

Oxydation in der Gasphase.

Von

A. PONGRATZ, Berlin-Dahlem.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
A. Einleitung	549
B. Oxydation organischer Verbindungen (in Gegenwart von Luft) ..	555
I. Gewinnung von Alkoholen und Phenolen	555
II. Gewinnung von Olefinoxyden	556
III. Gewinnung von Aldehyden	556
IV. Gewinnung von Ketonen und Chinonen	562
V. Gewinnung von Carbonsäuren	565
1. Aliphatischen Säuren	565
2. Aromatischen Säuren	571
VI. Gewinnung von Blausäure	578
VII. Gewinnung von Kohlenwasserstoff (durch oxydierenden Wasserstoff-entzug)	582
C. Kohlendioxyd und Wasserdampf als Oxydationsmittel	583
I. Kohlendioxyd	583
II. Wasserdampf	584
D. Oxydation von Kohlenoxyd	585
I. Mit Wasserdampf	585
II. Mit Luft (Sauerstoff)	585

A. Einleitung.

Unter katalytischen Oxydationen in der Gasphase versteht man die teilweise Oxydation von Kohlenwasserstoffen oder deren Abkömmlingen in Gegenwart eines Katalysators bei erhöhter Temperatur und unter Zuhilfenahme eines sauerstoffhaltigen Gases wie Luft. Je nach dem Aggregatzustand des Katalysators unterscheidet man weiter katalytische Oxydationen in *heterogener* Phase (wenn der Katalysator festen Zustand aufweist) und (falls er gasförmig ist) in *homogener* Phase. Die homogene Katalyse ist verhältnismäßig selten, auch diejenigen Verfahren der heterogenen Katalyse, die sich als sauerstofflieferndes Agens nicht der Luft, sondern des Kohlendioxyds oder des Wasserdampfes bedienen, kommen nur in besonderen Fällen zur Anwendung. Schließlich sind die Verfahren anzuführen, die durch Gemeinsamoxydation zweier verschiedener Stoffe zu wertvollen Produkten führen. So z. B. wird durch Zusammenoxydation von Methan und Ammoniak oder von Methan und Stickoxyd Blausäure erhalten.

Als erster hat wohl J. WALTER¹ brauchbare Versuche mit Metalloxydkontakten angestellt, um in der Gasphase partielle Oxydationen organischer Ver-

¹ J. prakt. Chem., N. F. 51, 107—111 (1895)

bindungen zu verwirklichen. Das Verdienst jedoch, überhaupt erstmalig eine katalytische Oxydation in heterogener Phase eines Kohlenwasserstoffes in Mischung mit Sauerstoff durchgeführt zu haben, kommt W. DÖBEREINER, seiner Zeit Professor der Chemie an der Universität Jena, zu (siehe MITTASCH, THEIS: Von DAVY und DÖBEREINER bis DEACON; Ein halbes Jahrhundert Grenzflächenkatalyse, S. 88—89. Verlag Chemie 1932). Schon im Jahre 1832, also vor mehr als 100 Jahren, gelang es DÖBEREINER, eine Mischung von Äthylen und Sauerstoff in Gegenwart von trockenem Platinmohr bei Zimmertemperatur zu *Essigsäure* zu oxydieren. J. WALTER hingegen gewann vor knapp einem halben Jahrhundert beim Überleiten eines Toluoldampf-Luft-Gemisches bei Temperaturen unterhalb Rotglut über Vanadinpentoxyd Benzaldehyd. Merkwürdigerweise hat aber diese grundlegende Arbeit WALTERS nicht die Entwicklung eingeleitet, die man erwarten konnte, sondern erst in den letzten 25 Jahren ist das Gebiet der katalytischen Oxydationen in der Gasphase namentlich von der Technik eingehend gepflegt worden.

Der Beginn dieses industriellen Entwicklungsabschnittes fällt in die Zeit nach Bekanntwerden der WOHLschen¹ Entdeckung der katalytischen Naphthalinoxydation zu Phthalsäureanhydrid.

Das Gebiet der Naphthalinoxydation hat ja auch später noch, als alle technisch grundsätzlich wichtigen Fragen geklärt schienen, insbesondere von amerikanischer Seite große Aufmerksamkeit gefunden. Im Anschluß an diese Arbeiten galt das Interesse einer großen Zahl von aromatischen Kohlenwasserstoffen, die in der Regel einer katalytischen Oxydation in der Gasphase am leichtesten zugänglich sind; es folgen dann die Olefine und erst in jüngster Zeit hat man gelernt, auch die Paraffine erfolgreich der Oxydation zu unterwerfen.

Die Vorteile dieser Verfahren liegen auf der Hand; neben der Billigkeit der Luft als Sauerstoffgeber gestatten die Verfahren in der Regel ein ununterbrochenes Arbeiten. Nachteilig jedoch wird der relativ geringe Gehalt der Gase an Reaktionsprodukt empfunden. Bei der hohen Lebensdauer der Kontakte (bis zu mehreren Jahren) spielen die Kosten und der Verschleiß des Katalysatormaterials, selbst wenn es sich um Sparstoffe handelt, nur eine untergeordnete Rolle, zumal es in vielen Fällen gelingt, ermüdete Kontakte durch Behandeln mit korrodierenden Gasen wie Stickoxyden, Phosgen, Chlor oder Schwefel-dioxyd bei erhöhter Temperatur wieder arbeitsfähig zu machen². In besonderen Fällen kann an Stelle der Luft ein Sauerstoffreicheres Gas bzw. Kohlendioxyd verwendet werden. So z. B. kann aus α -Naphthol in Kohlendioxydatmosphäre und in Gegenwart von Vanadinpentoxyd als Katalysator bei einer Temperatur von 350—380°, o-Oxyphthalsäureanhydrid gewonnen werden, wobei das Kohlendioxyd selbst zu Kohlenoxyd reduziert wird (W. SCHREIBER³). Je nach der Natur des Ausgangsstoffes und der beabsichtigten oxydativen Verformung verwendet man verschieden zusammengesetzte Kontakte und benutzt deren spezifische Wirksamkeit. Die durch die Kontakte erzielten Reaktionslenkungen können aber in vereinzelten Fällen recht komplexer Natur sein, wie das Beispiel der katalytischen Oxydation von n-Hexan, n-Heptan, n-Octan u. a. zeigt, wobei als Hauptprodukt Maleinsäureanhydrid erhalten wird⁴. Es hat den Anschein, daß der eigentlichen Oxydation dieser Paraffine eine Aromatisierung vorausgeht, wenn man berücksichtigt, daß es gelingt, aliphatische Kohlenwasserstoffe mit

¹ E. P. 156244.

² The Selden Co., USA.: E.P. 280712, Chem. Zbl. 1928 I. 1708.

³ MARTIN KRÖGER: Grenzflächenkatalyse, S. 324. Leipzig: S. Hirzel 1933. — I.G. Farbenindustrie AG.: DRP. 408184.

⁴ RINTA SHIMOSE: Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. 15 251 (1931); Chem. Zbl. 1931 II 1400.

wenigstens 6 Kohlenstoffatomen bei erhöhter Temperatur und in Gegenwart von **Molybdänoxyden** in Benzol oder seine Homologen umzuwandeln¹. Diedehydrierende Eigenschaft teilt das **Molybdänoxyd** mit dem **Vanadinpentoxyd**, mit dessen Hilfe Butan in Butylen und Äthylbenzol in Styrol verwandelt werden kann².

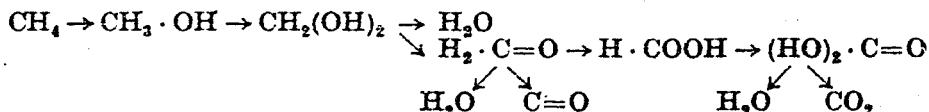
Im allgemeinen aber ist man über Einzelheiten des Verlaufes von katalytischen Oxydationsreaktionen nur spärlich unterrichtet. Soweit überhaupt Untersuchungen in dieser Richtung vorliegen, lassen sie folgendes erkennen: die Sauerstoffaufnahme des zu oxydierenden Stoffes erfolgt über den Kontakt, der sich hierbei reduziert und bei Gegenwart von Sauerstoff im Anschluß daran wieder reoxydert. Bei Abwesenheit von Sauerstoff erlahmt die Oxydationswirkung sehr bald; C. B. BYRNES³ konnte zeigen, daß beim Überleiten von Naphthalindampf über Molybdänoxyd bei erhöhter Temperatur und in *sauerstofffreier* Atmosphäre anteilweise Phthalsäureanhydrid erhalten wird. Hierbei treten weitgehende Reduktionen auf, die zur Bildung von mehr oder weniger definierten sauerstoffärmeren Oxyden führen. Auf Grund der Versuche von A. PONGRATZ⁴, K. SCHOBER und K. SCHOLTIS handelt es sich wahrscheinlich um die Oxyde V_3O_7 und V_4O_9 , während W. SCHREBER⁵ unter Verwendung von Naphthalin als Testsubstanz, sogar Bildung von V_2O_4 annimmt. Bei gleichzeitiger *Anwesenheit* von Luft wird sich aber das Ausmaß der intermediären Reduktion in viel engeren Grenzen halten, als in *Abwesenheit* von Luftsauerstoff.

