

27. Über die katalytische Herstellung von 1,4-Naphthochinon aus Naphthalin

von H. E. Fierz-David, L. Blangey und W. v. Krannichfeldt.

(4. XII. 46.)

Einleitung.

Bei unseren Arbeiten über substituierte Triphthaloyl-benzole, von denen wir zu einem späteren Zeitpunkte an dieser Stelle berichten werden, benötigten wir 1,4-Naphthochinon als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Triphthaloyl-benzol.

1,4-Naphthochinon kann entweder aus Naphthalin durch Oxydation mit Chromsäure nach *O. Miller*¹⁾ oder aber durch Oxydation von 1,4-Aminonaphthol-hydrochlorid, welches durch Reduktion von Orange I erhalten wird, nach *Zinke* und *Wiegand*²⁾ dargestellt werden. Die letztere Methode wurde von *L. F. Fieser*³⁾ sorgfältig ausgearbeitet und liefert befriedigende Ausbeuten.

Technisch sind jedoch die beiden genannten Darstellungsweisen zu teuer und finden höchstens Verwendung zur Herstellung der, auf katalytischem Wege nicht zugänglichen, substituierten 1,4-Naphthochinone. Bekanntlich tritt 1,4-Naphthochinon bei der Oxydation von Naphthalin zu Phthalsäure-anhydrid mittels Luftsauerstoff als Zwischenprodukt auf, und es lag daher auf der Hand, dieses sehr wirtschaftliche Verfahren auch der Gewinnung von 1,4-Naphthochinon nutzbar zu machen. In der Tat wurde eine Anzahl von Verfahren zur katalytischen Oxydation von Naphthalin patentiert, in denen die Herstellung oder Bildung des Chinons erwähnt ist, wobei jedoch genaue Angaben über die einzuhaltenden Reaktionsbedingungen und die Höhe der Ausbeute fehlen.

Es schien uns daher von allgemeinem Interesse, unter Heranziehung der bereits bekannten Tatsachen, die katalytische Herstellung von 1,4-Naphthochinon aus Naphthalin näher zu untersuchen.

Theoretischer Teil.

Allgemeines.

Das Gebiet der katalytischen Oxydation aromatischer Kohlenwasserstoffe wurde seit dem Jahre 1918 von zahlreichen Forschern einer intensiven Bearbeitung unterzogen, da es auf diesem Wege gelingt, eine grosse Anzahl von Zwischenprodukten billig herzustellen,

¹⁾ B. **17**, 355 (1884).

²⁾ A. **286**, 70 (1895).

³⁾ Org. Synth. **17**, 68—72 (1937).

welche für die Farbenchemie und verwandte Gebiete von grosser Bedeutung sind.

Erstmals hatte *J. Walter*¹⁾ die Beobachtung gemacht, dass es gelingt, aromatische Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von Luft und Vanadiumpentoxyd partiell zu oxydieren; doch erlangte diese Reaktion erst durch die fast gleichzeitig von *A. Wohl*²⁾ in Danzig und *H. D. Gibbs*³⁾ in den Vereinigten Staaten durchgeführte Ausarbeitung eines Verfahrens zur katalytischen Herstellung von Phthalsäure-anhydrid aus Naphthalin technische und wirtschaftliche Bedeutung.

In der Folge wurden dann zahlreiche katalytische Verfahren geschützt. So die Oxydation von Benzol zu Maleinsäure-anhydrid und Phenol, von Anthracen zu Anthrachinon, von Toluol zu Benzaldehyd und Benzoesäure, von Acenaphthen zu Acenaphthenchinon und andere mehr. Seit kurzem wird in den Vereinigten Staaten Phthalsäure-anhydrid auch aus o-Xylol auf katalytischem Wege in grosstechnischem Maßstabe hergestellt.

Die katalytische Oxydation aromatischer Kohlenwasserstoffe und deren Verbindungen erfolgt bis auf wenige Ausnahmen in der Gasphase, wobei die zu oxydierenden Substanzen mit der theoretisch notwendigen Luftmenge oder einem Vielfachen davon bei erhöhter Temperatur über geeignete Kontakte geleitet werden. Als Katalysatoren eignen sich die Oxyde der Metalle der 5. und 6. Gruppe des periodischen Systems, sowie Schwermetalloxyde und Oxyde von Edelmetallen.

Da die Oxydation von Naphthalin zu 1,4-Naphthochinon prinzipiell in gleicher Weise wie diejenige zu Phthalsäure-anhydrid ausgeführt wird, zogen wir auch die diesbezügliche Literatur zu Rate, möchten uns aber auf eine summarische Zusammenstellung einiger besonders interessanter Patente und Publikationen beschränken⁴⁾, um im folgenden auf diejenigen Veröffentlichungen etwas näher einzutreten, in denen die Herstellung oder Bildung von 1,4-Naphthochinon, meistens zusammen mit derjenigen von Phthalsäure-anhydrid, als solche Erwähnung findet.

Die *Barrett Co.*⁵⁾ führt die Oxydation von Naphthalin bei Temperaturen zwischen 350—700° mittels eines Tonerdekatalysators

¹⁾ J. pr. [2] **51**, 107 (1895).

²⁾ D. R. P. 379822, 347610, 399089 (1916).

³⁾ E. P. 119517, 119518 (1917).

⁴⁾ *A. Wohl*, D.R.P. 379822, 399089, 347610 (1916); *H. D. Gibbs*, E. P. 119517, 119518 (1917), Ind. Eng. Chem. **11**, 1031 (1919); *O. Schmitt*, D.R.P. 408184 (1920); *F. W. Attack*, E.P. 182843 (1921); *H. Schrader*, Ges. Abh. z. Kennntn. der Kohle **4**, 310 (1921); *British Dyestuffs Corp.*, E.P. 164785 (1920), 165076 (1921); *B.A.S.F.*, D.R.P. 408184 (1920); *Selden Co.*, E.P. 153252 (1920); *Conover und Gibbs*, Ind. Eng. Chem. **14**, 120 (1921); *Barrett Co.*, A.P. 1489741 (1922); *C. F. Senseman*, Ind. Eng. Chem. **15**, 521 (1923); *A. Green*, E.P. 249973 (1925); *C. P. Byrnes*, A.P. 1836325, 1836326 (1931); *S. J. Green*, J. Soc. Chem. Ind. **51**, 159 (1932).

⁵⁾ A. P. 1374722 (1920), C. **1922**, II, 1056.

durch, welcher auf fein gemahlenen Bimsstein oder andere geeignete Träger gebracht wird. Aus 100 Teilen Naphthalin, welche im Verhältnis Kohlenwasserstoff : Luft = 1 : 16 bei 450° über den Kontakt geleitet werden, sollen auf diese Weise bei einer Kontaktzeit von $\frac{2}{5}$ Sekunden 12,5 Teile Phthalsäure-anhydrid und ca. 5 Teile 1,4-Naphthochinon erhalten werden.

In einem anderen Patent wird von der *Selden Co.*¹⁾ ein Verfahren geschützt, bei dem dampfförmiges Naphthalin, mit Luft gemischt, über Katalysatoren geleitet wird, welche Zeolithe enthalten, in denen zweckmässig das aktive Element, z. B. Vanadium, chemisch in nicht austauschbarer Form gebunden ist. Je nach Zusammensetzung und Reaktionstemperatur sollen dabei 1,4-Naphthochinon oder Phthalsäure-anhydrid erhalten werden. Ferner empfiehlt die gleiche Firma²⁾ zwecks Herstellung von 1,4-Naphthochinon, Phthalsäure-anhydrid oder Maleinsäure-anhydrid aus Naphthalin, die Oxydation in Gegenwart von Katalysatoren, bestehend aus einem Alkali- oder Erdalkalimetall oder anderen Metallen, die mit Wasserstoff nicht reduzierbare Oxyde bilden, oder deren Salzen, z. B. Sulfaten, Phosphaten, Boraten usw., vorzunehmen. Ausserdem können noch silicium- oder nicht siliciumhaltige, basenaustauschende Körper zugesetzt werden.

In einer Publikation beschreibt *E. B. Maxted*³⁾ die Oxydation aromatischer Kohlenwasserstoffe über Zinn- und Wismutvanadat-Katalysatoren, wobei er aus Naphthalin bei 280—300° Phthalsäure-anhydrid in einer Ausbeute von über 80% erhält, welches bei tieferen Temperaturen durch 1,4-Naphthochinon verunreinigt ist.

Von Interesse ist ein von der *I.G. Farbenindustrie A.G.*⁴⁾ patentiertes Verfahren, bei dem Naphthalindampf mit Luft gemischt über einen Vanadiumpentoxydkontakt geleitet wird, so dass wesentliche Mengen 1,4-Naphthochinon und Phthalsäure-anhydrid entstehen. Anschliessend wird die Wasserdampf enthaltende Reaktionsmischung, zwecks Gewinnung des reinen Chinons, auf 380° abgekühlt und mit einem kohlendioxidabspaltenden Katalysatorgemisch aus z. B. Cadmium- und Aluminiumoxyd in Kontakt gebracht, wobei das Phthalsäure-anhydrid zu Benzol decarboxyliert wird und in dieser Form leicht von 1,4-Naphthochinon getrennt werden kann.

Nach *A. O. Jaeger*⁵⁾ soll es von Vorteil sein, zur Darstellung von 1,4-Naphthochinon und Phthalsäure-anhydrid, den wirksamen Katalyten Stabilisatoren, wie Verbindungen der Alkalien, alkalischen Erden und einiger Erden mit schwer reduzierbaren Oxyden, zuzusetzen, wodurch eine Mässigung der Reaktion erreicht wird. Andere,

1) A. P. 1692126 (1926), C. 1929, I, 697.

2) E. P. 291419 (1927), C. 1929, I, 574.

3) J. Soc. Chem. Ind. 47, 101—05 (1928).

4) A. P. 1963258 (1928), C. 1934, II, 3841.

5) Chem. Trade J. 186, 141—142 (1930), C. 1930, I, 2996.

zwar katalytisch, aber nicht spezifisch wirksame Komponenten sollen in Verbindung mit stabilisierten Katalysatoren als „Stabiliser Promotors“ in Anwendung gebracht werden.

*S. J. Green*¹⁾ oxydiert Naphthalin über Vanadiumpentoxyd auf Bimsstein mit einem 6—8-fachen Luftüberschuss, wobei er bei 370° zur Hauptsache Phthalsäure-anhydrid, neben geringen Mengen 1,4-Naphthochinon erhält. Bei kleinerem Luftüberschuss nimmt die Menge an Chinon zu.

Zum Schluss sei noch auf die Diss. von *R. Flückiger*²⁾ hingewiesen, in der, neben den Versuchen über Acenaphthenchinon, auch einige zur Herstellung von 1,4-Naphthochinon aus Naphthalin beschrieben sind. Die Angaben über die Ausbeuten sind jedoch ungenau.

Apparatives.

Unsere erste Aufgabe bestand in der Entwicklung einer für unsere Zwecke geeigneten Apparatur, die den durch den Charakter der Reaktion gestellten Anforderungen entsprach, wobei der Konstruktion des Reaktionsofens besondere Aufmerksamkeit geschenkt wurde.

