Isobutyl
Methyl	—	7,6	14,8	2,5	16,5	3,9
Aethyl	7,6	73,1	27,6	10,0	15,4	7,4
n-Propyl	14,8	27,6	50,5	13,7	10,8	15,5
Isopropyl	2,5	10,0	13,7	5,7	6,0	7,4
n-Butyl	16,5	15,4	10,8	6,0	50,4	10,2
Isobutyl	3,9	7,4	15,5	7,4	10,2	0

Figur 3. Gesamtüberblick über die Bildung von einfachen und gemischten Aethern

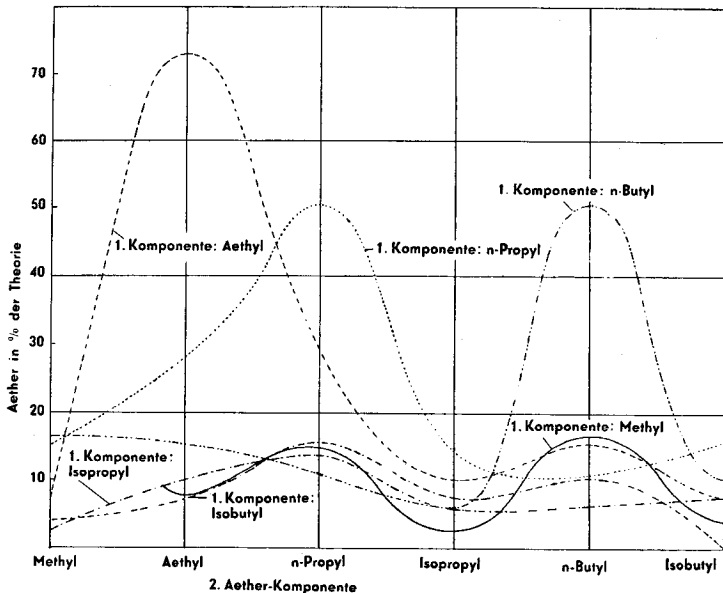


Tabelle 47. Reihenfolge der gemischten Aether nach dem Maße ihrer Bildung

	Aether in % der Theorie
1. Aethyl-n-propyl-äther	27,6
2. Methyl-n-butyl-äther	16,5
3. n-Propyl-isobutyl-äther	15,5
4. Aethyl-n-butyl-äther	15,4
5. Methyl-n-propyl-äther	14,8
6. n-Propyl-isopropyl-äther	13,7
7. n-Propyl-n-butyl-äther	10,8
8. n-Butyl-isobutyl-äther	10,2
9. Aethyl-isopropyl-äther	10,0
10. Methyl-äthyl-äther	7,6
11. Isopropyl-isobutyl-äther	7,4
12. Aethyl-isobutyl-äther	7,4
13. Isopropyl-n-butyl-äther	6,0
14. Methyl-isobutyl-äther	3,9
15. Methyl-isopropyl-äther	2,5

Es lassen sich drei Gruppen unterscheiden:

1. Bildung von über 10 % Aether: gemischte Aether aus n-Alkoholen (dazu auch noch: n-Propyl-isobutyl- und n-Propyl-isopropyl-äther).
2. Bildung von 10 % und weniger: gemischte Aether mit einer oder zwei Komponenten aus verzweigten Alkoholen. Erstaunlich ist hier die relativ gute Ausbeute des Isopropyl-isobutyl-äthers.
3. Methyl-isobutyl-äther und Methyl-isopropyl-äther mit ganz kleinen Mengen, die zum Teil in den sehr niedrigen Siedepunkten (59° bzw. 32,5°) ihre Erklärung finden; die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte bringt hier Verluste mit sich.