Auf Grund der bisher vorliegenden Erfahrungen wird man annehmen dürfen, daß Sauerstoffabgabe und Sauerstoffaufnahme im Arbeitsgang nur in einem solchen Umfang erfolgt, soweit dies in *homogener* Phase möglich ist. G. BRAUER⁶ hat am Niobpentoxyd zu zeigen vermocht, daß diese Voraussetzung noch erfüllt ist, wenn z. B. die Sauerstoffentnahme je Atom Niob, 0,1 Atome Sauerstoff ausmacht; bleibt man innerhalb dieser Grenze, so erfolgt die Sauerstoffentnahme unter *stetiger* Änderung der Gitterkonstanten des Niobpentoxydes. Leider liegen zur Zeit ähnliche Messungen am Vanadinpentoxyd nicht vor, doch wird man auch da analoge Annahmen machen dürfen.

Als Primärreaktion bei der katalytischen Oxydation in der Gasphase wird vorzugsweise Hydroxylierung angenommen.

So fanden C. H. BIBB und H. J. LUCAS⁷ bei der partiellen Oxydation von Naturgas (im wesentlichen aus Methan bestehend), indem sie es mit Salpetersäuredampf beluden und kurzzeitig (max. 5 Sekunden) einer Temperatur von 700—750° aussetzten, in den Reaktionsprodukten neben Formaldehyd auch *Methylalkohol*.

W. A. BONE und R. E. ALLUM⁸ studierten sehr eingehend die langsame Verbrennung von Methan; auch hier sprechen die gewonnenen Ergebnisse für die Gültigkeit der sogenannten Hydroxyltheorie und geben keine Anhaltspunkte für die Peroxydtheorie. Die Autoren formulieren die Oxydation des Methans in der folgenden Weise:



¹ Universal Oil Products Co. Chicago: Amer. P. 2212026, Chem. Zbl. 1941 I, 1227.

² A. v. GROSSE, J. C. MORELL, W. MALLOX: Ind. Engng. Chem. 32, 528; Chem. Zbl. 1941 II, 824.

³ Amer. P. 1836325. Chem. Zbl. 1932 II. 1689.

⁴ Erscheint demnächst in: Die Naturwissenschaften.

⁵ MARTIN KRÖGER: Grenzflächenkatalyse. S. 304ff. Leipzig: S. Hirzel 1933.

⁶ Z. anorg. allg. Chem. 248, 30 (1941).

⁷ Ind. Engng. Chem. 21, 633, Chem. Zbl. 1929 II, 1497.

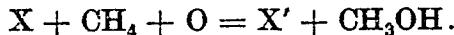
⁸ Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 184, 578; Chem. Zbl. 1982 I, 2538.

D. M. NEWITT und A. E. HAFFNER¹ haben nun, von der Überlegung ausgehend, daß bei der primären Umsetzung des Methans zu Methylalkohol das Gasgemisch eine beträchtliche Volumskontraktion erleidet, hohe Drucke und relativ niedrige Temperaturen angewandt und überdies für eine rasche Ablösung der Reaktionswärme Sorge getragen, so daß es ihnen unter Einhaltung eines Druckes von etwa 100 at und einer Temperatur von 350° gelang, den erwarteten Methylalkohol sowohl qualitativ als Methylsalicylat (oder Methylnitrobenzoat) und quantitativ nach der Methode von FISCHER und SCHMIDT zu bestimmen. Peroxyde waren mit Titansulfat *nicht* nachzuweisen. Bei steigendem Druck wächst das Verhältnis Alkohol : Formaldehyd, und es konnten maximal bis zu 22% des umgesetzten Methans als Formaldehyd nachgewiesen werden.

Eine von der Hydroxyltheorie etwas abweichende Überlegung vertritt R. G. W. NORRISH², der zwar die Hydroxyltheorie für die analytischen Befunde als ausreichend bezeichnet, nicht reiche sie jedoch hin, die kinetischen Beobachtungen aufzuklären. Als völlig abwegig wird die Peroxytheorie von CALLendar³ bezeichnet, die nicht einmal die analytischen Ergebnisse richtig wiedergäbe. NORRISH vertritt Kettenfortpflanzung als ausschlaggebendes Prinzip des Oxydationsverlaufes. Bei tiefer Temperatur gehen die Ketten von den Sauerstoffatomen aus, die aus den während der Induktionsperiode dort entstandenen Spuren von Aldehyden stammen. Die Kette wird durch abwechselnd stattfindende Reaktionsfolgen wiedergegeben:



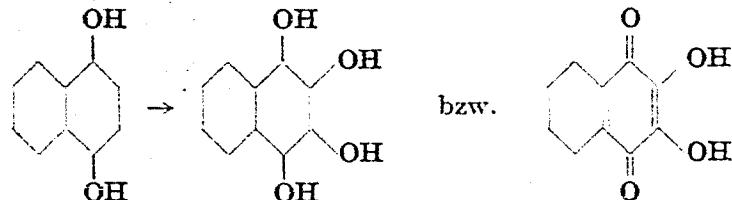
Die Ketten enden entweder an der Gefäßwand oder durch Dreierstoß, z. B.



NORRISH interpretiert somit das Auftreten von Methylalkohol gemäß der letzten Reaktion.

Im übrigen wird man aber, namentlich in Abwesenheit von festen Katalysatoren, auch Peroxyde als integrierende Zwischenprodukte von Oxydationsvorgängen in der Gasphase anzunehmen haben (siehe den Abschnitt RIECHE über „Peroxyde als Katalysatoren“, 1. Bandhälfte S. 136).

Bei der katalytischen Oxydation des Naphthalins schließen A. PONGRATZ und Mitarbeiter⁴ auf ein primäres Zwischenprodukt der Form



das zwar nicht präparativ nachgewiesen, aber indirekt auf Grund der Kohlendioxyd- und Wasserbilanz bei der Zerlegung des Oxydationsvorganges in zwei Teilstufen (inerte Gasphase und Reoxydationsphase) sehr wahrscheinlich gemacht wurde. Die Verhinderung der Weiteroxydation primärer Oxydationsprodukte des Naphthalins wird einer lackartigen Bindung dieser mit Reduktionsstufen des fünfwertigen Vanadins⁵ zugeschrieben, während anderseits für den gleichen

¹ Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 134, 591 (1932); Chem. Zbl. 1932 I, 2539.

² Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 150, 36; Chem. Zbl. 1936 I, 981.

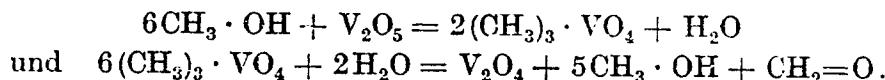
³ Engineering 123, 147, 182, 210 (1927).

⁴ Angew. Chem. 54, 22 (1941).

⁵ A. PONGRATZ: Vortrag im Bez.-Verein des VDCh Groß-Berlin und Mark vom 23. April 1941.

Effekt Chemosorption¹ der entstandenen Phthalsäure als Vanadylsalz an der Grenzfläche angesehen wird.