Bei der Oxydation von Naphthalin werden erhebliche Wärmemengen frei. Für die einzelnen Reaktionsstufen ergeben sich hierfür folgende Werte³⁾:

Oxydation von	zu	Kcal pro Mol
Naphthalin	1,4-Naphthochinon	+ 133
Naphthalin	Phthalsäure-anhydrid	+ 450
1,4-Naphthochinon	Phthalsäure-anhydrid	+ 317
1,4-Naphthochinon	Kohlendioxyd und Wasser	+ 1101
Phthalsäureanhydrid	Kohlendioxyd und Wasser	+ 784

Neben der Art des verwendeten Katalysators, der selbstverständlich auf den Reaktionsverlauf den entscheidendsten Einfluss ausübt, spielt die Reaktionstemperatur in dem Sinne eine Rolle, als sie in den Ablauf der einzelnen Reaktionen, welche zum Teil auch nebeneinander verlaufen können, entscheidend eingreift. Für jeden geeigneten Oxydationskatalysator lässt sich eine bestimmte Temperatur feststellen, bei der der Katalysator „anspringt“. Unterhalb dieser Temperatur findet sozusagen keine Reaktion statt. Hat diese einmal eingesetzt, so erfolgt im Kontaktraume ein starker Temperaturanstieg als Folge der oben genannten, frei werdenden Wärmemengen, und die Chinon- sowie teilweise auch die Phthalsäure-anhydridstufe

¹⁾ J. Soc. Chem. Ind. 51, 159 (1932).

²⁾ Diss. E. T. H. 1942.

³⁾ *R. Flückiger*, Diss. E. T. H. 1942.

wird überschritten. Dies sind die Verhältnisse, wie sie sich für einen aktiven Oxydationskatalysator darbieten, wenn keine besonderen Massnahmen zur Abführung der frei werdenden Energie getroffen werden.

Schon früh befasste sich auch die Technik mit diesem dort noch viel deutlicher in Erscheinung tretenden Problem. In dem ausgezeichneten Werk von A. Eucken¹⁾ sind zahlreiche Ofentypen, welche sich allgemein zur Ausführung exothermer Reaktionen in der Gasphase eignen, beschrieben. Apparate, die speziell der Oxydation von Naphthalin und anderen Kohlenwasserstoffen dienen, wurden insbesondere von den Amerikanern J. M. Weiss und C. R. Downs²⁾, L. F. Marek³⁾, sowie von der Du Pont de Nemours Co.⁴⁾ entworfen und patentiert. Auf eine weitere Anzahl von Publikationen, die wir zum Studium apparativer Fragen benützten, möchten wir nicht näher eintreten und beschränken uns auf eine summarische Zusammenstellung⁵⁾.

Zusammenfassend sind zur Erreichung einer wirksamen Abführung der frei werdenden Reaktionswärme folgende Punkte von Wichtigkeit:

1. Wahl einer geeigneten Ofenkonstruktion, wobei das Unschädlichmachen der Reaktionswärme prinzipiell auf zwei Arten erfolgen kann:

a) Durch Auswertung der spezifischen Wärme. Die reagierenden Gase lässt man im Gegenstrom zirkulieren, so dass sie Reaktionswärme aufnehmen und gleichzeitig vorgewärmt werden. Eine „Kühlung“ kann auch durch Umspülen des Ofens mit kalter Luft oder durch ein Flüssigkeitsbad (z. B. ein Gemisch von Kaliumnitrat und Natriumnitrat oder aber flüssiges Blei) erfolgen.

b) „Kühlung“ der Reaktionsrohre durch Ausnützung der latenten Wärme. Hierzu eignet sich am besten die Verdampfungswärme einer hochsiedenden Substanz (z. B. Quecksilber oder Schwefel).

Eine grosse Rolle spielt bei beiden Methoden der Durchmesser des Reaktionsrohres, der sich nach A. Eucken¹⁾ für eine Übertemperatur bis zu 10^0 aus den thermischen Daten der Reaktion, der reagierenden Gase, des Katalysatorträgers und des Reaktionsrohres berechnen lässt. (Beispiel: Benzinsynthese.) Die Berechnung ergibt einen maximalen Durchmesser von 7,7 mm. F. Fischer⁶⁾ konnte dieses Resultat experimentell weitgehend bestätigen, indem er bei der

¹⁾ Der Chemie-Ingenieur **3**, 1. Teil (1937).

²⁾ J. Soc. Chem. Ind. **45**, 188 (1926); Ind. Eng. Chem. **12**, 288 (1920); A. P. 1318 631 /32/33 (1919), 1374720/21 (1921), 1547167 (1925).

³⁾ Ind. Eng. Chem. **24**, 1103—07 (1932).

⁴⁾ A. P. 1515 299 (1918).

⁵⁾ Conover und Gibbs, Ind. Eng. Chem. **14**, 120 (1921); Etablissements Kuhlmann, F. P. 646264 (1928); E. B. Maxted, J. Soc. Chem. Ind. **47**, 101—05 (1928); S. J. Green, J. Soc. Chem. Ind. **51**, 147 (1932); Brode und Johannsen, A. P. 1959 898 (1934); W. G. Parks, Ind. Eng. Chem. **28**, 319 (1936); M. Marisik, Am. Soc. **62**, 2312 (1940).

⁶⁾ Ges. Abh. z. Kenntn. der Kohle **11**, 513 (1931/33).

Benzinsynthese eine maximale Ausbeute in höchstens 15–18 mm weiten Rohren erreichte. *L. F. Marek*¹⁾ empfiehlt für die Naphthalinoxydation quadratische Rohre von 16–19 mm Kantenlänge und 90 cm Länge, wie sie ebenfalls von *Weiss* und *Downs*²⁾ benützt werden.

Wie *Damkoehler* und *Deleker*³⁾ in ihrer Arbeit nachgewiesen haben, liegt die Hauptoxydationszone bereits im ersten Drittel der Katalysatorschicht, eine Tatsache, die wir auch in unseren eigenen Versuchen bestätigen konnten. Der in dieser Zone auftretenden Übertemperatur kann z. B. dadurch entgegengetreten werden, dass man die Katalysatorschicht in Segmente einteilt, wobei die Länge der Segmente in der Strömungsrichtung des Gases zunimmt.

2. Durch Verdünnen des theoretischen Naphthalin-Luftgemisches mit Luft oder einem indifferenten Gas kann eine Mässigung der Reaktion erzielt werden, wodurch gleichzeitig eine bessere Wärmeabführung gewährleistet ist. Für die Chinonbildung erwies es sich nach unseren Versuchen am vorteilhaftesten, bei einem Naphthalin-Luftverhältnis von 1:40 zu arbeiten. Um eine gute Berührung des Reaktionsgemisches mit dem Katalysator zu erreichen, ist es notwendig, die Gase von oben nach unten durch den Kontakt zu führen, da ihnen dann der Auftrieb entgegenwirkt, wodurch sie auf den ganzen Querschnitt verteilt werden.

3. Die Verwendung metallischer Katalysatorträger (z. B. Aluminium) scheint weniger für die eigentliche Wärmeableitung, als vielmehr für die Vermeidung lokaler Überhitzungen von Bedeutung zu sein.

Für unsere Versuche konstruierten wir einen Reaktionsofen, der prinzipiell eine Nachbildung des technischen Badofens darstellt, mit dem Unterschied, dass an Stelle der, zur Erzielung einer grossen Leistung, dort vorhandenen 1000–2000 Rohre, ein einziges tritt. Die Beheizung und „Kühlung“ des Reaktionsrohres erfolgte indirekt durch ein elektrisch geheiztes Kaliumnitrat-Natriumnitratbad, welches gegen Wärmeabstrahlung nach aussen mit Asbestschnur und Glaswolle isoliert wurde, so dass die Temperatur ohne Schwierigkeit innerhalb 5–10° konstant gehalten werden konnte.

Die ersten Versuche führten wir in einem direkt geheizten Rohr von 30 mm Durchmesser und 500 mm Länge aus, doch war es mit dieser Anordnung unmöglich, die Reaktion zu beherrschen. Ein gewisser, je nach Art des Katalysators verschieden starker Temperaturanstieg konnte auch bei dem neuen Ofentyp noch beobachtet

¹⁾ Ind. Eng. Chem. **24**, 1103–07 (1932).

²⁾ J. Soc. Chem. Ind. **45**, 188 (1926); Ind. Eng. Chem. **12**, 288 (1920); A. P. 1318631 32/33 (1919), 1374720/21 (1921), 1547167 (1925).

³⁾ Z. El. Ch. **44**, 228 (1938).

werden, wobei sich aber bereits nach wenigen Minuten ein Gleichgewicht zwischen Wärmetönung und Wärmeableitung einstellt.

Fig. 1 zeigt den Temperaturanstieg im Katalysatorraume zu Beginn der Reaktion für Vanadiumpentoxyd auf Bimsstein, geschmolzenes Vanadiumpentoxyd auf Aluminium und mit Kaliumsulfat stabilisiertes Vanadiumpentoxyd auf Kieselgur. (Katalysatoren 1, 2 und 3 b.)

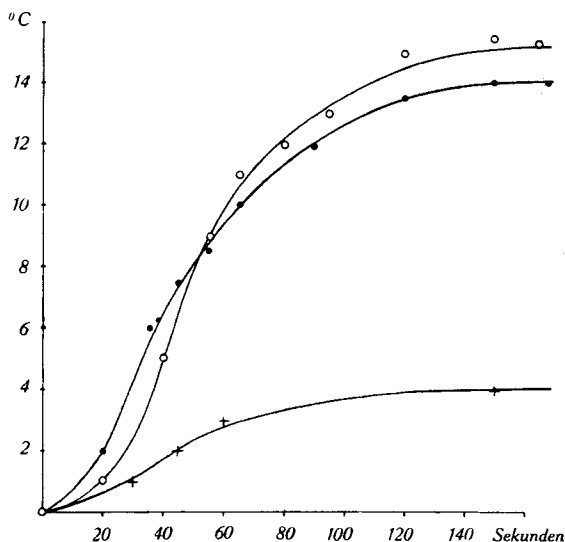


Fig. 1.

Temperaturanstieg im Katalysatorraume zu Beginn der Reaktion.

	Temperatur bei Reaktionsbeginn	Endtemperatur
○ V_2O_5 auf Bimsstein	357°	372°
● V_2O_5 geschmolzen auf Aluminium	416°	430°
+ $V_2O_5-K_2SO_4$ auf Kieselgur	427°	431°

Gewisse Schwierigkeiten bietet die Abscheidung der Reaktionsprodukte in einer Form, welche eine quantitative Erfassung derselben gestattet, wobei ausserdem dem labilen Charakter des 1,4-Naphthochinons Rechnung zu tragen ist. Die Kondensation des Phthalsäure-anhydrids bietet keine Schwierigkeit, wogegen Naphthalin, und vor allem das Chinon, bedeutend flüchtiger sind und sich besonders bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten nur schwer abscheiden lassen. Am besten bewährte sich ein nach dem *Cottrell*-Prinzip gebauter Abscheider, der den gestellten Anforderungen voll genügt.

Eigene Versuche.

Nach dem Studium zahlreicher ähnlicher Reaktionen in der Literatur trafen wir eine Auswahl von neun Katalysatoren, welche

uns zur Herstellung von 1,4-Naphthochinon geeignet erschienen, wobei wir den gewöhnlichen Vanadiumpentoxydkatalysator als Grundtyp aufstellten, um dann alle andern Katalysatoren gegen diesen zu vergleichen. In mehreren Versuchsreihen suchten wir bei dem vorher ermittelten, für die Chinonbildung günstigsten Naphthalin—Luft-Verhältnis von ca. 1:40, für jeden Katalysator die optimale Reaktionstemperatur.

Auf Bimsstein aufgetragenes Vanadiumpentoxyd eignet sich sehr gut zur Herstellung von Phthalsäure-anhydrid, wirkt jedoch zur Bildung von 1,4-Naphthochinon zu energisch, so dass es nicht gelingt, die Ausbeute an letzterem über 4,5% (in % der Theorie—Temperatur 372°) zu steigern. Wir versuchten daher, die Aktivität des Vanadiumpentoxyds dadurch herabzusetzen, dass wir, wie dies schon *H. D. Gibbs*¹⁾ empfohlen hatte, geschmolzenes Vanadiumpentoxyd, welches zur Vermeidung lokaler Überhitzungen auf Aluminium aufgetragen war, zur Anwendung brachten. In der Tat lässt sich bei Beginn der Reaktion ein schwächerer Temperaturanstieg beobachten, und das Chinonmaximum verschiebt sich von 372° auf 425°, bleibt jedoch mit 4,1% etwas hinter dem oben erreichten zurück. Bemerkenswert ist, dass dieser, ebenso wie alle nachfolgenden Katalysatoren, die volle Aktivität erst nach einigem Gebrauch erreicht, eine Tatsache, auf die bereits *C. F. Sensemann*²⁾ hingewiesen hat. Die Katalysatoren wurden daher vor Beginn einer Versuchsreihe durch Überleiten von Naphthalin und Luft längere Zeit aktiviert.