D. Leichtigkeit der Entstehung der gemischten Aether

1. Gemischte Aether mit der Methyl-Gruppe bilden sich schwerer als die entsprechenden Aether mit der Aethyl-Gruppe. (Ausnahme: Verbindung mit n-Butyl.)
2. Gemischte Aether mit der n-Propyl-Gruppe können noch leichter hergestellt werden als die entsprechenden Aether mit der Aethyl-Gruppe.
3. Die Bildung gemischter Aether mit der n-Butyl-Gruppe gelingt weniger leicht als die entsprechenden Aether mit der n-Propyl-Gruppe. Sie lassen sich auch eher schwerer gewinnen als die gemischten Aether mit der Aethyl-Gruppe.
4. Die Aether mit der Isopropyl-Gruppe bilden sich in geringeren Mengen als Aether mit der n-Butyl-Gruppe.
5. Die Herstellung der Aether mit der Isobutyl-Gruppe geht praktisch gleich gut wie die der Aether mit der Isopropyl-Gruppe.
6. 10 % und weniger betrug die Bildung bei folgenden Aethern:

Methyl-isopropyl-äther,
Methyl-isobutyl-äther,
Isopropyl-n-butyl-äther,
Aethyl-isobutyl-äther,
Isopropyl-isobutyl-äther,
Methyl-äthyl-äther,
Aethyl-isopropyl-äther,
n-Butyl-isobutyl-äther.

Es bestätigt sich die Erwartung, daß jene gemischten Aether, bei denen die eine Komponente (oder beide) aus einem verzweigten Alkohol besteht, sich nur schwierig gewinnen lassen, da sich die einfachen Aether dieser Alkohole auch nur schwer oder gar nicht (Diisobutyl-äther!) bilden.

Ausnahmen bilden:

n - P r o p y l - isopropyl-äther,
n - P r o p y l - isobutyl-äther.

7. Gemischte Aether, deren beide Komponenten normale Alkohole sind, konnten leichter gewonnen werden.
8. Die maximale Bildung eines gemischten Aethers konnte beim Aethyl-n-propyl-äther mit 27,6 % erreicht werden.

E. Begründung der Verschiedenheit der Bildung gemischter Aether

Für diese Begründung ist es nötig, die Bildung der einfachen neben den gemischten Aethern bei der Herstellung der letzteren zu Rate zu ziehen.

a) Einfluß der Methyl-Gruppe

Es entsteht bei Bildung gemischter Aether mit Methylalkohol immer sehr viel Dimethyläther, da er sich sehr leicht bildet. Methyl-äthyl-äther: beide einfachen Aether bilden sich wegen ihres kleinen Moleküls sehr leicht, und zwar so schnell, daß es nur zu geringer Bildung des gemischten Aethers kommen kann. Dagegen scheint die Anwesenheit von n-Propylalkohol mit seiner längern Kohlenstoffkette die Geschwindigkeit der Bildung von Dimethyläther zu verkleinern: ein Teil des Methylalkohols bildet zusammen mit dem n-Propylalkohol den gemischten Aether. Die Bildung von Dimethyläther wird noch mehr gehemmt durch die Anwesenheit des n-Butylmoleküls mit seiner langen Kette. Bei den verzweigten Alkoholen finden wir auch, daß das längere Molekül des Isobutylalkohols eine größere Hemmung bildet für die Entstehung des Dimethyläthers als das Molekül des Isopropylalkohols, weshalb der gemischte Aether sich in erhöhtem Maße bilden kann.

b) Einfluß der Aethyl-Gruppe

Mit n-Propylalkohol leichte Bildung von gemischtem Aether. Beide Moleküle sind von einer Länge, die ihnen eine gute Reaktionsfähigkeit mit andern Molekülen erlaubt: die Bildungsgeschwindigkeit der einfachen Aether ist nicht mehr so groß wie beim Methylalkohol. Da das Molekül des n-Butylalkohols wieder etwas länger ist als das des n-Propylalkohols, bilden sich der gemischte Aether langsamer, die einfachen Aether schneller. Das Aethylmolekül ist imstande, das Isopropylmolekül und das Isobutylmolekül zur Bildung gemischter Aether zu führen. Diese Moleküle sind nicht oder nur in sehr geringem Maße fähig, unter sich zu einfachen Aethern zusammenzutreten; aber mit dem Aethylalkohol mit seiner kurzen Kohlenstoffkette bilden sie ziemlich leicht gemischte Aether.