Für die Oxydation von Methylalkohol zu Formaldehyd nimmt G. CANNERI² und D. Cozzi an, daß als intermediäre Verbindung orthovanadinsaures Methyl gebildet wird, das dann mit Wasser in Vanadintetroxyd, Formaldehyd und Methylalkohol gemäß der Schemata weiter zerfällt:



Unter den zur Verfügung stehenden Katalysatoren trifft man je nach dem angestrebten Zweck die Wahl; Reaktionen z. B. die von Haus aus nur bei extrem hohen Temperaturen verwirklicht werden können, wie die bereits erwähnte Zusammenoxydation von Methan und Ammoniak zu Blausäure bei Temperaturen zwischen 1000 und 1500°, machen den Einsatz absolut hitzebeständiger Katalysatoren notwendig, wie dies die **Metalle der Platingruppe** sind³. Es scheiden also alle Stoffe aus, deren Gittergefüge bei diesen Temperaturen nicht mehr hinreichend beständig wäre.

Universell verwendbar für katalytische Oxydationen ist das in der fünften Gruppe des periodischen Systems der Elemente stehende Vanadin, das in Form seines Pentoxydes schon frühzeitig als Katalysator benutzt wurde. Als vorteilhaft erwiesen sich Mischungen dieses Oxydes mit Oxyden des Mo, W, Ce, Cr, U usw., die als „*Promotoren*“ wirken und die sogenannte *Entartung* des Vanadinpentoxydes zu niederen Oxyden verhüten, welche infolge ihrer ausgesprochen basischen Eigenschaften die sauren Oxydationsprodukte der Kohlenwasserstoffe zu lange festhalten und deren weitergehende Oxydation zu Kohlendioxyd und Wasser verursachen⁴. Für diese „*Entartung*“ des Vanadinpentoxydes und des damit verbundenen Verlustes der katalytischen Wirksamkeit haben sich neuerdings physikalisch und chemisch definierte Zusammenhänge erkennen lassen. A. PONGRATZ⁵ und K. SCHOBER fanden, daß mit Naphthalindampf oder anderen Kohlenwasserstoffen im indifferenten Gasstrom behandeltes Vanadinpentoxyd, wie schon an anderer Stelle erwähnt, zu sauerstoffärmeren Oxyden reduziert wird⁶. Die Untersuchung im Elektronenmikroskop ergab einen weitgehenden Verlust der Oberfläche gegenüber dem Ausgangszustand, während eine andere Katalysatortypus wie Titanylvanadat nach der Reduktion keinen merkbaren Oberflächenverlust zeigte. Hand in Hand damit gelingt die Reoxydation im letzteren Falle viel schneller wie bei den Oxyden, die aus dem Vanadinpentoxyd gebildet wurden. Dieser Befund wird in Zusammenhang gebracht mit Beobachtungen R. BRILLS⁷ an Eisenoxydkatalysatoren für die Ammoniaksynthese (Vergrößerung und gleichzeitiges Unwirksamwerden von nicht mit Aluminiumoxyd stabilisiertem Eisenoxyd). Außer diesen oben genannten Oxydmischungen sind auch definierte Systeme des Vanadins oder der oben aufgezählten Elemente der sechsten Gruppe, wie normale Salze, basische Salze, *Zeolithe*, mit Vorteil anwendbar, wobei im Zeolith das Metall in austauschbarer oder nichtaustauschbarer Form eingebaut sein kann, ein Umstand, der ganz spezifische Abstufungen der katalytischen Wirksamkeit des Kontaktes mit sich bringt. Aus der Erfahrung

¹ W. SCHREIBER in MARTIN KRÖGER: Grenzflächenkatalyse, S. 331. Leipzig: S. Hirzel 1933. ² Chem. Zbl. 1940 I, 1175.

³ I.G. Farbenindustrie AG.: E. P. 361004, Chem. Zbl. 1932 I, 870.

⁴ TOKISHIGE KUSAMA: Bull. Inst. physic. chem. Res. [Abstr.] 1, 105 (1928); Chem. Zbl. 1929 I, 752.

⁵ Erscheint demnächst in: Die Naturwissenschaften.

⁶ Siehe auch W. SCHREIBER in MARTIN KRÖGER: Grenzflächenkatalyse, S. 304ff. Leipzig: S. Hirzel 1933. ⁷ Chemie 55, 76 (1942).

läßt sich die Regel ableiten, daß Katalysatorsysteme, die zusammengesetzt sind und deren krystallographischer Ordnungszustand geringer ist als der der Komponenten, katalytisch wirksamer sind, als die Komponenten für sich.

Was nun die Funktion des *Trägermaterials* betrifft, so ist diese eine mehrfache: neben der Bereitstellung einer entsprechend großen Oberfläche wird es namentlich dann, wenn es metallischer Natur ist und somit gutes Wärmeleitvermögen besitzt, Reaktionswärmen rasch nach außen ableiten. Es kommt dazu, daß bei Katalysatoren, die zur Rekristallisation neigen, diese Neigung durch bestimmte Träger unschädlich gemacht wird.

Als wichtige funktionelle Größe des katalytischen Oxydationsprozesses erscheint noch die *Verweilzeit* des Reaktionsgemisches im Reaktionsraum; sie entscheidet in ganz außerordentlichem Maße Verlauf und Ausbeute der Reaktion. Zu lange Berührungszeiten setzen in der Regel die Ausbeuten stark herab.

Schließlich ist das Ausmaß des *Luftsauerstoffüberschusses* von Bedeutung; durch entsprechende Abstimmung der Reaktionstemperatur zum Substanz-Luft-Mischungsverhältnis, der Verweilzeit und des gewählten Katalysators, werden sich meist optimale Bedingungen finden lassen, um den Abbrand in erträglichen Grenzen zu halten, zumal sich der Prozeß auch in der Richtung der Reaktionstemperatur beeinflussen läßt. Einzelne Kontakte sind enorm temperaturempfindlich, wie E. B. MAXTED¹ dies beim Zinnvanadat zeigen konnte.

Als Sonderfall von Oxydationen in der Gasphase wurde schon die Zusammenoxydation von Methan und Ammoniak erwähnt; diese Verfahren sind erstmalig von der *I.G. Farbenindustrie AG.*² entwickelt und zum Patente angemeldet worden. Die Reaktion zwischen Methan und Ammoniak deutet L. ANDRUSSOW³ summarisch in der folgenden Weise:



Besonders günstige Ausbeuten an Blausäure sollen bei Verwendung von Äthylen an Stelle von Methan erzielt werden, wenn man Ammoniak-Äthylen-Luft-Gemische im Temperaturbereich zwischen 600 und 1100° in Gegenwart von Ceroxyd auf Quarzgut als Katalysator leitet⁴. Über den Verlauf dieser Reaktion liegen bestimmte Vorstellungen vor; nach diesen setzt sich nur *der* Teil des Äthylens zu Blausäure um, der über Acetylen dehydriert wird.

Was nun die *Reaktionsapparate* betrifft, so gliedern sich diese in der Regel in drei Teile.

1. Der Verdampfungsapparat dient der Aufnahme der zu oxydierenden flüssigen oder schmelzbaren Substanz; er belädt, auf eine bestimmte Temperatur aufgeheizt, einen darüberstreichenden Luftstrom mit einer dem Dampfdruck bei dieser Temperatur entsprechenden Substanzmenge. Die Herstellung konstant zusammengesetzter Gasmischungen war ein schwieriges Problem. Die für die Oxydation zusätzlich notwendige Luft („Sekundärluft“) wird dem Dampf-Luft-Gemisch vor Eintritt in den Reaktionsraum zugeführt; wenn nötig wird für entsprechende Durchmischung Sorge getragen.

2. Der Reaktionsraum besteht in der Mehrzahl der Fälle in einer Zusammenfassung einer großen Anzahl zylindrischer oder vierkantiger Röhren mit etwa 1,5—2 cm lichter Weite und entsprechender Länge zu einem Aggregat. Die Abführung der oft beträchtlichen Reaktionswärme kann z. B. so erfolgen, daß die mit dem Katalysator beschickten Röhren in einem eutektischen Salzbad ($\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$) oder

¹ J. Soc. chem. Ind. 47 I, 101 (1928); Chem. Zbl. 1928 I, 3029.

² Siehe Anm. 3, S. 553.

³ Angew. Chem. 48, 593 (1935); Chem. Zbl. 1935 II, 3299.

⁴ G. BREDIG, E. ELÖD: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 36, 991 (1930); Chem. Zbl. 1931 I, 1714.