Eine wirksame Milderung der Oxydation wird erst durch Zusatz eines Stabilisators erreicht. Mit einem durch Kaliumsulfat stabilisierten Vanadiumpentoxydkatalysator, aufgetragen auf Kieselgur, den die *Badische Anilin- und Sodafabrik*³⁾ zur Oxydation von Schwefeldioxyd zu Schwefeltrioxyd benützte, kann die Ausbeute, bei einem Gehalt des Reaktionsproduktes an Chinon von 22% und einer Reaktionstemperatur von 425° auf 15% gesteigert werden. Das Verhältnis von Vanadiumpentoxyd zu Kaliumsulfat betrug bei diesem Katalysator 1:2. Verdoppelt man den Gehalt an Vanadiumpentoxyd, so sinkt die Ausbeute an Chinon auf die Hälfte (7,4% bei 416°), wobei gleichzeitig die Ausbeute an Phthalsäure-anhydrid um mehr als das Doppelte zunimmt.

¹⁾ A. P. 1458478 (1921), Ind. Eng. Chem. **14**, 120 (1921).

²⁾ *A. Wohl*, D.R.P. 379 822, 399 089, 347 610 (1916); *H. D. Gibbs*, E. P. 119 517, 119 518 (1917), Ind. Eng. Chem. **11**, 1031 (1919); *O. Schmitt*, D.R.P. 408 184 (1920); *F. W. Attack*, E. P. 182 843 (1921); *H. Schrader*, Ges. Abh. z. Kenntn. der Kohle **4**, 310 (1921); *British Dyestuffs Corp.*, E. P. 164 785 (1920), 165 076 (1921); *B.A.S.F.*, D.R.P. 408 184 (1920); *Selden Co.*, E. P. 153 252 (1920); *Conover und Gibbs*, Ind. Eng. Chem. **14**, 120 (1921); *Barrett Co.*, A. P. 1489 741 (1922); *C. F. Senseman*, Ind. Eng. Chem. **15**, 521 (1923); *A. Green*, E. P. 249 973 (1925); *C. P. Byrnes*, A. P. 1 836 325, 1 836 326 (1931); *S. J. Green*, J. Soc. Chem. Ind. **51**, 159 (1932).

³⁾ D.R.P. 291 793 (1913).

Der folgende Katalysator unterschied sich von den beiden vorhergehenden dadurch, dass an Stelle der Kieselgur Aluminium als Träger verwendet wurde (Verhältnis Vanadiumpentoxyd : Kaliumsulfat = 1 : 1). Wider Erwarten zeigt dieser Kontakt eine sehr mässige Aktivität und liefert erst oberhalb 500° eine Ausbeute von 8% an Chinon. Möglicherweise wurde die katalytische Wirksamkeit durch im Verlauf der Herstellung des Katalysators gebildetes Aluminiumoxyd herabgesetzt.

Überraschenderweise bewährte sich ein aus Molybdänoxyd und Vanadiumpentoxyd (auf Bimsstein) zusammengesetzter Mischkatalysator in keiner Weise. Die Ausbeuten an 1,4-Naphthochinon liegen sogar noch unter denjenigen von Vanadiumpentoxyd allein, und auch diejenigen an Phthalsäure-anhydrid lassen zu wünschen übrig.

A. Mittasch¹⁾ machte die Beobachtung, dass sich Bortrioxyd gut zur katalytischen Herstellung von Benzaldehyd aus Toluol eignet. Da es sich beim Benzaldehyd, gleich wie beim 1,4-Naphthochinon, um die Erfassung einer labilen Zwischenstufe handelt, versuchten wir, diesen Katalysator für unsere Zwecke nutzbar zu machen. Die Versuche verliefen jedoch eindeutig negativ. Daher wurde versucht, die geringe Aktivität der Borsäure durch Zusatz von Vanadiumpentoxyd zu erhöhen, was insofern gelang, als die bei 473° erreichte Maximalausbeute mit 6,2% oberhalb derjenigen von Vanadiumpentoxyd allein liegt. Die Ausbeute an Phthalsäure-anhydrid bei 495° Reaktionstemperatur kann mit 80% als hoch bezeichnet werden.

Da die Barret Co.²⁾ Tonerde als Katalysator für die Oxydation von Naphthalin verwendet hatte, unternahmen wir es, Tonerde in einer andern als der bisher üblichen Form zur Anwendung zu bringen, indem wir elektrolytisch oxydiertes Aluminium auf seine katalytische Wirksamkeit untersuchten. Das in dieser Weise auf einem gut wärmeleitenden Träger erzeugte Aluminiumoxyd erwies sich jedoch auch bei hohen Temperaturen als sehr wenig aktiv. Unter Umständen wäre eine Verwendung von anodisch oxydiertem Aluminium als Katalysatorträger für katalytisch wirksame Verbindungen zu diskutieren.

Fig. 2 zeigt für die wichtigsten Katalysatoren die bei verschiedenen Temperaturen erreichten Chinonausbeuten.

In einer letzten Versuchsreihe wurde versucht, die bei einem Naphthalin—Luft-Verhältnis von 1 : 40 für den besten Katalysator (mit Kaliumsulfat stabilisiertes Vanadiumpentoxyd auf Kieselgur) ermittelte Maximalausbeute weiter zu verbessern, indem bei der optimalen Reaktionstemperatur (ca. 425°) das Naphthalin—Luft-Verhältnis, die Kontaktzeit und die Luftfeuchtigkeit variiert wurden.

¹⁾ D.R.P. 397212 (1921).

²⁾ A. P. 1374722 (1920), C. 1922, II, 1056.

Die Versuche ergaben, dass einzig durch Verkürzung der Kontaktzeit eine gewisse Verbesserung der Ausbeute erreicht werden kann, welche, bei einem Chinongehalt von 19,8% und einer Reaktionstemperatur von 430°, im besten Falle 15,6% d. Th. beträgt. Eine Verkürzung der Kontaktzeit unter 0,4 Sekunden war nicht möglich, da dann infolge der hohen Strömungsgeschwindigkeit die Abscheidung zu wünschen übrig lässt.

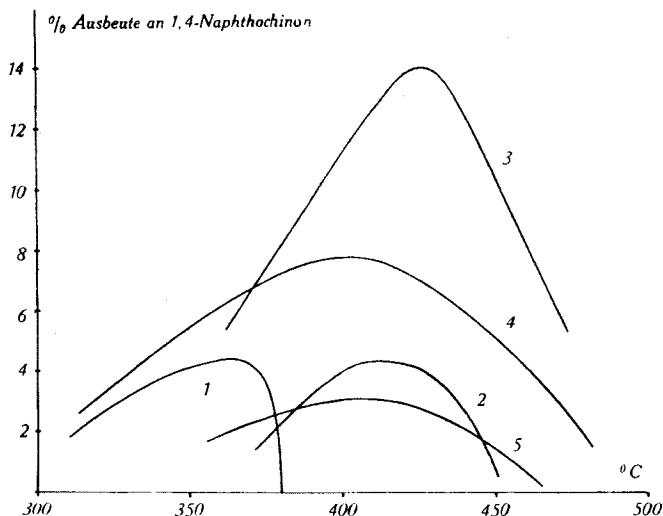


Fig. 2.

- 1 V_2O_5 auf Bimsstein (Kat. No. 1).
- 2 V_2O_5 geschmolzen auf Aluminium (Kat. No. 2).
- 3 $V_2O_5-K_2SO_4$ (1:2) auf Kieselgur (Kat. No. 3b).

- 4 $V_2O_5-K_2SO_4$ (1:1) auf Kieselgur (Kat. No. 4).
- 5 $V_2O_5-MoO_3$ auf Bimsstein (Kat. No. 6).

Da das Maximum der Chinonausbeute auf der Seite des Phthalsäure-anhydrids liegt, bietet die Trennung der Reaktionsprodukte keine Schwierigkeiten. Phthalsäure-anhydrid kann durch längeres Rühren mit Sodalösung in der Kälte abgetrennt werden, worauf 1,4-Naphthochinon nach einmaligem Umkrystallisieren aus Petroläther in schönen Krystallen erhalten wird. Unverändertes Naphthalin, das bei der Oxydation immer anfällt, bleibt in der Mutterlauge gelöst.

Herstellung der Katalysatoren.

Entsprechend der wirtschaftlichen Bedeutung, die der katalytischen Oxydation aromatischer Kohlenwasserstoffe zukommt, ist die Literatur über die Art der als Oxydationskatalysatoren geeigneten Verbindungen ausserordentlich mannigfaltig. Weniger zahlreich sind Publikationen, in denen eine genaue Vorschrift zur Herstellung eines

wirksamen Katalysators gegeben wird. Gerade in dieser Hinsicht ist das ausgezeichnete Werk von *F. Krczil*¹⁾ besonders aufschlussreich. Wertvolle Anregungen über die Herstellung von Vanadiumpentoxyd-katalysatoren können dort auch dem Kapitel über die katalytische Herstellung von Schwefelsäure entnommen werden. Die neueren Erfindungen auf diesem Gebiete sind vom gleichen Verfasser in einer weiteren Publikation²⁾ bis zum Jahre 1943 zusammengestellt worden. Für alle übrigen Veröffentlichungen, die uns zur Herstellung der verwendeten Katalysatoren von Nutzen waren, beschränken wir uns auf eine summarische Zusammenstellung³⁾.

Kontaktzeit.

Unter der Kontaktzeit versteht man diejenige Zeitspanne, die eine Gasmolekel zum Passieren der Katalysatorschicht benötigt. Der bei einer bestimmten Temperatur erreichte Oxydationsgrad ist von der Kontaktzeit direkt proportional abhängig. Zur Bildung von 1,4-Naphthochinon muss die Kontaktzeit möglichst kurz gewählt werden, da einmal gebildetes Chinon bei weiterer Berührung mit dem Katalysator zu Phthalsäure-anhydrid oder Kohlendioxyd und Wasser weiteroxydiert wird. Zur Berechnung ist es notwendig, das freie Volumen zwischen den Katalysatorkörnern (in einem Messzylinder durch Auffüllen mit Alkohol bestimmt) zu kennen, worauf sich die Kontaktzeit nach folgender Gleichung berechnen lässt:

$$KZ = \frac{V_{\text{frei}}}{Q_{25^{\circ}} (1 + \alpha t)}$$

V_{frei} Freies Volumen der Katalysatorschicht in cm^3 .

$Q_{25^{\circ}}$ Bei Zimmertemperatur pro Sekunde durchgeleitete Gasmenge.

α Ausdehnungskoeffizient der Gase (1/273).

t Temperaturdifferenz zwischen Zimmer- und Reaktionstemperatur.

Experimenteller Teil.

Apparatives.

Die Figuren 3 und 4 geben einen schematischen Überblick über die von uns entwickelte Apparatur.