c) Einfluß der n-Propyl-Gruppe

Sie scheint die günstigste Länge der Kohlenstoffkette zu besitzen, um mit andern Molekülen gemischte Aether zu bilden. Vor allem

mit den beiden verzweigten Alkoholen erreicht die Aetherbildung eine beträchtliche Höhe. Der n-Butylalkohol dagegen bewirkt mit der Länge seiner Kohlenstoffkette eine Verminderung der Bildung von gemischten und eine Zunahme der Bildung von einfachen Aethern.

d) Einfluß der Isopropyl-Gruppe

Sehr klein ist die Bildung des gemischten Aethers mit Methylalkohol, groß dagegen mit Aethyl- und n-Propylalkohol. Ungefähr gleich groß ist die Bildung gemischter Aether mit dem n-Butyl- und dem Isobutylalkohol.

e) Einfluß der n-Butyl-Gruppe

Die Verhältnisse liegen hier weniger günstig als beim n-Propylalkohol. Die Moleküllänge ist zu groß, um die gleiche Bildung von gemischten Aethern zu erreichen, mit Ausnahme der Verbindung mit dem äußerst kurzen Molekül des Methylalkohols. — Fast ebenso leicht wie mit andern Molekülen tritt der n-Butylalkohol mit sich selber in Reaktion.

f) Einfluß der Isobutyl-Gruppe

Hier zeigt sich die Wirkung der Länge der Kohlenstoffkette sehr deutlich: die Bildung gemischter Aether nimmt zu vom Methyl- über den Aethyl- zum n-Propylalkohol, um dann mit längerer Kette oder Verzweigung derselben abzusinken.

g) Zusammenfassung

Für eine reichliche Bildung gemischter Aether ist es nötig, daß die eine Komponente der Aethyl- oder der n-Propylalkohol ist. Die Länge ihrer Kohlenstoffkette erlaubt es ihnen, mit andern Alkoholen zusammen gemischte Aether zu bilden. Die Geschwindigkeit der Bildung ihrer einfachen Aether ist nicht so groß wie beim Methylalkohol, der aus diesem Grunde nur in geringem Maße gemischte Aether zu bilden vermag. Eine Verlängerung der Kette der Kohlenstoffatome vermindert die Bildungsgeschwindigkeit der gemischten Aether, ebenso eine Verzweigung der Kette.

Es werden sich deshalb wohl kaum andere gemischte Aether als die hergestellten in befriedigender Menge gewinnen lassen.

F. Vergleich des katalytischen mit nichtkatalytischen Verfahren *

Die mit andern Verfahren als dem katalytischen erreichten Mengen von gemischten Aethern liegen fast ausnahmslos bedeutend höher, besonders bei den gemischten Aethern 1—4 (Methyl-n-propyl-äther, Methyl-isopropyl-äther, Methyl-n-butyl-äther und Aethyl-n-propyl-äther). Bei den Aethern 5—7 (Aethyl-isopropyl-äther, Aethyl-n-butyl-äther und Aethyl-isobutyl-äther) scheinen sich die Mengen dagegen anzunähern, so daß es hier — im Gegensatz zu den ersten Aethern — eher am Platze scheint, das katalytische Verfahren zu ihrer Darstellung zu wählen. Bei den übrigen Aethern fehlen Zahlenangaben; beim Aether 9 (n-Butyl-isobutyl-äther) ist der Ausdruck „befriedigende Ausbeute“ etwas unklar.

Für die Aether 1—4 ist das katalytische Verfahren also nicht günstig, während ihm für die übrigen Aether eine gewisse Berechtigung nicht abgesprochen werden kann.