$\text{NaNO}_2 + \text{NaNO}_3$ ¹) oder einem Metallbad eingebettet sind. Das Bad, das seinerseits von Röhren durchzogen ist, durch die ein mehr oder weniger stark gekühlter Luftstrom geblasen werden kann, nimmt die sich entwickelnde Reaktionswärme auf. Auch die latente Verdampfungswärme hochsiedender Flüssigkeiten² (Hg, Pb, S) kann der Abführung der oft beträchtlichen Reaktionswärmenden dienen. Durch Anlegen mehr oder weniger hoher Drücke an das Siedegefäß kann der Siedepunkt der Flüssigkeit und damit die erwünschte Reaktionstemperatur innerhalb gewisser Grenzen verändert werden³.

3. Die Kondensationsanlage dient der Aufnahme und Niederschlagung der gasförmig anfallenden Reaktionsprodukte, wobei durch entsprechende Anordnung eine fraktionierte Kondensation möglich ist. Zusätzliche Hilfseinrichtungen wie selbsttätige Meßgeräte zur laufenderen Aufzeichnung von Temperaturen, Mischungsverhältnissen und dergleichen werden noch ergänzt durch betriebliche Stichproben, wie etwa die Ermittlung des Luftüberschusses durch colorimetrische Messung desselben (Zusatz von Stickoxyd zur Probe).

Versuche, die beträchtlichen Reaktionswärmenden nutzbringend zu verwerten, haben indessen bis jetzt noch zu keiner befriedigenden Lösung geführt⁴.

B. Oxydation organischer Verbindungen. (In Gegenwart von Luft.)

I. Gewinnung von Alkoholen und Phenolen.

Die Gewinnung von Alkoholen durch direkte Oxydation von Kohlenwasserstoffen beschränkt sich eigentlich auf die Gewinnung von Methylalkohol aus Methan und die Herstellung von Phenol aus Benzol durch katalytische Oxydation in homogener Phase.

1. Methylalkohol.

K. KAISER⁵ hat bei der katalytischen Oxydation eines Methan-Luft-Gemisches unter Benutzung von Bimsstein, der mit den Oxyden des Kupfers, Eisens, Mangans und Chroms getränkt sein kann, neben dem als Hauptprodukt anfallenden Formaldehyd auch Methylalkohol nachzuweisen vermocht. Nach diesem Verfahren wird der Träger vorerst mit einem Fällungsmittel durchtränkt (Carbonate oder Hydroxyde der Alkalimetalle) und dann in das betreffende Metallsalzbad eingeführt. Die Fällungsmittel werden zweckmäßig nicht ausgewaschen, da ein schwacher Gehalt an Alkali der Reaktion förderlich ist. Die Verwendung eines Quarzrohres hat sich als vorteilhaft erwiesen.

Es ist dies einer der ganz seltenen Fälle, daß durch katalytische Oxydation eines Kohlenwasserstoffes die dazugehörige Monohydroxylverbindung isoliert werden kann.

2. Phenol.

C. H. BIBB und H. J. LUCAS⁶ erhalten Phenol bei der katalytischen Oxydation von Benzol in homogener Gasphase; als Katalysator dienen Salpetersäure-

¹ American Cyanamid Co. und Heyden Chemical Co.: Amer. P. 2042632, Chem. Zbl. 1937 I, 948.

² Selden Research & Engineering Co.: Amer. P. 1834679, Chem. Zbl. 1932 II, 3930. — C. R. DOWNS: J. Soc. Chem. Ind. 45, T 188; Chem. Zbl. 1926 II, 1902.

³ Selden Res. & Engineering Co.: Amer. P. 1834679, Chem. Zbl. 1932 II, 3930. — C. R. DOWNS: J. Soc. chem. Ind. 45, T 188, Chem. Zbl. 1926 II, 1902.

⁴ E. P. 154579, Chem. Zbl. 1921 II, 557.

⁵ F. P. 588099, Chem. Zbl. 1925 II, 1225. — Siehe auch Cities Service Oil Co., USA.: Amer. P. 2186688, Chem. Zbl. 1940 II, 821. Hierbei werden Natur- oder Spaltgase unter Druck im Temperaturbereich von 400—1000° F und in Gegenwart von Aluminiumphosphat und Kuperoxid auf Bimsstein oxydiert, wobei neben anderen Produkten auch Methylalkohol erhalten wird.

⁶ Ind. Engng. Chem. 21, 633; Chem. Zbl. 1929 II, 1497.

dampf oder Stickoxyde. Bei einer Temperatur von 600—750° konnte ein 5- bis 5,5 proz. Umsatz zu Phenol erzielt werden, der sich aber unter nicht näher bezeichneten Voraussetzungen ¹ auf 52% angeblich erhöhen ließ. Inwieweit das Verfahren auch technische Bedeutung erlangt hat, ist nicht bekannt geworden.

II. Gewinnung von Olefinoxiden.

Für die Darstellung der Olefinoxide sind besondere Katalysatoren entwickelt worden. Temperaturen bis 400° und meist erhöhte Drucke begünstigen die Umformung z. B. des Äthylen zum Äthylenoxyd. Als Katalysatoren werden in der Mehrzahl der Fälle Silberkontakte verwendet, die durch Kupfer oder Gold aktiviert werden. Das Problem der Olefinoxidherstellung ist durchaus nicht einfach, wenn man nur bedenkt, daß Äthylen bei erhöhter Temperatur in Mischung mit Luft und in Gegenwart anderer Kontakte zu Formaldehyd oxydiert wird.

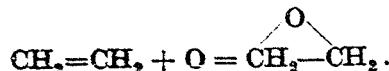
*Carbide and Carbon Chemicals Co., USA.*¹, gewinnt Äthylenoxyd beim Durchleiten einer Mischung von Äthylen und Luft bei Temperaturen von 150—400° und Drucken von 1,4—210 at über Silberkatalysatoren; zweckmäßig wird im Kreislauf gearbeitet.

Die *I.G. Farbenindustrie AG.*² ließ sich ein Verfahren schützen, nach welchem aus Olefinen und Sauerstoff gegebenenfalls in Gegenwart von Wasserdampf bei normalem oder erhöhtem Druck unter Benutzung eines mit Kupfer oder Gold aktivierten Silberkatalysators und bei Temperaturen zwischen 200 und 500° Äthylenoxyd gewonnen werden kann. Das anfallende Äthylenoxyd wird entweder mit Hilfe von Aktivkohle absorbiert oder durch Einleiten in angesäuertes Wasser gleich in Glykol übergeführt.

Ein weiteres Verfahren der *I.G. Farbenindustrie AG.*³ beschreibt die Herstellung besonderer Katalysatoren für die Gewinnung von Äthylenoxyd. Danach werden gelöste oder suspendierte Silberverbindungen mit Reduktionsmitteln wie Hydrazin oder Hydroxylamin und in Gegenwart von Verteilungsmitteln (kapillaraktive Dispergiermittel der Art Fettalkoholsulfonate, Gelatine, kolloide Lösungen von Metallocyden und Hydroxyden) behandelt. Als optimale Arbeitsdrücke werden 5 bis 20 at angegeben.

Schließlich haben *Distillers Co. Ltd., England*⁴, die Gewinnung von Äthylenoxyd vorgeschlagen unter Verwendung eines Katalysators, der aus fein verteiltem, mit Aluminiumoxyd vermischem Silber besteht; die Mischung wird auf metallischem Aluminium als Träger aufgetragen.

Die Darstellung des Äthylenoxydes nach diesen Verfahren gipfelt sonach in der Anlagerung eines Sauerstoffatoms an die Äthylenbindung:



Neben dieser Reaktion verlaufen naturgemäß noch andere, in erster Linie wohl die der Totaloxydation zu Kohlendioxyd und Wasser.

III. Gewinnung von Aldehyden.

Die Verfahren, die aus Kohlenwasserstoffen auf katalytischem Wege in der Gasphase Aldehyde darzustellen gestatten, sind dadurch gekennzeichnet, daß relativ hohe Reaktionstemperaturen notwendig sind (untere Grenze etwa 300°

¹ F. P. 849632, Chem. Zbl. 1940 I, 3025.

² F. P. 853644, Chem. Zbl. 1940 II, 823.

³ F. P. 855135, Chem. Zbl. 1940 II, 1509.

⁴ E. P. 522234; Chem. Zbl. 1941 I, 1882.

im Mittel). Als Katalysatoren werden vorzugsweise Oxyde, Phosphate und Manganite der Schwermetalle neben anderen benutzt; darüber hinaus werden zweckmäßig gasförmige Oxydationskatalysatoren wie HNO_3 , Stickoxyde oder Halogene dem zu oxydierenden Gasgemisch zugefügt. Die Aufgabe, aus aliphatischen Kohlenwasserstoffen, wie Methan, Formaldehyd auf katalytischem Wege zu gewinnen, muß als schwierig bezeichnet werden.