Die von einer Wasserstrahlpumpe gelieferte Luft teilt sich in einen Primär- und einen Sekundärluftstrom, passiert den Druckregler 1 und gelangt über die beiden Strömungsmesser 2 zum Verdampfer bzw. Reaktionsofen, wobei sie je nach Bedarf mit Hilfe von je zwei Dreiweghähnen in den beiden mit Silicagel gefüllten Trockentürmen 3 getrocknet oder aber feucht zur Oxydation verwendet werden kann. Die Primärluft, deren Strömungsgeschwindigkeit in der Regel konstant gehalten wurde (25 Liter/h), gelangt in den auf bestimmte Temperatur erhitzten Verdampfer 4, wo sie sich mit Naphthalin belädt, um

¹⁾ Technische Adsorptionsstoffe in der Kontaktkatalyse, Leipzig 1938.

²⁾ Koll. Z. **102**, 106—10 (1943).

³⁾ *B.A.S.F.*, D.R.P. 291 793 (1913); *A. Wohl*, D.R.P. 379 822 (1916); *Conover* und *Gibbs*, Ind. Eng. Chem. **14**, 120 (1921); *A. Mittasch*, D.R.P. 397 212 (1921); *H. D. Gibbs*, A. P. 1 458 478 (1921); *G. Thoren*, E. P. 171 391 (1921); *M. Stinnes*, D.R.P. 553 408 (1930), *Frdl.* **19**, 951; *R. Flückiger*, Diss. E. T. H. 1942.

anschliessend den Reaktionsofen **5** zu passieren. Zwecks Herstellung eines bestimmten Naphthalin—Luft-Gemisches kann das konzentrierte Primärluft—Naphthalin-Gemisch durch Sekundärluft beliebig verdünnt werden. Im Abscheider **6** erfolgt die Isolierung der im Ofen erzeugten Reaktionsprodukte.

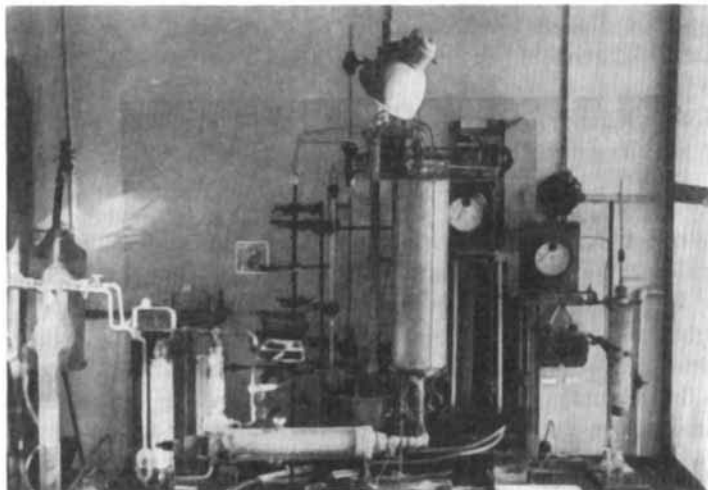


Fig. 3.

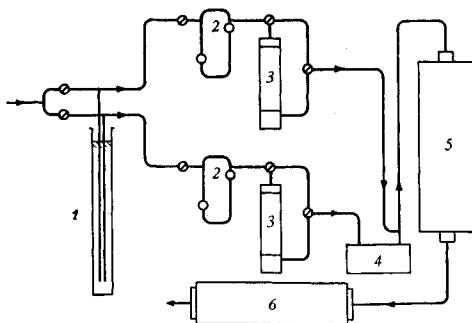


Fig. 4.

An Hand von Figur 5 werden im folgenden Verdampfer, Reaktionsofen und Abscheider näher beschrieben.

Der im Längsschnitt gezeichnete Verdampfer **1** (Material: Glas; Fassungsvermögen: 100 g Naphthalin) hat die Form eines Lokomotivkessels und ist mit drei Stützen versehen. **3** stellt den Einfüllstutzen für Naphthalin dar. Durch **2** tritt die Primärluft ein, streicht über die Oberfläche des geschmolzenen Naphthalins **5**, um durch den Stutzen **4** den Verdampfer wieder zu verlassen. **6** zeigt den Verdampfer im Querschnitt. Am Austrittsstutzen **1** ist seitlich ein Glasrohr angeschmolzen, aus welchem die Sekundärluft durch eine Düse **7** eintritt und sich mit dem naphthalinbeladenen Primärstrom mischt. — Da die Ermittlung der verdampften Naphthalinmenge durch Wägung des Verdampfers vor und nach der Reaktion erfolgt, muss ein rasches Entfernen und Wiedereinsetzen desselben gewährleistet sein, weshalb sämtliche Verbindungen aus Glasschliffen bestehen **8**.

Die Beheizung erfolgt mit einem gasgeheizten Ölbad, dessen Temperatur durch ein relais-gesteuertes Kontaktthermometer 9 und gutes Rühren konstantgehalten wird. Der Austrittsstutzen 4 und der dazugehörige Glasschliff sind elektrisch geheizt.

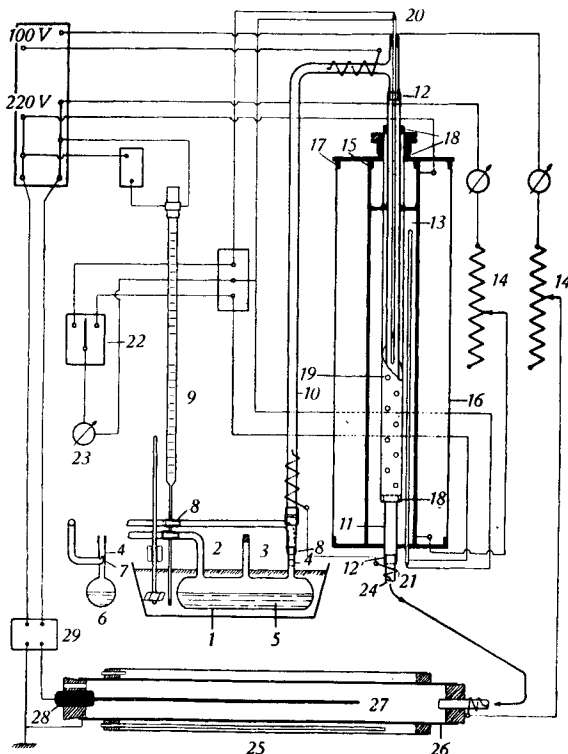


Fig. 5.

Vom Verdampfer gelangt das Naphthalin-Luftgemisch durch ein ebenfalls elektrisch geheiztes und mit Asbestschnur isoliertes Eisenrohr 10 (Durchmesser 11 mm), an dessen oberem Ende ein T-Rohr angeschweisst ist, zum Reaktionsofen. Die Verbindung mit dem aus Stahl bestehenden Reaktionsrohr 11 (innerer Durchmesser 17 mm, Länge 630 mm) erfolgt durch einen Metallschliff 12, der ein leichtes Öffnen gestattet und sich auch in bezug auf Dichtigkeit ausgezeichnet bewährt. — Die Heizung des Reaktionsrohres erfolgt indirekt durch ein Kaliumnitrat-Natriumnitratbad (54,5 Teile KNO_3 auf 45,5 Teile NaNO_3 , Smp. 218°) 13, welches sich in einem Stahlrohr von 500 mm Länge und 60 mm Durchmesser befindet, das unten durch einen aufgeschweissten Deckel abgeschlossen wird, in dessen Mitte das Reaktionsrohr fixiert ist. Der Badbehälter ist aussen mit einer Glimmerschicht versehen, auf der sich eine elektrische Widerstandsheizung befindet, die mit Hilfe zweier in Serie geschalteter Widerstände 14 reguliert wird und der Heizung des Bades dient. Oben ist das Bad durch einen Deckel verschlossen, der mittels eines aufgeschweissten Ringes 15 in den Badbehälter eingesetzt wird. Die Heizwicklung ist gegen aussen mit einer Schicht Asbestpapier, dann mit Asbestschnur und schliesslich mit Glaswolle isoliert, die sich in einem Blechrohr 16 von 150 mm Durchmesser und 500 mm Länge befindet. Dieses steht unten auf dem Badboden auf und wird oben ebenfalls mit dem Baddeckel verschlossen, auf den aussen noch ein zweiter Ring 17 aufgeschweisst ist. Geführt von den drei Bronzeringen 18 bewegt sich zentrisch um das Reaktionsrohr der aus einem gelochten Stahlrohr von 28 mm Durchmesser bestehende Badrührer 19. Dieser

wird, ebenso wie der Rührer im Verdampferölbad, durch einen Elektromotor angetrieben. Die Messung der Kontakttemperatur bzw. der Badtemperatur erfolgt mittels der beiden Thermoelemente **20** und **21**. Ersteres befindet sich in einer Messinghülse, letzteres in einer im unteren Boden eingefügten Eisenhülse von 5 mm Durchmesser. Mit dem Schalter **22** kann das eine oder andere Thermoelement mit dem Millivoltmeter **23** verbunden werden.

Die Verbindung mit dem Abscheider wird durch ein elektrisch geheiztes Eisenrohr **24** hergestellt, das mit dem Reaktionsrohr durch den Metallschliff **12'** verbunden ist. Der Katalysator befindet sich im Reaktionsrohr auf einer Länge von 25 cm und ruht auf einem, oben mit einem kleinen Glaswollebausch versehenen Glasrohr von 100 mm Länge, das auf dem unteren Metallschliff innen aufsteht. Der über dem Katalysator befindliche Raum wird bis zum oberen Metallschliff mit Aluminiumzylinderringen von 3 mal 3 mm aufgefüllt, wodurch eine gewisse Vorwärmung des Gasgemisches erreicht wird. Die Messinghülse mit dem Thermoelement **20** reicht bis zum Glaswollebausch, so dass durch Verschieben des Drahtpaares die Temperatur an jeder beliebigen Stelle der Katalysatorschicht gemessen werden kann.

Der Abscheider **25** besteht aus einem Peralumanrohr **26** von 500 mm Länge und 50 mm Durchmesser. Mittels zweier Korkringe, die mit Piecin abgedichtet sind, ist auf dieses ein Glasrohr aufgesetzt, welches eine Kühlung des Abscheidungsrohres mit Wasser gestattet. **27** stellt einen mit Porzellan **28** gut isolierten Kupferstab von 3 mm Dicke dar. Innen ist das Peralumanrohr mit einem gut passenden, dünnen Aluminiumblech ausgekleidet, das zur Isolierung der Reaktionsprodukte leicht herausgezogen werden kann. An den Kupferstab einerseits und an das Abscheidungsrohr andererseits ist eine Spannung von 13000 Volt gelegt, welche mittels des Hochspannungstransformators **29** erzeugt wird. Sämtliche elektrischen Anschlüsse für 220 Volt werden von einem gemeinsamen Schaltbrett abgezapft.

Versuche.