Zusammenfassung

- A. Es wird eine Uebersicht über verschiedene Aether gegeben — einfache und gemischte Aether aus Methyl-, Aethyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl- und Isobutyl-alkohol — sowie über die Möglichkeiten der technischen Anwendungen der kontaktkatalytischen Herstellung des Diäthyläthers.
- B. Es wurden verschiedene Katalysatoren auf ihre Wirksamkeit bei der Aetherbildung durch Wasserabspaltung aus Alkoholen untersucht. Den ersten Typus der Katalysatoren bildete auf verschiedene Arten hergestelltes Aluminiumoxyd, einen zweiten entwässertes Kaliumalaun, einen dritten entwässertes Alumiumsulfat, das für sich allein oder mit Kaliumalaun gemischt zur Dehydratation verwendet wurde. Als eindeutig bester Katalysator erwies sich der entwässerte Kaliumalaun, der für die weitem Untersuchungen Verwendung fand. Dieser Katalysator zeichnet sich dadurch vor den andern aus, daß sein Temperatur-Optimum bei ca. 180° liegt, während die übrigen untersuchten Katalysatoren fast durchwegs um 100° höhere Temperaturen benötigen.

* Vgl. hiezu Tabelle 1 im „Allgemeinen Teil“

C. Es wurde der Einfluß von Temperatur und Kontaktzeit auf die Aetherbildung studiert.

D. Die Verhältnisse bei der Herstellung einfacher Aether wurden gründlich untersucht. Sehr leicht ließen sich die primären Alkohole dehydratisieren: Aethyl-, n-Propyl- und n-Butylalkohol. Nur schwer gelang dagegen die Dehydratation von Isopropylalkohol. Der Diisobutyläther ließ sich überhaupt nicht isolieren, obwohl sein Geruch im Reaktionsprodukt festgestellt werden konnte.

Diese Feststellungen wurden theoretisch begründet. Mit zunehmender Länge der Kohlenstoffkette nimmt die Wahrscheinlichkeit des erfolgreichen Zusammenstosses zweier Alkoholmoleküle unter Austritt eines Moleküls Wasser und Bildung eines Moleküls Aether ab. Bei verzweigten Alkoholen ist die Geschwindigkeit der Bildung eines Moleküls Olefin und eines Moleküls Wasser aus einem Molekül Alkohol größer als die Geschwindigkeit der Aetherbildung.

E. Es wurden alle gemischten Aether, deren Bildung aus den oben genannten Alkoholen möglich ist, hergestellt.

1. Die Temperaturabhängigkeit ihrer Bildung wurde untersucht und tabellarisch dargestellt.
2. Bei Herstellung der gemischten Aether in größeren Ansätzen, bei den günstigsten Reaktionstemperaturen, gelang in den meisten Fällen eine Erhöhung der Aetherbildung.
3. Die besten erhaltenen Ausbeuten wurden zusammengestellt und der Grund ihrer Verschiedenheit in der Konstitution der Alkohole gesucht.

Bei ganz kurzer Kohlenstoffkette (Methylalkohol) ist die Geschwindigkeit der Bildung einfacher Aether so groß, daß gemischte Aether nur in geringem Maße gewonnen werden können. Bei größerer Kettenlänge (Aethyl- und n-Propylalkohol) ist die Geschwindigkeit der Bildung einfacher Aether schon so herabgesetzt, daß die betreffenden Moleküle mit Molekülen anderer Alkohole, also auch mit solchen von Alkoholen mit verzweigter Kette, in Reaktion treten können. Eine noch längere Kette wirkt sich auf die Bildung gemischter Aether hemmend aus, ebenso die Verzweigung der Kette.

4. Die Aetherbildung auf katalytischem Wege wurde mit derjenigen nach andern Methoden verglichen.

LEBENS LAUF

Ich wurde am 30. Oktober 1919 als Sohn des Hans Laely und der Klara Perpetua, geb. Accola, als Bürger von Davos in Davos-Platz geboren. Dort besuchte ich die Primar- und Realschule und trat im Sommer 1935 in die Kantonsschule in Chur ein, die ich im Juli 1938 mit dem Maturitätszeugnis (Typ C) verließ. Im Herbst 1938 bezog ich die Chemische Abteilung der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich. Nach mehrmaligem Unterbruch durch Militärdienst erwarb ich im Herbst 1944 das Diplom als Ingenieur-Chemiker. Im April 1945 nahm ich im Technisch-Chemischen Laboratorium unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. A. Guyer die vorliegende Promotionsarbeit in Angriff.

ZÜRICH, im November 1946.