1. Formaldehyd.

Von den etwa drei Dutzend Verfahren, die Formaldehyd darzustellen gestatten, wird der Teil in diesem Abschnitt nicht behandelt, der von Methylalkohol als Rohstoff ausgeht und die Umformung zum Formaldehyd nachweislich über den Weg einer Dehydrierung nimmt (siehe Abschnitt „Dehydrierung“, S. 617). Bedeutungsvoll sind die Verfahren geworden, die von Naturgas (Methan im wesentlichen) oder von Spaltgasen ausgehen. Methan steht auch bei uns in Deutschland in ausreichender Menge zur Verfügung. Die ersten theoretischen Versuche, aus Methan-Luft-Gemischen auf katalytischem Wege Formaldehyd zu gewinnen, gehen auf BONE und WHEELER¹ bzw. SABATIER und MAILHE² zurück. Aber nicht nur Methan vermag nach diesen Verfahren zu Formaldehyd oxydiert zu werden, sondern auch Äthan, Äthylen, Allylalkohol, Dimethyläther, Aceton u. a. können als Ausgangsstoffe verwendet werden.

K. KAISER³ macht in seiner Patentschrift nähere Angaben über die katalytische Oxydation des Methans zu Formaldehyd. Als Katalysatoren werden alkaliisierte, auf Tonscherben niedergeschlagene Metalloxydgemische des Kupfers, Eisens, Mangans und Chroms verwendet. Über einen aus Eisenoxyd-Chromoxyd bestehenden Kontakt, der in einer Schichtlänge von 80 cm in einem Quarzrohr auf Dunkelrotglut erhitzt wird, wird ein Methan-Luft-Gemisch mit einem Gehalt von 5,8% Methan und einer Geschwindigkeit von 150 l in der Stunde geleitet. Im Kreislauf können so bis zu 40% des Methans zu Formaldehyd umgesetzt werden. Das Reaktionsgas wird zwecks Vermeidung eines Zerfalles des gebildeten Formaldehyds rasch und gründlich mit kaltem Wasser abgeschreckt.

Die I.G. Farbenindustrie AG.⁴ hat sich ein Verfahren schützen lassen, wonach eine Mischung von 90 Teilen Methan und 10 Teilen Sauerstoff, dem etwa 0,1 bis 0,5 Vol.% Chlor beigefügt sind, bei einer Temperatur von 600—700° unter gewöhnlichem Druck über einen hochporösen Kontakt geleitet wird; hierbei entstehen 5 Teile Formaldehyd. Der Katalysator wird in der Weise hergestellt, daß eine schwach saure Lösung von Cer-, Cadmium- und Aluminiumnitrat in äquimolaren Mengen mit der Lösung eines sekundären Alkaliphosphats in der dreifachen berechneten Menge, die mit 100 ccm einer n-Alkalilauge pro Mol des Phosphats versetzt ist, gefällt wird. Der Niederschlag wird gewaschen und bei etwa 110° getrocknet.

In ähnlicher Weise benutzt die Gutehoffnungshütte Oberhausen AG.⁵ an Stelle von Chlor Ozon, in Verein mit Stickoxyden in einer Menge bis zu 1 Vol.% der gesamten Gasmenge.

AKIO MATSUI und M. JASUDA⁶ haben ein Naturgas auf Formosa, das aus 96% Methan, 2% Äthan, 1% Kohlendioxyd und 1% Rest bestand, der Oxyda-

¹ J. chem. Soc. [London] 83, 1074 (1903).

² C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 142, 1394 (1906).

³ F. P. 588099. — H. BRÜCKNER: Katalytische Reaktionen, S. 66. Verlag Th. Steinkopff 1930. ⁴ Amer. P. 1813478, Chem. Zbl. 1931 II, 2513.

⁵ F. P. 709823, Chem. Zbl. 1931 II, 2513.

⁶ J. Soc. chem. Ind. Japan, suppl. Bind. 43, 117 B (1940); Chem. Zbl. 1940 II, 1705.

tion unterworfen. Sie erhielten maximale Ausbeuten an Formaldehyd bei einem Mischungsverhältnis Methan : Luft = 7 : 3, bei 600° unter Verwendung von Pyrex-, Quarz-, Porzellan- oder Kupferröhren. Die Ausbeuten ließen sich noch erhöhen, wenn der Gasmischung Stickoxyde oder Brom zugesetzt und überdies die Rohrwandung mit Uranoxyd oder Berylliumoxyd ausgekleidet war.

Eine Reihe weiterer Verfahren wird, da sie nichts grundsätzlich Neues bieten, bloß in der folgenden Übersicht zusammengestellt und die verwendeten Katalysatoren verzeichnet.

*Selden Co., USA.*¹: Zeolithe auf der Basis Aluminiumoxyd und Kieselsäure.

C. H. BIBB und *H. J. LUCAS*²: Gasförmige Katalysatoren wie Salpetersäure.

*Consortium für elektrochemische Industrie*³: Gasförmige Katalysatoren.

*Selden Co., USA.*⁴: Oxyde des Eisens, Kobalts, Nickels, Kupfers, Aluminiums und nicht basenaustauschende Silicate mit Vanadinoxid.

*I.G. Farbenindustrie AG.*⁵: Oxyde, Hydroxyde oder Phosphate der Elemente Cer, Thorium, Wismut, Uran, Aluminium, Cadmium. Als Aktivatoren werden Verbindungen des Antimons, Chroms, Kobalts, Kupfers, Magnesiums, Nickels, Silbers, Wolframs, Zinks und Zinns beigefügt.

*I.G. Farbenindustrie AG.*⁶: Manganite des Chroms, Eisens, Urans und Cers.

*Gutehoffnungshütte Oberhausen AG.*⁷: Stickoxyde und feste Kontakte.

*Cities Service Oil Co.*⁸: Aluminiumphosphat, Kupferoxyd und Bimsstein als Träger (erhöhte Drucke).

*Gutehoffnungshütte Oberhausen AG.*⁹: Stickoxyde und feste Katalysatoren; Magnesiumoxyd, Kieselsäure, Lithiumoxyd, Natriumhydroxyd, Calciumoxyd.

*Ellis Foster Co.*¹⁰: Kupfer, Chromoxyd, Eisenvanadat, Silberchromat (Ausgangsstoff Petroleum).

2. Acetaldehyd.

Die ersten Versuche durch katalytische Oxydation in der Gasphase aus Äthylalkohol Acetaldehyd zu gewinnen, gehen auf M. DENNSTEDT und F. HASSLER¹¹ zurück. Als Katalysatoren verwendeten die Autoren zerkleinerte Braun- oder Steinkohle; sie schreiben dem natürlichen Eisenoxydgehalt der Kohlen einen beträchtlichen Anteil an der katalytischen Gesamtwirkung zu. Bis auf ein Verfahren arbeiten alle auf der Basis Äthylalkohol; das Verfahren der *I.G. Farbenindustrie AG.*¹² gestattet die Gewinnung von Acetaldehyd neben Formaldehyd durch Oxydation von Äthylen und bei Gegenwart spezieller Kontakte; z. B. werden 2 Teile Uranoxyd und 1 Teil Wismutchlorid in 10 Teilen 89 proz. Phosphorsäure bei 160° gelöst. Nach dem Abkühlen wird in 75 Teile Wasser gegossen, der Niederschlag dekantiert, abgesaugt, gewaschen und bei 120° getrocknet. Die große Aktivität, Porosität und Temperaturbeständigkeit dieser Kontaktmassen wird besonders hervorgehoben. Über sie wird bei erhöhter Temperatur ein Äthylen-Luft-Gemisch geleitet.

¹ E. P. 296071, Chem. Zbl. 1929 I, 1723.

² Siehe Anm. 7, S. 551.

³ D.R.P. 518391, Chem. Zbl. 1931 I, 2534.

⁴ Amer. P. 1811363, Chem. Zbl. 1932 II, 750.

⁵ Amer. P. 1882712, Chem. Zbl. 1933 II, 936.

⁶ Amer. P. 1977978, Chem. Zbl. 1935 I, 1769.