Die in den nachfolgenden Tabellen aufgeführten Versuche wurden unter Variation der Reaktionsbedingungen alle in gleicher Weise ausgeführt. Wir beschränken uns daher auf die genaue Beschreibung eines Versuches:

Zuerst wird der Katalysator mittels der beiden Widerstände auf die gewünschte Temperatur eingestellt. Das Ölbad wird gesenkt, der Verdampfer herausgenommen, mit einem Wattebausch und Alkohol gut gereinigt, eingewogen und wieder in die Apparatur eingesetzt. Dann wird das Ölbad aufgeheizt. Nach 20 Minuten ist alles Naphthalin geschmolzen und hat eine konstante Temperatur erreicht. Gleichzeitig werden Ölbad- und Kontaktbadrührer eingeschaltet, ebenso wie die mit 110 Volt betriebene Heizung der Zu- und Ableitungsrohre des Kontaktofens, welche auf eine Temperatur von 150–200° gebracht werden. Das Auffangblech für die Reaktionsprodukte wird eingewogen, in das Abscheidungsrohr gebracht, der Kupferstab eingesetzt, der Hochspannungstransformator eingeschaltet und gleichzeitig das Kühlwasser in Zirkulation versetzt. Die Apparatur ist jetzt betriebsbereit. Mit Hilfe der beiden Hähnen vor den Strömungsmessern wird für Primär- und Sekundärluft die gewünschte Strömungsgeschwindigkeit eingestellt, worauf der Versuch unter gelegentlicher Kontrolle von Reaktionstemperatur und Strömungsgeschwindigkeit sich selbst überlassen werden kann. Ist der Versuch zu Ende, so wird alles ausser dem Ofen und dem Kühlwasser, abgestellt¹⁾. — Das Ölbad wird gesenkt, der Verdampfer herausgenommen, gereinigt und gewogen. Die Gewichts Differenz ergibt die Menge des zur Reaktion gebrachten Naphthalins. Dann nimmt man das Abscheiderblech heraus, wägt, kratzt die Reaktionsprodukte sorgfältig mit einem Spatel ab und gibt sie in eine Reibschale, wo sie fein pulverisiert und gemischt werden. Aus der Gewichts Differenz des Aluminiumblechs vor und nach dem Versuch erhält man die Menge

¹⁾ Den Ofen liessen wir immer während einer ganzen Woche auf Temperatur, da das Aufheizen 2–3 Stunden in Anspruch nimmt. — Die Versuchsdauer betrug in der Regel 90 Minuten.

der Reaktionsprodukte. Das Blech wird mit einem Wattebausch und Alkohol gereinigt und ist wieder für den nächsten Versuch bereit. — Im Reaktionsprodukt wird dann, wie S. 262 beschrieben, der Chinon- und Phthalsäure-anhydridgehalt bestimmt.

Die erhaltenen Werte wurden jeweils in Funktion der Temperatur graphisch aufgetragen. Die resultierenden Kurven geben für jeden Katalysator ein klares Bild des Oxydationsverlaufes. Wir beschränken uns jedoch auf die Wiedergabe der Kurven der beiden wichtigsten Katalysatoren.

Weitaus am leichtesten erfolgt die Kondensation des Phthalsäure-anhydrids, welches bereits in den ersten Zentimetern vollständig abgeschieden wird. Naphthalin und vor allem 1,4-Naphthochinon sind erheblich flüchtiger und befinden sich daher zur Hauptsache in der Spitzenzone des Abscheidungsstabes. Hat die Menge des Phthalsäure-anhydrids einmal einen bestimmten Wert erreicht, so wirkt dieses als sehr gutes Filter, so dass in und um die Phthalsäure-anhydridnadeln beträchtliche Mengen Chinon gelagert sein können.

Die Differenz zwischen der Menge des zur Reaktion gebrachten Naphthalins und der Menge der Abscheidungsprodukte ist von allem einer teilweisen Verbrennung zu Kohlendioxyd und Wasser zuzuschreiben. Sobald diese Reaktion in grösserem Umfange auftritt, lassen sich im Abscheider Wassertröpfchen feststellen, und die Reaktionsprodukte fallen feucht an.

Die Versuche wurden fast immer mit getrockneter Primär- und Sekundärluft ausgeführt.

Die angewandte Katalysatormenge wurde für jeden Katalysator und alle Versuche konstantgehalten und betrug jeweils 50 cm³, entsprechend einer Schichtlänge von 25 cm.

Die Ausbeuten an titriertem 1,4-Naphthochinon und Phthalsäure-anhydrid sind in Prozenten der Theorie angegeben, berechnet auf die durch Wägung des Verdampfers ermittelte Naphthalinmenge.

1. Versuchsreihe.

Tabelle No. 1.

Figur 6.

Katalysator No. 1. V₂O₅ auf Bimsstein.

Freies Volumen: 30,5 cm³.

Abkürzungen (für alle Tabellen gültig!).

No. = Versuchsnummer

T_V = Temperatur des Verdampfers

N_g = Zur Reaktion gebrachtes Naphthalin in Gramm

N/L = Verhältnis Naphthalin : Luft, angegeben als g Naphthalin in Liter Luft

KZ_{Sek.} = Kontaktzeit in Sekunden

T_K = Temperatur des Katalysators

R_g = Reaktionsprodukte in Gramm

G_{Ch} % = Gehalt an Chinon in Prozenten

A_{Ch} % = Ausbeute an Chinon in Prozenten der Theorie

G_{Ph} % = Gehalt an Phthalsäure-anhydrid in Prozenten

A_{Ph} % = Ausbeute an Phthalsäure-anhydrid in Prozenten der Theorie.

Die Versuche 1—7 sind orientierende Versuche, in denen der Katalysator abgetastet und eine mittlere, geeignete Belastung gesucht wurde, worauf in den nachfolgenden Versuchen unter Konstanthaltung aller übrigen Bedingungen einzig die Temperatur des Katalysators variiert wurde. In einigen weiteren Versuchen wurde ferner bei der für die Chinonbildung günstigsten Temperatur der Naphthalindurchsatz geändert.

Die Reaktionsprodukte waren von orangegelber Farbe.

Stellt man den Oxydationsverlauf in Abhängigkeit der Temperatur graphisch dar (Fig. 6), so sieht man, dass sowohl der Chinongehalt als auch die Chinonausbeute langsam einem Maximum zustreben, um dann plötzlich auf Null abzusinken. Dieses Maximum ist praktisch nur schwer zu erreichen, da infolge der dann auftretenden, recht beträchtlichen Wärmetönung die Optimaltemperatur, welche bei ca. 375° liegt, leicht überschritten wird, so dass keine Spur Chinon, sondern reines Phthalsäure-anhydrid erhalten wird.

Tabelle 1.

No.	T _V ^o	N _g	N/L	KZ _{sek.}	T _K ^o	R _g	G _{Ch} ^o %	A _{Ch} ^o %	G _{Ph} ^o %	A _{Ph} ^o %
Katalysator No. 1. V ₂ O ₅ auf Bimsstein.										
1	90	3,3	1:15	2,1	315	2,7	3,2	2,1	12,3	8,6
2	90	5,5	1:25	0,71	315	2,4	3,6	1,2	17,3	6,5
3	110	7,0	1:21	0,71	315	6,4	1,9	1,4	5,0	3,9
4	110	3,4	1:41	0,71	315	3,3	2,1	1,6	6,4	5,4
5	85	3,4	1:15	2,1	315	3,3	2,8	2,1	8,7	7,3
6	100	2,8	1:32	0,6	315	2,4	3,2	2,2	9,4	7,0
7	130	5,8	1:17	0,6	315	5,4	2,4	1,8	4,2	3,3
8	100	2,6	1:35	0,56	345	2,0	5,5	3,5	25,1	17,0
9	100	2,4	1:38	0,55	355	2,1	5,9	4,3	26,6	20,5
10	100	3,6	1:40	0,50	380	3,2	0,0	0,0	99,0	75,0
11	100	4,0	1:40	0,54	365	3,7	5,8	4,4	35,6	28,5
12	100	4,05	1:34	0,53	375	3,7	5,6	4,1	74,0	58,5
13	100	3,35	1:40	0,52	370	3,15	5,5	4,2	79,0	64,0
14	130	5,9	1:15	0,54	370	5,45	6,1	4,5	33,0	26,0
15	115	4,0	1:23	0,54	370	3,7	5,6	4,3	36,0	28,5
16	130	5,3	1:17	0,53	385	4,55	3,2	2,3	72,0	54,0
17	100	4,1	1:33	0,54	372	3,7	6,3	4,5	82,0	64,0
18	140	14,9	1:9	0,54	365	13,75	3,6	2,6	11,3	9,9
19	100	3,65	1:37	0,54	365	3,3	5,7	4,2	31,0	22,5
20	100	3,95	1:34	0,54	360	3,3	5,0	3,4	39,0	28,5
21	100	3,5	1:39	0,52	395	2,3	0,0	0,0	98,0	56,0
22	130	6,3	1:14			Siehe Bemerkung im Text!				

Die Annäherung an das Chinonmaximum gelang uns bis auf 372°, wo wir bei einem Gehalt des Reaktionsproduktes an Chinon von 6,3% eine Ausbeute von 4,5% erreichten. Der Gehalt an Phthalsäure-anhydrid betrug dabei 82%, entsprechend einer Ausbeute von 64% (Versuch No. 17).

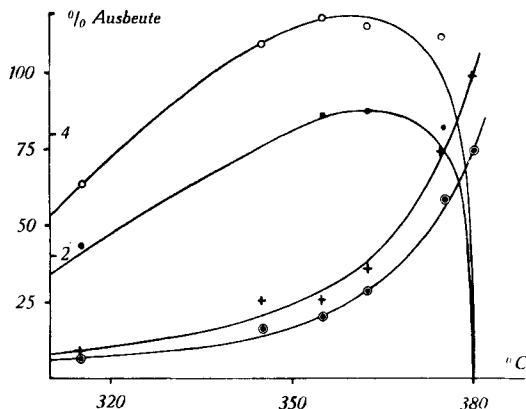


Fig. 6.

V_2O_5 auf Bimsstein (Katalysator No. 1).

- Ausbeute an 1,4-Naphthochinon } 0—6%
- Gehalt an 1,4-Naphthochinon } 0—6%
- ⊙ Ausbeute an Phthalsäure-anhydrid } 0—100%
- + Gehalt an Phthalsäure-anhydrid } 0—100%

Versuch No. 10 ergab prächtige weisse Nadeln von Phthalsäure-anhydrid, das bei einer Reinheit von 99% (Smp. 128°) in einer Ausbeute von 75% erhalten wurde. Die Ausbeute könnte bei Wahl eines für die Säure-anhydridbildung günstigeren Naphthalin-Luftverhältnisses natürlich noch verbessert werden, jedoch war dies für uns von geringem Interesse. Das vorliegende Verhältnis von 1:35 bis 1:40 erwies sich vor allem für die Chinonbildung günstig und wurde daher auch in den folgenden Versuchen beibehalten.

In Versuch No. 22 sollte untersucht werden, ob die Chinonausbeute durch Erhöhung des Naphthalindurchsatzes vergrößert werden könne. Es trat jedoch eine so grosse Wärmetönung auf, dass die Katalysatortemperatur innerhalb weniger Minuten von 365° auf 450° anstieg, so dass wir die Reaktion nicht mehr in der Hand hatten.

2. Versuchsreihe.

Tabelle No. 2.

Katalysator No. 2. V_2O_5 auf Aluminium.

Freies Volumen: 25 cm³.

Dieser Katalysator benötigte eine gewisse Zeit, bis er eine konstante Aktivität erreichte, so dass die ersten sieben Versuche unregelmässige Werte ergaben. — Die beiden Kurven für Chinongehalt und Chinonausbeute verlaufen wiederum annähernd parallel, jedoch beginnt hier die Oxydation erst bei ca. 360°. Die Ausbeute an Chinon nimmt mit steigender Temperatur schnell zu, erreicht bei ca. 425° das Maximum und sinkt dann wieder rasch gegen Null. Gegenüber Katalysator No. 1 konnte beim Einsetzen der Reaktion, infolge der besseren Wärmeableitung durch das Aluminium, im Katalysatorraum ein geringerer Temperaturanstieg beobachtet werden, doch blieb die maximale Chinonausbeute mit 4,1% fast unverändert (Temperatur 426°, Versuch No. 36).

In den beiden Versuchen No. 35 und 37 wurde, allerdings unter gleichzeitiger Vergrößerung des Naphthalin-Luftverhältnisses, bei einer unterhalb des Chinonmaximums liegenden Kontakttemperatur, die Kontaktzeit verdoppelt bzw. verdreifacht. Die Ausbeute konnte jedoch nicht verbessert werden.

Tabelle 2.