⁷ F. P. 844596, Chem. Zbl. 1940 I, 289.

⁸ Amer. P. 2186688, Chem. Zbl. 1940 II, 821.

⁹ Chem. Zbl. 1940 II, 822.

¹⁰ Amer. P. 1897267, Chem. Zbl. 1929 I, 2379.

¹¹ D.R.P. 203848, Chem. Zbl. 1908 II, 1750.

¹² Amer. P. 1882712, Chem. Zbl. 1933 II, 936.

Nach dem Verfahren der *Holzverkohlungsindustrie*¹ wird ein Alkohol-Luft-Gemisch, bestehend aus 8 kg Alkoholdampf und 10 cbm Luft in Quarz- oder Porzellanröhren durch *Silberdrahtnetze* als Katalysator geleitet. Zu Beginn wird der Kontakt durch kurzes Erwärmen auf Rotglut gebracht und somit die Reaktion eingeleitet, worauf diese ohne weitere Wärmezufuhr von selbst verläuft, da der Kontakt weiter im Glühen bleibt. Die Ausbeute an Acetaldehyd beträgt 90—93% der theoretischen Ausbeute, die Abscheidung des Aldehyds erfolgt durch Kondensation oder Auswaschen der Abgase mit Wasser. Die Verwendung von Silberdrahtnetz besitzt gegenüber versilbertem Asbest den Vorteil, daß lokale Überhitzungen vermieden werden und damit die Durchgangsgeschwindigkeit gesteigert werden kann. Im Quarzrohr von 18 mm lichter Weite, das auf eine Länge von 60 mm mit Silberdrahtnetzgewebe gefüllt ist, können stündlich 20 g Alkohol und 25 l Luft mit 93 proz. Ausbeute zu Aldehyd umgesetzt werden.

Zahlreiche Verfahren sind im Laufe der Zeit noch hinzugekommen, die anschließend verzeichnet sind.

G. FESTER und G. BERRAZ²: Katalysatoren Vanadinpentoxyd, Silbervanadat, Kupfervanadat, Zinkoxyd (aus Äthylalkohol).

ALLAN R. DAY³: Auf Bimssteinpulver niedergeschlagenes Silber mit geringen Gehalten an Samariumoxyd (aus Äthylalkohol).

MARTINEAU⁴: Auf Kohle niedergeschlagenes metallisches Kupfer (aus Äthylalkohol).

M. S. NIKOLSKI⁵: Kupferdrahtnetz (aus Äthylalkohol).

J. A. PATTERSON und A. R. DAY⁶ studierten sehr eingehend die Einflüsse, die Druck und Alkohol-Luft-Mischungsverhältnis auf die Aldehydausbeute ausüben. Sie fanden, daß die Aldehydausbeute mit steigendem Druck abnimmt. Als Katalysator verwendeten sie metallisches Silber mit einigen Zehntel Prozent Samariumoxyd.

N. D. COSTEANU und AL. ST. COCOSINCHI⁷: Als Katalysatoren Legierungen von Silber und Kupfer in wechselnde Mengenverhältnis.

Cities Service Oil Co.⁸: Als Katalysator Bimsstein mit Aluminiumphosphat und Kupferoxyd. Erhöhte Drucke. Acetaldehyd neben anderen Produkten. (Aus Natur- oder Spaltgasen.)

3. Butyraldehyd.

Butyraldehyd stellten bereits P. SABATIER und J. B. SENDERENS⁹ her, indem sie ein Butylalkohol-Luft-Gemisch bei 260—300° über feinverteiltes Kupferoxyd leiteten.

Ein neueres Verfahren stammt von D. A. LEGG und M. A. ADAM¹⁰; als Katalysator benutzten sie geschmolzenes Kupferoxyd, indem dieses zunächst fein gemahlen und mit Wasserstoff bei 200° teilweise oder ganz zu aktivem

¹ H. BRÜCKNER: Katalytische Reaktionen, S. 87. Verlag Th. Steinkopff 1930. — DRP. 422729.

² An. Asoc. quím. argent. 15, 210 (1927); Chem. Zbl. 1928 I, 1458.

³ J. physic. Chem. 35, 3272 (1931); Chem. Zbl. 1932 I, 908.

⁴ C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 193, 1189 (1931); Chem. Zbl. 1932 I, 2420.

⁵ Chem. Zbl. 1932 II, 1683.

⁶ Ind. Engng. Chem. 26, 1276 (1934); Chem. Zbl. 1935 II, 1161.

⁷ Bul. Fac. Stiințe Cernauti 10, 392; Chem. Zbl. 1937 II, 2977.

⁸ Amer. P. 2 186 688; Chem. Zbl. 1940 II, 821.

⁹ C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 136, 923 (1903). — H. BRÜCKNER: Katalytische Reaktionen, S. 89. Verlag Th. Steinkopff 1930.

¹⁰ E. P. 173 004. — H. BRÜCKNER: Katalytische Reaktionen, S. 89. Verlag Th. Steinkopff 1930.

Kupfer reduziert wird. n-Butylalkohol wird mit Luft gemischt in Dampfform bei 280—300° über diesen Kontakt geleitet und die austretenden Dämpfe von neben entstandenem Wasserstoff in einem Kondensator getrennt. Die Ausbeute an reinem Aldehyd soll nach einmaligem Überleiten über den Kontakt etwa 75% betragen. Als Nebenprodukte entstehen in geringer Menge Butyraldehydbutylacetal und Buttersäurebutylester. Durch Zugabe von Wasserdampf soll die Ausbeute bis 90% erhöht werden¹.

4. Acrolein.

Nach den Angaben der *Ellis Foster Co.*² wird dieser ungesättigte Aldehyd beim katalytischen Oxydieren von Petroleumcrackgasen neben anderen Produkten erhalten. Als Katalysator wird Vanadinpentoxyd benutzt, als Reaktionstemperaturen werden 450—538° angegeben.

Durch katalytische Oxydation von Allylalkohol erhielt A. TRILLAT³ unter Verwendung einer Platinspirale neben Formaldehyd auch Acrolein.

5. Benzaldehyd

stellte J. WALTER⁴ durch katalytische Oxydation eines Toluoldampf-Luft-Gemisches in Gegenwart von Vanadinpentoxyd als Katalysator dar.

A. TRILLAT⁵ hat im Jahre 1902 Benzaldehyd aus Benzylalkohol nach der bekannten Methode (Überleiten mit Luft über eine glühende Platinspirale) hergestellt.

Die *Selden Co.*⁶ hat schon sehr frühzeitig versucht, für die Toluoloxydation zu Benzaldehyd, als Katalysator Vanadinpentoxyd anzuwenden; doch scheinen die Ausbeuten nicht befriedigt zu haben.

Die *BASF*⁷ hatte seinerzeit für die Oxydation von Benzylalkohol zu Benzaldehyd die Verwendung von phosphorsäurehaltigen Kontakten vorgeschlagen; später hat die *I.G. Farbenindustrie AG.*⁸ ein tragfähiges Verfahren zur Toluoloxydation ausgearbeitet, wonach ein Toluol-Luft-Gemisch im Verhältnis 1:5 bis 1:10 bei Temperaturen zwischen 300 und 400° über einen aus Kupfer- und Uranmolybdat bestehenden Zweistoffkatalysator im Kreislauf geleitet wird. Der bei der Oxydation verbrauchte Sauerstoff wird fortlaufend durch frischen ersetzt und die gebildete Kohlensäure gleichzeitig entfernt. — Die Reaktionsgase kühlt man in einem Wärmeaustauscher durch die neu eintretenden Gase vor und darauf in einem Wasserkühler weiter auf 60—70°. In der an den Kühler sich anschließenden Vorlage sammelt sich ein Gemisch von Benzaldehyd und Benzoesäure an, während die aus Toluol und nur noch wenig Benzaldehyddämpfen und Luft bestehenden Abgase nach dem Gegenstromprinzip durch mit frischem Toluol beschickte und auf 60—70° erwärmte Rieseltürme streichen und sich von neuem mit Toluoldämpfen beladen.

Je nach der Art des verwendeten Katalysators tritt vorzugsweise Bildung von Benzaldehyd oder Benzoesäure ein, da die Reaktionsauslese weitgehend von der Natur des verwendeten Kontaktes abhängig ist.

¹ Amer. P. 1418448; F. P. 543569. — H. BRÜCKNER: Katalytische Reaktionen, S. 89. Verlag Th. Steinkopff 1930.

² Amer. P. 1697267, Chem. Zbl. 1929 I, 2379.

³ Bull. Soc. chim. France (3) 29, 35; Chem. Zbl. 1903 I, 438.

⁴ Siehe Anm. 1, S. 549.

⁵ C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 183, 822 (1901); Chem. Zbl. 1902 I, 21.

⁶ Schw. P. 89552, Chem. Zbl. 1922 II, 311.

⁷ DRP. 397212, Chem. Zbl. 1924 II, 1023.

⁸ DRP. 446912. — H. BRÜCKNER: Katalytische Reaktionen, S. 105. Verlag Th. Steinkopff 1930.

P. SCHORIGIN, J. KISBER und E. SMOLJANKOWA¹ fanden unter Benutzung eines Bimsstein-Vanadinpentoxyd-Katalysators beim Überleiten eines Toluol-Luft-Gemisches bei 400° im Reaktionsprodukt neben viel Benzoësäure und einigen Prozenten Anthrachinon nur 4—5% Benzaldehyd. Die Ausbeuten an Benzaldehyd ließen sich aber bis 74% steigern, wenn sie an Stelle von Toluol, Benzylalkohol oder Benzylchlorid verwendeten. Diese Ergebnisse weisen wohl darauf hin, daß die Oxydation den Weg über die Hydroxylverbindung nimmt, und sie zeigen auch den günstigen Einfluß des im Molekül verankerten Halogens (als korr. Agens).

STANLEY JOSEPH GREEN² will einen Zusammenhang zwischen der Temperatur und dem Verhältnis des gebildeten Benzaldehydes zur entstandenen Benzoësäure gefunden haben derart, daß ab 300° die Menge des gebildeten Benzaldehyds zunimmt und mit steigender Temperatur (innerhalb gewisser Grenzen) überwiegt.

In jüngster Zeit haben W. G. PARKS und J. KATZ³ bei Benutzung eines aus **Uranmolybdat** und **Bercarbid** bestehenden Katalysators bei 575° und einmaligem Durchgang der Toluol-Luft-Mischung optimal 20% des Toluols zu Benzaldehyd umgesetzt. W. G. PARKS⁴ und R. W. YULA stellen Benzaldehyd aus Toluol her; als besten Katalysator fanden sie Vanadinpentoxyd, das aus Ammoniumvanadat hergestellt und auf Alfrax (Tonerde) aufgetragen war. Optimale Temperaturen zwischen 380 und 460°, Kontaktzeit 5 Sekunden, Mischungsverhältnis 1 : 25. Ausbeute an Benzaldehyd: 12% vom verbrauchten Toluol, neben Benzoësäure und Maleinsäure. Der Gehalt an Vanadinpentoxyd soll nicht unter 6,2% betragen, ist also relativ hoch.

6. p-Nitrobenzaldehyd

entsteht in geringer Menge bei der Oxydation von p-Nitrotoluol zu Benzoësäure⁵ (E. B. MAXTED und A. N. DUNSBY).

7. Salicylaldehyd

erhielt die *Selden Co.*⁶ als Nebenprodukt bei der katalytischen Oxydation von o-Kresol; als Hauptprodukt entsteht Salicylsäure. Als Katalysatoren finden Phosphate, Sulfate, Chlorate, Wismutate, Borate u. a. der Alkali- und Erdalkalimetalle Verwendung.

8. Tolylaldehyde.

Die *I.G. Farbenindustrie AG.*⁷ gewinnt Tolylaldehyde, indem sie ein Xylo-dampf-Luft-Gemisch im Temperaturintervall von 400—500° über einen Mischkatalysator, bestehend auf Kupfer- und Uranmolybdat leitet.

Nach einem Patent der *Barrett Co.*⁸ können Tolylaldehyde dargestellt werden, wenn Xylo-dampf-Luft-Gemische bei etwa 500° über ein Oxyd eines Metalls der 5. oder 6. Gruppe des periodischen Systems (mit Ausnahme des Vanadins) geleitet werden. Auf diese Weise lassen sich auch andere Benzolhomologe zu den zugehörigen Aldehyden oxydieren (Pseudocumol, Mesitylen, p-Cymol)⁹.

¹ Chem. Zbl. 1929 II, 730.

² J. Soc. chem. Ind. Trans. 51, 123 (1932); Chem. Zbl. 1932 II, 48.

³ Ind. Engng. Chem. 28, 319 (1936); Chem. Zbl. 1936 I, 4988.

⁴ Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 33, 891—897 (1941); Chem. Zbl. 1942 I, 928—929.

⁵ J. chem. Soc. [London] 1928, 1439; Chem. Zbl. 1928 II, 647.

⁶ E. P. 291419, Chem. Zbl. 1929 I, 574.

⁷ DRP. 446912, Chem. Zbl. 1927 II, 1306.

⁸ Amer. P. 1636855, Chem. Zbl. 1928 I, 1232.

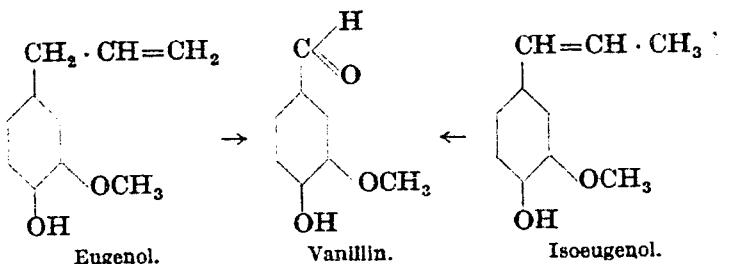
⁹ Ellis Foster Co., USA.: Amer. P. 1560297, Chem. Zbl. 1926 I, 1713.

9. Zimtaldehyd

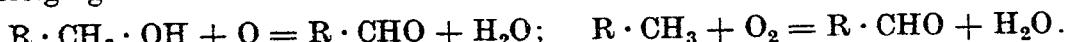
hat A. TRILLAT¹ beim Überleiten von Zimtalkohol über eine glühende Platinspirale erhalten.

10. Vanillin

erhält man nach den Angaben der *Selden Co.*² durch katalytische Oxydation von Eugenol oder Isoeugenol unter Benutzung milde wirkender Kontakte wie Phosphate, Chlorate oder Borate der Erdalkalien.



Die Oxydation von Alkoholen bzw. Kohlenwasserstoffen zu den Aldehyden erfolgt gemäß der Schemata:



IV. Gewinnung von Ketonen und Chinonen.

Die vorzugsweise Gewinnung von Ketonen durch katalytische Oxydation von Kohlenwasserstoffen gelingt nur in seltenen Fällen; stets wird das Reaktionsprodukt zum größeren Teil aus anderen Sauerstoffverbindungen wie Aldehyden und Säuren bestehen. Offenbar sind die primär gebildeten Ketone bei der angewandten Temperatur in Gegenwart der Katalysatoren wenig widerstandsfähig, zumal z. B. Aceton in Mischung mit Luft und in Gegenwart von mit Borsäure getränktem Ton bei 540—560° reichliche Mengen Formaldehyd liefert³. Es hat also den Anschein, daß entgegen der Erfahrung in flüssiger Phase die Ketone bei Gegenwart von Kontakten und in der Gasphase zumindest gegen weiteren oxydativen Angriff nicht widerstandsfähiger sind als die Aldehyde.

Das Verfahren von A. R. DAY⁴ gründet sich auf die Verwendung von niedermolekularen einwertigen Alkoholen, wobei in Gegenwart von Katalysatoren, wie 95—99,75% Kupferoxyd und 0,25—5% Samariumoxyd, ein Gemisch von Aldehyden, Ketonen und Säuren erhalten wird. An Stelle des Kupfers kann in gleicher Menge Silber angewendet werden.

Die *Ellis Foster Co.*, USA.⁵, gewinnt das für die Oxydation nötige Ausgangsmaterial durch Cracken von schweren Petroleumölen, wobei die anfallenden Produkte wie Propylen, Butylen und höheren Olefine mit Luft gemischt und bei Temperaturen von 500—525° über Kontakte geleitet werden, die aus den Oxyden des Eisens oder Kupfers oder auch aus Eisenvanadat bzw. Silberchromat bestehen. In dem abziehenden Reaktionsgemisch finden sich neben Alkoholen, Aldehyden, Säuren und Säureestern auch Ketone.