No.	T _V ^o	N _g	N/L	KZ _{Sek.}	T _K ^o	R _g	G _{Ch} [%]	A _{Ch} [%]	G _{Ph} [%]	A _{Ph} [%]
Katalysator No. 2. V ₂ O ₅ geschmolzen auf Aluminium.										
23	100	3,9	1:35	0,49	310	3,45	Spuren	Spuren	2,4	1,8
24	100	3,1	1:43	0,46	340	2,7	Spuren	Spuren	9,6	7,3
25	100	3,1	1:43	0,43	400	2,8	2,4	1,8	7,4	5,8
26	100	3,4	1:40	0,41	420	2,85	3,1	2,1	13,4	9,7
27	100	4,0	1:34	0,39	460	2,3	3,9	1,8	78,5	39,0
28	100	3,7	1:38	0,4	445	2,55	2,8	1,6	96,0	57,0
29	100	3,8	1:36	0,41	417	3,0	6,0	3,9	33,2	21,0
30	100	3,55	1:38	0,43	384	2,85	3,7	2,5	12,2	8,5
31	100	4,0	1:35	0,41	432	3,0	5,7	3,4	92,0	60,0
32	100	3,6	1:38	0,43	400	3,1	5,9	4,1	28,0	21,0
33	100	3,7	1:37	0,39	450	2,7	1,5	0,9	90,0	57,0
34	100	3,3	1:41	0,46	350	3,25	1,2	0,9	7,8	6,6
35	100	3,9	1:15	0,85	380	3,4	3,4	2,3	9,7	7,2
36	100	3,7	1:37	0,4	426	2,9	6,2	4,1	93,0	64,0
37	90	2,3	1:11	1,5	380	2,1	2,6	1,9	7,8	6,1
38	130	7,1	1:13	0,4	435	6,6	1,8	1,4	78,0	63,0

3. Versuchsreihe.

Tabelle No. 3.

Katalysator No. 3. $V_2O_5-K_2SO_4$ auf Kieselgur.Freies Volumen: 37 cm³.

Auch dieser Kontakt zeigte sich während der ersten sechs Versuche wenig aktiv, lieferte jedoch nach der vollständigen Aktivierung eine wesentlich bessere Ausbeute als die vorhergehenden Katalysatoren, was auf die stabilisierende Wirkung des Kaliumsulfates zurückzuführen sein dürfte.

Maximale Ausbeute an Chinon: 9,1% bei 434° (Versuch No. 56).

Maximaler Chinongehalt: 21,0% bei 448° („ No. 48).

Das Ausbeutemaximum (ca. 430°) ist gegenüber dem Gehaltsmaximum (ca. 450°) um etwa 20° verschoben. Da auch die Phthalsäure-anhydridausbeute, welche hier bedeutend kleiner ist (18% bei 433°, Versuch No. 50), bei ca. 430° ein Maximum zeigt, scheint oberhalb dieser Temperatur eine teilweise Verbrennung der Oxydationsprodukte stattzufinden, was jedoch das weitere Ansteigen sowohl des Chinon- als auch des Phthalsäure-anhydridgehaltes nicht ausschliesst. Diese Annahme wird durch die Tatsache bekräftigt, dass Reaktionsprodukte aus Versuchen oberhalb 440° feucht waren. Die relativ grosse Differenz zwischen Chinongehalt und Chinonausbeute dürfte den gleichen Grund haben.

4. Versuchsreihe.

Tabelle No. 4.

Figur 7.

Katalysator No. 3b. $V_2O_5-K_2SO_4$ auf Kieselgur, mit feuchtem SO_2 nachbehandelt.
Freies Volumen: 37 cm³.

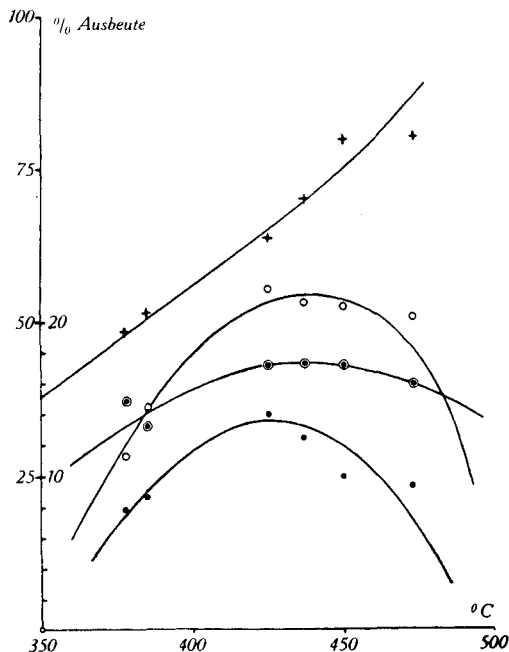


Fig. 7.

 $V_2O_5-K_2SO_4$ auf Kieselgur (Katalysator No. 3b).

- | | |
|------------------------------------|----------|
| • Ausbeute an 1,4-Naphthochinon | } 0—20% |
| o Gehalt an 1,4-Naphthochinon | |
| • Ausbeute an Phthalsäure-anhydrid | } 0—100% |
| + Gehalt an Phthalsäure-anhydrid | |

Tabelle 3.

No.	T _V ⁰	N _g	N/L	KZ _{sek.}	T _K ⁰	R _g	G _{Ch} %	A _{Ch} %	G _{Pl} %	A _{Pl} %
Katalysator No. 3. V ₂ O ₅ —K ₂ SO ₄ auf Kieselgur.										
39	100	3,5	1:39	0,61	402	2,4	5,5	2,9	18,4	11,0
40	100	3,7	1:37	0,59	430	2,36	11,5	6,0	28,0	15,5
41	100	3,45	1:39	0,57	465	1,4	14,2	4,7	38,0	13,5
42	100	3,4	1:40	0,58	480	0,6	17,6	2,6	47,5	7,5
43	100	3,2	1:42	0,58	450	1,35	12,5	4,3	56,0	20,5
44	130	6,0	1:15	0,53	510	1,8	15,0	3,7	34,5	9,0
45	100	3,2	1:42	0,64	377	2,4	7,2	4,4	21,5	14,0
46	100	3,5	1:39	0,6	420	2,1	15,0	7,3	35,0	18,0
47	100	3,1	1:44	0,65	350	2,55	4,1	2,8	12,0	9,5
48	100	3,5	1:39	0,58	448	1,5	21,0	7,4	37,0	14,0
49	100	3,5	1:39	0,59	433	1,1	19,7	8,7	38,0	18,0
50	100	3,5	1:39	0,44	500	0,6	11,0	1,5	55,0	8,0
51	100	3,5	1:39	0,58	443	1,4	13,5	4,3	60,0	20,5
52	100	3,6	1:38	0,61	400	2,3	11,0	5,7	25,5	14,0
53	130	5,8	1:16	0,59	430	4,2	3,5	2,1	17,7	11,1
54	100	3,6	1:50	0,48	432	2,0	19,5	8,8	31,0	15,0
55	100	3,7	1:24	0,89	435	2,1	16,6	7,7	29,5	14,5
56	100	3,5	1:39	0,59	434	2,0	19,6	9,1	28,5	14,0

Tabelle 4.

No.	T _V ⁰	N _g	N/L	KZ _{sek.}	T _K ⁰	R _g	G _{Ch} [%]	A _{Ch} [%]	G _{Ph} [%]	A _{Ph} [%]
Katalysator No. 3b. V ₂ O ₅ —K ₂ SO ₄ auf Kieselgur, mit SO ₂ nachbehandelt.										
58	100	3,9	1:35	0,59	437	2,8	21,4	12,5	70,0	43,5
59	100	2,8	1:48	0,63	385	2,1	14,4	8,8	51,0	33,0
60	100	3,3	1:41	0,60	408	2,4	19,6	11,6	68,0	43,0
61	100	3,6	1:38	0,60	425	2,8	22,2	14,1	64,0	43,0
62	100	3,4	1:40	0,58	450	2,1	21,3	10,0	80,0	43,0
63	100	3,5	1:39	0,59	430	2,1	21,6	10,4	79,0	41,0
64	100	3,6	1:38	0,58	473	2,05	20,4	9,4	80,1	40,0
65	100	2,4	1:38	0,64	378	2,1	11,4	8,0	48,5	37,0
66	100	3,6	1:38	0,60	425	2,75	22,4	14,2	68,0	45,0
67	100	2,15	1:42	0,59	430	1,45	24,0	13,9	68,5	42,5
Katalysator No. 4. V ₂ O ₅ —K ₂ SO ₄ auf Kieselgur.										
68	100	3,5	1:39	0,61	402	2,45	11,5	6,5	71,0	43,0
69	100	3,6	1:38	0,59	425	2,0	15,3	6,9	66,0	32,0
70	100	3,55	1:32	0,66	355	3,0	9,3	6,4	47,0	34,0
71	100	2,25	1:40	0,68	325	2,0	4,9	3,5	32,0	25,0
72	100	3,3	1:41	0,63	379	2,5	11,7	7,2	56,0	37,0
73	100	3,3	1:41	0,60	416	2,0	15,0	7,4	65,5	34,0
74	100	3,2	1:42	0,57	453	1,25	15,2	4,9	86,0	29,0
75	100	3,4	1:40	0,55	470	1,0	12,5	2,9	93,0	24,0
76	100	3,2	1:42	0,61	407	1,6	11,9	6,6	84,0	50,0
77	100	3,4	1:40	0,61	406	2,4	12,9	7,4	82,0	51,0
78	100	3,4	1:40	0,59	425	2,0	16,0	7,4	85,0	42,0
79	100	3,4	1:37	0,61	398	2,4	13,5	7,7	80,0	49,0

Die Versuche zeigten, dass erst nach nochmaliger Behandlung des Katalysators mit feuchtem Schwefeldioxyd eine vollständige Umsetzung des Kaliumvanadates stattfand, da sich die Chinonausbeute um rund die Hälfte erhöhen liess. Die Reaktionsprodukte waren von gelber Farbe und erst oberhalb 440° leicht feucht. Der Verlauf der Kurven ist gegenüber Katalysator No. 3 kaum verändert, mit Ausnahme der Kurve für die Ausbeute an Phthalsäure-anhydrid, welche interessanterweise zwischen 410° und 460° ein annähernd konstantes Maximum von durchschnittlich ca. 42% zeigt.

Maximale Ausbeute an Chinon: 14,2% bei 425° (Versuch No. 66).

Maximaler Chinongehalt: 22,4% bei 425° („ No. 66).

5. Versuchsreihe.

Tabelle No. 4.

Katalysator No. 4. V_2O_5 — K_2SO_4 auf Kieselgur.

Freies Volumen: 35 cm³.

Der Katalysator entspricht in seiner Zusammensetzung demjenigen No. 3, enthält aber die doppelte Menge an Vanadiumpentoxyd. Die Kurvenbilder sind analog denjenigen von No. 3, mit dem Unterschied, dass sich, infolge der gesteigerten Aktivität, Ausbeute- und Gehaltsmaximum nach links verschieben und gleichzeitig die Ausbeute an Phthalsäure-anhydrid auf Kosten der Chinonausbeute um mehr als das Doppelte zunimmt. Der Gehalt an Phthalsäure-anhydrid nimmt auch hier mit steigender Temperatur annähernd linear zu, ohne in unserem Versuchsbereich ein Maximum zu erreichen. Während der letzten Versuche konnte eine etwas gesteigerte Aktivität beobachtet werden, die jedoch auf die Chinonausbeute keinen Einfluss hatte. Es bildete sich lediglich mehr Phthalsäure-anhydrid auf Kosten von unverändertem Naphthalin.

Maximale Ausbeute an Chinon: 7,4% bei 416° (Versuch No. 73).

Maximaler Chinongehalt: 15,3% bei 425° (Versuch No. 69).

6. Versuchsreihe.

Tabelle No. 5.

Katalysator No. 5 und No. 5b. V_2O_5 — K_2SO_4 auf Aluminium.

Freies Volumen: 23 cm³.

Die Reaktionsprodukte waren feucht und teilweise dunkel gefärbt. Der Katalysator erwies sich als äusserst wenig aktiv und auch nach erneuter Behandlung mit feuchtem Schwefeldioxyd wurden erst bei Temperaturen oberhalb 500° einigermaßen brauchbare Ausbeuten erreicht, die jedoch hinter denjenigen von Katalysator No. 3b zurückbleiben.

Maximale Ausbeute an Chinon: 8,1% bei 505° (Versuch No. 85).

Maximaler Chinongehalt: 12,5% bei 505° („ No. 85).

7. Versuchsreihe.

Tabelle No. 5.

Katalysator No. 6. MoO_3 — V_2O_5 auf Bimsstein.

Freies Volumen: 31 cm³.

Die mit diesem Kontakt erreichten Ausbeuten liegen wider Erwarten unter denjenigen von Vanadiumpentoxyd allein. Ausbeute und Gehalt erreichen in langsamem Anstieg bei 420° ein Maximum und fallen dann ziemlich steil gegen Null ab, worauf bei 455° reines Phthalsäure-anhydrid erhalten wird. Die Produkte waren von graugrüner Farbe und feucht.

Maximale Ausbeute an Chinon: 3,4% bei 420° (Versuch No. 98).

Maximaler Chinongehalt: 7,9% bei 420° („ No. 98).

8. Versuchsreihe.

Tabelle No. 6.

Katalysator No. 7. B_2O_3 auf Bimsstein.

Freies Volumen: 30 cm³.

Borsäure erwies sich in der vorliegenden Form zur Oxydation von Naphthalin als ungeeignet.

Maximale Ausbeute an Chinon: 1,8% bei 505° (Versuch No. 100).

Maximaler Chinongehalt: 2,7% bei 505° („ No. 100).

Tabelle 5.

No.	T ^o	N _g	N/L	KZ _{sek.}	T _K ^o	R _g	G _{Ch} %	A _{Ch} %	G _{Ph} %	A _{Ph} %
Katalysator No. 5. V ₂ O ₅ —K ₂ SO ₄ auf Aluminium.										
80	100	3,5	1:39	0,36	445	2,9	2,45	1,65	8,0	5,75
81	100	3,5	1:39	0,35	485	2,7	2,75	1,72	0,75	0,50
82	100	3,4	1:39	0,33	520	2,5	1,32	0,77	1,47	0,91
Katalysator No. 5b. V ₂ O ₅ —K ₂ SO ₄ auf Aluminium, mit SO ₂ nachbehandelt.										
83	100	2,95	1:46	0,36	450	2,3	6,50	4,15	6,0	4,0
84	100	3,65	1:37	0,35	473	3,10	8,0	5,9	3,7	2,7
85	100	4,1	1:33	0,32	505	3,25	12,5	8,1	6,0	4,1
Katalysator No. 6. V ₂ O ₅ —MoO ₃ auf Binsstein.										
86	100	3,7	1:37	0,5	435	2,6	2,6	1,5	97,0	59,0
87	100	3,3	1:41	0,56	363	2,8	4,0	2,8	13,5	10,0
88	100	3,4	1:40	0,53	392	2,65	4,8	2,9	37,0	24,0
89	100	3,5	1:39	0,51	418	2,4	5,3	3,0	72,0	42,5
90	100	3,7	1:37	0,49	460	1,45	3,4	1,1	94,0	33,5
91	100	3,6	1:38	0,49	455	1,9	2,5	1,0	98,0	45,0
92	100	3,4	1:40	0,5	432	1,8	5,3	3,1	77,0	34,5
93	100	3,4	1:40	0,52	408	2,1	4,3	2,3	31,0	16,5
94	100	3,6	1:38	0,51	422	2,3	5,6	2,9	43,0	23,5
95	100	3,4	1:40	0,52	400	2,5	4,5	2,8	31,0	19,5
96	100	3,4	1:20	0,51	423	2,3	4,9	2,7	26,5	15,5
97	100	3,65	1:37	0,51	422	2,35	6,3	3,3	49,0	27,5
98	100	3,35	1:63	0,35	420	1,8	7,9	3,4	56,0	26,0

Tabelle 6.

No.	T _V ^o	N _g	N/L	KZ _{gek.}	T _K ^o	R _g	G _{Ch} ^o %	A _{Ch} ^o %	G _{Ph} ^o %	A _{Ph} ^o %
Katalysator No. 7. B ₂ O ₃ auf Bimsstein.										
99	100	2,25	1:40	0,44	480	1,9	2,5	1,8	0,4	0,3
100	100	2,35	1:38	0,43	505	1,9	2,7	1,8	2,6	1,9
Katalysator No. 8. B ₂ O ₃ —V ₂ O ₅ auf Bimsstein.										
101	100	3,65	1:37	0,44	450	3,2	4,3	3,0	5,7	4,3
102	100	2,25	1:40	0,41	505	1,95	4,9	3,5	92,0	70,0
103	100	2,2	1:41	0,43	473	1,95	8,6	6,2	68,0	52,0
104	100	2,15	1:43	0,42	495	2,1	4,8	3,8	93,0	79,0
Katalysator No. 9. Al ₂ O ₃ auf Aluminium (anodisch oxydiert).										
105	100	2,45	1:37	0,3	452	1,95	3,0	1,9	2,4	1,6
106	100	2,2	1:41	0,29	480	1,90	3,5	2,4	6,2	4,6
Katalysator No. 3b. V ₂ O ₅ —K ₂ SO ₄ auf Kieselgur, mit SO ₂ nachbehandelt.										
107	100	3,25	1:42	0,59	425	2,85	21,0	15,0	74,0	56,0
108	125	4,45	1:23	0,59	432	4,0	15,8	11,5	60,0	47,0
109	125	4,7	1:10	1,18	432	4,15	14,9	10,5	49,0	38,0
110	125	6,65	1:15	0,57	458	5,45	19,5	13,2	56,0	41,0
111	100	3,8	1:54	0,39	430	2,9	19,5	12,0	61,5	41,0
112	115	3,5	1:39	0,39	430	3,35	19,8	15,6	52,0	43,0
113	100	16,3	1:39	0,59	430	14,4	20,5	15,0	64,0	49,0
114	100	11,7	1:39	0,59	432	10,0	20,0	14,0	66,5	49,0
115	100	11,65	1:39	0,59	432	9,8	21,6	14,6	66,0	48,0

9. Versuchsreihe.

Tabelle No. 6.

Katalysator No. 8. B_2O_3 — V_2O_5 auf Bimsstein.Freies Volumen: 28 cm³

Wird der Borsäure zur Aktivierung Vanadiumpentoxyd zugesetzt, so wird 1,4-Naphthochinon in einer Ausbeute erhalten, welche zwar oberhalb derjenigen von Vanadiumpentoxyd oder Borsäure allein, aber unterhalb der mit Katalysator No. 3b erreichten Ausbeute, liegt. Die Borsäure scheint hierbei einen stabilisierenden Einfluss zu haben. — Bemerkenswert ist die hohe Ausbeute an Phthalsäure-anhydrid, welche bei 495° Kontakttemperatur 80% betrug. Die Produkte waren feucht und von graugrüner Farbe.

Maximale Ausbeute an Chinon: 6,2% bei 473° (Versuch No. 103).
 Maximaler Chinongehalt: 8,6% bei 473° („ No. 103).

10 Versuchsreihe.

Tabelle No. 6.

Katalysator No. 9. Al_2O_3 auf Aluminium (anodisch oxydiert).Freies Volumen: 19 cm³.

Auf Aluminium elektrolytisch erzeugte Tonerde erwies sich auch bei hohen Temperaturen als wenig aktiver Katalysator. Die Reaktionsprodukte waren gelb und trocken.

Maximale Ausbeute an Chinon: 2,4% bei 480° (Versuch No. 106).
 Maximaler Chinongehalt: 3,5% bei 480° („ No. 106).

11. Versuchsreihe.

Tabelle No. 6.

Katalysator No. 3b. V_2O_5 — K_2SO_4 auf Kieselgur.Freies Volumen: 37 cm³.

Da dieser Katalysator zur Herstellung von 1,4-Naphthochinon weitaus am geeignetsten war, führten wir bei der, mit einem Naphthalin-Luftverhältnis von 1:40 ermittelten, Optimaltemperatur von ca. 430° eine Anzahl von Versuchen aus, um durch Variierung verschiedener Faktoren die Ausbeute eventuell noch zu verbessern. Folgende Änderungen wurden vorgenommen:

Versuch No. 107: Die zur Oxydation verwendete Luft wurde nicht getrocknet.

Versuch No. 108: Das Naphthalin-Luftverhältnis wurde fast verdoppelt.

Versuch No. 109: Da das Reaktionsprodukt von Versuch No. 108 ziemlich viel unverändertes Naphthalin enthielt, wurde die Kontaktzeit erhöht und weiter in

Versuch No. 110: Die Kontakttemperatur auf 458° gesteigert.

Versuch No. 111: Die Kontaktzeit wurde von 0,59 Sekunden auf 0,39 Sekunden verkürzt, wobei gleichzeitig $N/L = 1:54$.Versuch No. 112: Die Kontaktzeit wurde bei normalem $N/L = 1:39$ auf 0,39 Sekunden verkürzt.

Die vorstehend genannten Änderungen der Versuchsbedingungen ergaben keine wesentliche Erhöhung der Ausbeute. Günstig wirkte sich einzig eine Verkürzung der Kontaktzeit bei gleichbleibendem Naphthalin-Luftverhältnis (1:40) aus.

Maximale Ausbeute an Chinon: 15,6% bei 430° (Versuch No. 112).

Maximaler Chinongehalt: 19,8% bei 430° („ No. 112).

In den Versuchen 113, 114 und 115 wurde die Versuchsdauer auf mehrere Stunden ausgedehnt und hierbei eine schöne Übereinstimmung der Resultate festgestellt, sowie eine sichere, mittlere Ausbeute an 1,4-Naphthochinon von 15% der Theorie festgelegt.

Die in diesen Versuchen gewonnenen Reaktionsprodukte wurden zu den auf S. 262 beschriebenen Trennungsversuchen verwendet.

Quantitative Bestimmung der Reaktionsprodukte und deren Trennung.

Bei der katalytischen Oxydation von Naphthalin werden folgende Reaktionsprodukte erhalten:

- a) 1,4-Naphthochinon
- b) Phthalsäure-anhydrid
- c) Unverändertes Naphthalin

Ferner in sehr geringen Mengen 1,2-Naphthochinon, Maleinsäure-anhydrid, Benzoesäure und Wasser. Die letztgenannten sowie die bei Zimmertemperatur gasförmigen Anteile wurden weder qualitativ noch quantitativ bestimmt bzw. sind 1,2-Naphthochinon und die sauren Produkte in den Werten von 1,4-Naphthochinon und Phthalsäure-anhydrid enthalten.

Bestimmung von:

a) 1,4-Naphthochinon.

Diese erfolgte, mit einer kleinen Modifikation, nach der jodometrischen Bestimmungsmethode von Chinonsauerstoff nach *H. Meyer*¹⁾.

20 cm³ einer Lösung von Alkohol (96-proz.) und Salzsäure (konz. rein), gemischt im Verhältnis 1:1, 10 cm³ 10-proz. Kaliumjodidlösung und 10 cm³ Wasser²⁾ werden in eine Porzellanschale gegeben. Falls das verwendete Kaliumjodid bereits etwas freies Jod enthält, fügt man etwas Stärkelösung hinzu und stellt mit 2—3 Tropfen 0,1-n. Natriumthiosulfat auf farblos. Dann werden ca. 100 mg fein pulverisiertes Reaktionsprodukt in 3—4 cm³ Alkohol (96-proz.) gelöst, die Lösung in die Porzellanschale gegeben und das ausgeschiedene Jod, unter Rühren mit einem Glasstab, aus einer Mikrobürette mit 0,1-n. Natriumthiosulfatlösung titriert.

Durch mehrere Blindversuche konnte eine genügende Genauigkeit dieser Bestimmungsmethode unter Beweis gestellt werden.

b) Phthalsäure-anhydrid.

Lösen des Phthalsäure-anhydrids in Wasser zu Phthalsäure und Titration mit 0,1-n. Natronlauge:

In einem Erlenmeyer von 200 cm³ Inhalt werden ca. 200 mg Reaktionsprodukt in 100 cm³ destilliertem Wasser bis nahe zum Siedepunkt erhitzt. Sofort nachdem alles Phthalsäure-anhydrid in Lösung gegangen ist³⁾, wird in der Hitze mit 0,1-n. Natronlauge auf Phenolphthalein möglichst rasch titriert. In der Regel ist der Umschlagspunkt bei rascher Titration gut sichtbar und wird einzig bei stark chinonhaltigen Produkten etwas undeutlich. Es erwies sich als notwendig, an den gefundenen Werten eine kleine Korrektur für mittitrierte Kohlensäure anzubringen, da sonst etwas zu hohe Werte erhalten werden.

c) Naphthalin.

Der Gehalt an Naphthalin kann, nach der Titration von 1,4-Naphthochinon und Phthalsäure-anhydrid, als Ergänzung zu 100% angenommen werden. Diese Annahme erwies sich für unsere Zwecke als genügend genau.

Trennung.

Zur Trennung von Phthalsäure-anhydrid, 1,4-Naphthochinon und Naphthalin wurden 20 g Reaktionsprodukt von folgender Zusammensetzung:

1,4-Naphthochinon	20%
Phthalsäure-anhydrid	66,5%
Naphthalin	ca. 13%

¹⁾ Analyse und Konstitutionsermittlung Org. Verb. 1, 628 (1931).

²⁾ Durch den Zusatz des Wassers wird die Schärfe des Umschlagspunktes erhöht.

³⁾ Geschmolzenes Naphthalin und eventuell etwas Chinon bleiben ungelöst.

im Mörser mit wenig Alkohol zu einem feinen Brei verrieben und anschliessend in einem Becherglas mit 200 cm³ 5-proz. Sodalösung während fünf Stunden bei Zimmertemperatur gerührt. Dann wurde filtriert, der Rückstand mit Wasser gewaschen und am Vakuum getrocknet. Das gelbgrüne Produkt wog 6,1 g und wies einen Chinongehalt von 63% auf. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Petroläther (100/150) wurde daraus praktisch reines, krystallisiertes 1,4-Naphthochinon vom Smp. 122—123° erhalten. Durch Eindampfen der Mutterlauge kann unverändertes Naphthalin zurückgewonnen werden.

Versetzt man den Sodaauszug mit konz. Salzsäure bis zur deutlich sauren Reaktion, so werden schwach gelbbraun gefärbte Plättchen von Phthalsäure erhalten, welche durch Sublimation in reines Phthalsäure-anhydrid übergeführt werden können.

Herstellung der Katalysatoren.

Katalysator No. 1.

Träger: Bimssteinkörner von 3 mm, erhalten durch Sieben von gekörntem Bimsstein. 5 Stunden bei 450° geglüht.

Katalyt: Vanadiumpentoxyd (32%)¹⁾.

25 g Bimssteinkörner wurden in einer Porzellanschale mit einer heissen Lösung von 10,3 g Ammoniummetavanadat in 350 cm³ Wasser und 10 cm³ konz. Ammoniak übergossen und das Ganze auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Dann wurde während 5 Stunden im Muffelofen bei 350° erhitzt, wobei die vorher schwach grau gefärbten Körner eine gelbbraune Farbe annehmen. Vor Gebrauch wurde der Katalysator im Reaktionsofen während 4 Stunden bei 400° im Luftstrom geglüht.

Katalysator No. 2.

Träger: Aluminium. 3 mm dicker Aluminiumdraht wurde in 3 mm lange Stücke zerschnitten, die erhaltenen Aluminiumzylinderchen mit 2-n-Natronlauge gut angeätzt und mit Wasser gewaschen.

Katalyt: Geschmolzenes Vanadiumpentoxyd (10%).

60 cm³ Aluminiumzylinderchen wurden mit einer Lösung von 10 g Ammoniummetavanadat in 500 cm³ heissem Wasser und einer konzentrierten Lösung von 10 g Dextrin auf dem Wasserbad zur Trockene eingedampft, wobei das Abdampfen der letzten Kubikzentimeter unter stetem Rühren mit einem Glasstab erfolgte. Der Zusatz von Dextrin bewirkt ein Aufkleben des Vanadates auf die glatte Aluminiumoberfläche. — Dann wurde im elektrischen Muffelofen während 2 Stunden bei 640° geglüht. Nach dem Erkalten war der Träger mit einem braunroten Überzug von krystallisiertem Vanadiumpentoxyd bedeckt. Vor Gebrauch wurde der Katalysator wie No. 1 behandelt.

Katalysator No. 3.

Träger: Kieselgur, zu Zylinderchen von 3mal 3 mm geformt.

Katalyt: Vanadiumpentoxyd (12,5%).

Stabilisator: Kaliumsulfat (25%).

50 g geglühte Kieselgur wurden in eine heisse Lösung von 8 g Ammoniummetavanadat in 450 cm³ Wasser eingebracht, 80 cm³ 10-proz. Kalilauge zugesetzt und dann so weit eingedampft, bis eine knetbare Masse entstanden war. Diese wurde in die Löcher (Durchmesser 3 mm) einer 3 mm dicken Eisenplatte eingeschmiert und während 45 Minuten bei 90° getrocknet. Darauf wurden die Formlinge mit einem 2 mm dicken Holzstäbchen wieder ausgestossen und im Reaktionsofen während 3 Stunden bei 500° mit feuchtem Schwefeldioxyd behandelt, wobei anfänglich die Temperatur im Verlaufe von 4 Stunden von 320° auf 500° gesteigert worden war. Geglüht wurde über Nacht im Luftstrom bei 450°. Farbe: hellgrün.

¹⁾ Die Prozentzahlen sind jeweils auf den Katalysatorträger bezogen.

Katalysator No. 3b.

Katalysator No. 3 wurde in einem Glasrohr erst vorsichtig mit Wasserdampf, dann während 2 Stunden mit Schwefeldioxyd behandelt und anschliessend über Nacht bei 450° im Luftstrom geglüht. Die Aktivierung erfolgte durch Überleiten von Naphthalin-Luftgemisch während 3 Stunden bei 420—450°.

Katalysator No. 4.

Träger: Kieselgur.

Katalyt: Vanadiumpentoxyd (24%).

Stabilisator: Kaliumsulfat (24%).

Die Herstellung erfolgte genau gleich wie bei Katalysator No. 3 beschrieben.

Ansatz: 16 g Ammoniummetavanadat, gelöst in 750 cm³ Wasser.

50 g geglühte Kieselgur.

77,5 cm³ 10-proz. Kalilauge.

Nach der Verformung erfolgte die weitere Behandlung analog wie für Katalysator No. 3b angegeben. Farbe: hellgrün.

Katalysator No. 5.

Träger: Aluminium (wie Katalysator No. 2).

Katalyt: Vanadiumpentoxyd (5,8%).

Stabilisator: Kaliumsulfat (5,5%).

50 cm³ Aluminiumzylinderchen wurden mit einer heissen Lösung von 5,2 g Ammoniummetavanadat in 250 cm³ Wasser übergossen, 24,8 cm³ 10-proz. Kalilauge zugesetzt und das Ganze zur Trockene eingedampft, wobei gegen Schluss wiederum kräftig gerührt wurde. Darauf wurde etwas Wasser zugegeben und nochmals unter Rühren eingedampft. Diese Operation wurde so lange fortgesetzt, bis die Körner einen gleichmässigen, violetten Überzug zeigten. Die Behandlung mit Schwefeldioxyd und das Glühen erfolgten in gleicher Weise wie bei Katalysator No. 3.

Katalysator No. 5b.

Dieser wurde aus Katalysator No. 5 nach der für Katalysator No. 3b angegebenen Vorschrift erhalten.

Katalysator No. 6.

Träger: Bimssteinkörner (wie Katalysator No. 1).

Katalyt: Vanadiumpentoxyd (8%) und Molybdäntrioxyd (18,5%).

Verhältnis V₂O₅ : MoO₃ = 30% : 70%.

5,7 g Ammoniummolybdat wurden in 100 cm³ heissem Wasser gelöst, 2,58 g festes Ammoniummetavanadat zugegeben und die erhaltene dunkelgelbe Lösung mit 25 g Bimssteinkörnern wie üblich zur Trockene eingedampft. Darauf wurde während 3 Stunden im Muffelofen geglüht (Temperatur 350°), wobei ein blaugrüner Überzug der beiden Oxyde entstand. Vor Gebrauch wurde noch 3 Stunden im Kontaktofen bei 425° mit Luft erhitzt.

Katalysator No. 7.

Träger: Bimssteinkörner (wie Katalysator No. 1).

Katalyt: Bortrioxyd (33%).

30 g Bimssteinkörner wurden mit einer heissen Lösung von 10 g geschmolzener Borsäure in 100 cm³ Wasser zur Trockene eingedampft. Geglüht wurde während 3 Stunden bei 500°, wobei sich ein farbloser, glasiger Überzug von Bortrioxyd bildete. Vor Gebrauch wurde 3 Stunden bei 420° im Luftstrom erhitzt und 2 Stunden bei der gleichen Temperatur mit Naphthalin aktiviert.

Katalysator No. 8.

Träger: Bimssteinkörner (wie Katalysator No. 1).

Katalyt: Bortrioxyd (48%) und Vanadiumpentoxyd (12,5%).

25 g Bimssteinkörner wurden mit einer Lösung von 12 g geschmolzener Borsäure in 110 cm³ heissem Wasser und einer heissen Lösung von 4 g Ammoniummetavanadat in 200 cm³ Wasser wie üblich zur Trockene verdampft. Nach zweistündigem Glühen bei 400° wurden die blaugrünen Körner vor Gebrauch noch 3 Stunden bei 425° im Luftstrom erhitzt.

Katalysator No. 9.

Träger: Aluminium (wie Katalysator No. 2).

Katalyt: Aluminiumoxyd.

100 cm³ Aluminiumzylinderchen wurden von der Firma *Color-Metal A.G.*, in Zürich, in schwefelsaurem Bade unter denjenigen Bedingungen anodisch oxydiert, bei denen eine möglichst grosse Schichtdicke zu erwarten war. Vor Gebrauch wurde bei 425° über Nacht gegläht.

Zusammenfassung.

1. Bei der katalytischen Oxydation von Naphthalin über einem mit Kaliumsulfat stabilisierten Vanadiumpentoxyd-Katalysator wurde bei einer Reaktionstemperatur von 430° und einem Naphthalin-Luftverhältnis von 1 : 40 1,4-Naphthochinon in einer Ausbeute von 15 % der Theorie erhalten.

2. An verschiedenen Katalysatoren wurde der Oxydationsverlauf studiert, wobei sich für die Herstellung von 1,4-Naphthochinon eindeutig die Notwendigkeit der Verwendung stabilisierter Katalysatoren ergab.

3. Infolge der auftretenden Wärmetönung lässt sich die Zwischenstufe des Chinons nur schwer fassen. Es wurde daher bei der Konstruktion des Reaktionsofens der Ableitung der frei werdenden Reaktionswärme besondere Aufmerksamkeit geschenkt.

4. Zur Gewinnung des reinen 1,4-Naphthochinons aus dem unter den optimalen Bedingungen erhaltenen Reaktionsgemisch, bestehend aus 20 % Chinon, 65 % Phthalsäure-anhydrid und 15 % Naphthalin, wurde eine Trennungsmethode ausgearbeitet.

Zürich, Org. Techn. Laboratorium der E. T. H.