Cities Service Oil Co., USA.⁶, benutzen ebenfalls Spaltgase und arbeiten bei Temperaturen zwischen 400—1000° F (= 190—523° C) und Drucken von

¹ C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 133, 922; Chem. Zbl. 1902 I, 21.

² E. P. 291419, Chem. Zbl. 1929 I, 574.

³ BASF: DRP. 397212, Chem. Zbl. 1924 II, 1023.

⁴ Amer. P. 1871117, Chem. Zbl. 1932 II, 3302.

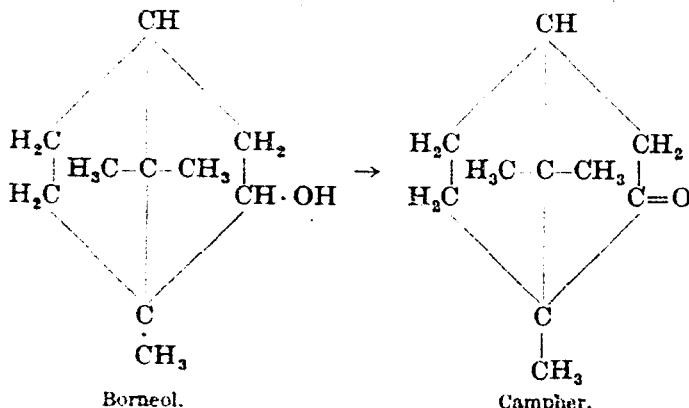
⁵ Amer. P. 1697266, Chem. Zbl. 1929 I, 2379.

⁶ Amer. P. 2186688, Chem. Zbl. 1940 II, 821.

100 Pfund je Quadratzoll; als Katalysator wird auf Bimsstein niedergeschlagenes Aluminiumoxyd neben Kupferoxyd angewendet. Bei höheren Drucken (750 Pfund je Quadratzoll) entstehen vorzugsweise Alkohole.

1. Campher.

M. DENNSTEDT und F. HASSLER¹ oxydierten unter Benutzung von Kohle als Katalysator Borneol und Isoborneol bei Temperaturen zwischen 150 und 300° zu Campher; es handelt sich bei dieser Oxydation nur um einen relativ geringfügigen Eingriff (Oxydation der OH-Gruppe zur Ketogruppe).



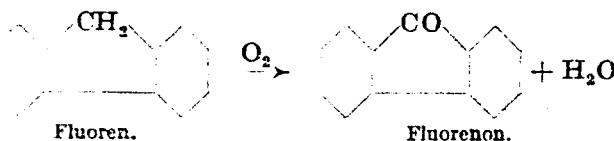
2. p-Benzochinon.

Besonders selektiv wirkende Kontakte, die vorzugsweise den vorgegebenen Kohlenwasserstoff nur bis zum Chinon oxydieren, konnten bis jetzt noch nicht entwickelt werden. Stets erhält man mehr oder weniger große Mengen an zugehöriger Dicarbonsäure, wie beispielsweise bei der Oxydation von Benzol, Maleinsäure neben Chinon erhalten wird.

Ein Verfahren der *I.G. Farbenindustrie AG.*² zur Chinondarstellung beruht auf der Verwendung von Kupfer- und Uranmolybdat, wobei ein Gemisch von Benzol und Luft bei einer Temperatur von 400—500° über den Kontakt geleitet wird.

3. Fluorenon.

Die *Selden Co.*³ oxydiert Fluoren zu Fluorenon; als Kontakte, die sich für die Oxydation als geeignet erwiesen haben, gibt die Anmelderin an, basenaustauschende Stoffe, die siliciumhaltig oder siliciumfrei sein können und mit katalytisch wirkenden Stoffen wie den Oxyden der Elemente der 5. Gruppe des periodischen Systems kombiniert sind.



4. 1,4-Naphthochinon.

Größere Bedeutung kommt dem Naphthochinon zu, das sich in geringer Menge bei der katalytischen Oxydation des Naphthalins als unerwünschtes Nebenprodukt bilden kann und die anfallende Phthalsäure gelb bis braun färbt, wodurch deren Weiterverwendung als Kunstharzkomponente (Glyptalharze auf der Basis Phthalsäure-Glycerin) erschwert ist.

¹ DRP. 203848, Chem. Zbl. 1908 II, 1750.

² DRP. 446912, Chem. Zbl. 1927 II, 1306.

³ E. P. 315854, Chem. Zbl. 1929 II, 3184.

M. DENNSTEDT und F. HASSLER¹ haben α -Naphthochinon durch Oxydation von Naphthalin in der Gasphase hergestellt; als Katalysatoren benutzten sie mehrere stark eisenhaltige und vorerhitzte Kohlen. Neben dem Chinon bildet sich Phthalsäureanhydrid.

Die *Selden Co.*² erhält angeblich je nach der Zusammensetzung der Katalysatoren und je nach der Reaktionstemperatur vorwiegend Chinon oder Phthalsäureanhydrid; als Kontakte gibt die Anmelderin Zeolithe an, in welchen Vanadipentoxyd in nicht austauschbarer Form enthalten ist. An Stelle dieser eisenhaltigen Katalysatoren könnte auch solche verwendet werden, die neben Vanadin noch die Oxyde des Wolframs, Molybdäns, Tantals, gegebenenfalls z. B. Kupfer und Wismutoxyd enthalten³.

5. Acenaphthenchinon.

In ganz analoger Weise wie α -Naphthochinon stellt die *Selden Co.*⁴ aus Acenaphthylen Acenaphthenchinon her; als Katalysatoren dienen die beim Naphthochinon Erwähnten. Es hat sich als zweckmäßig gezeigt, die Oxydation des Acenaphthens vorerst bis zum Acenaphthylen vorzutreiben und das erhaltene Acenaphthylen dann zum Acenaphthenchinon zu oxydieren.

6. Anthrachinon

Erwähnt schon M. DENNSTEDT und F. HASSLER⁵ aus einer Mischung von Anthracendampf und Luft dar, indem sie diese bei erhöhter Temperatur über eine bei 300° vorgeröstete Kohle leiteten.

Die *BASF*⁶ gibt als brauchbare Katalysatoren solche an, die neben einem Metalloxyd Borsäure enthalten; Arbeitstemperatur 400—430°.

E. B. MAXTED⁷ leitet Anthracendampf mit Luft gemischt bei 300—450° über einen Wismutvanadatkatalysator.

Eine weitere technische Neuerung ließ sich die *Selden Co.*⁸ schützen, indem sie bei der Anthrachinonherstellung aus Anthracen und Luft die Einhaltung der optimalen Arbeitstemperatur unter Verwendung einer besonderen Kühlflüssigkeit sicherte. Die Kühlflüssigkeit mit einem Siedepunkt von 492° bestand aus einer Cadmium-Quecksilber-Legierung im Verhältnis 60 : 40%.

In einem weiteren Patent schlägt die *Selden Co.*⁹ für die Anthrachinonherstellung als Katalysatoren Zeolithe mit mehreren Komponenten vor; von natürlichen Zeolithen werden Nephelit, Leucit und Feldspat als geeignet bezeichnet.

Durch das Überhandnehmen der Anthrachinondarstellung aus Phthalsäureanhydrid und Benzol nach FRIEDEL-CRAFFTS dürften jedoch die katalytischen Anthrachinonherstellungsverfahren, namentlich in USA., etwas an Bedeutung verloren haben.

7. Phenanthrenchinon.

Die *Selden Co.*¹⁰ oxydiert Phenanthrendampf mit mehr als der theoretisch notwendigen Menge Luft bei 400° und unter Verwendung von Vanadipentoxyd

¹ DRP. 203848, Chem. Zbl. 1908 II, 1750.

² Amer. P. 1692126, Chem. Zbl. 1929 I, 697.

³ E. P. 296071, Chem. Zbl. 1929 I, 1723.

⁴ Amer. P. 1694122, Chem. Zbl. 1929 I, 2354.

⁵ DRP. 203848, Chem. Zbl. 1908 II, 1750.

⁶ DRP. 397212, Chem. Zbl. 1924 II, 1023.

⁷ E. P. 228771, Chem. Zbl. 1927 I, 809.

⁸ F. P. 620253, Chem. Zbl. 1927 II, 2108.

⁹ Amer. P. 1694122, Chem. Zbl. 1929 I, 2354.

¹⁰ Schw. P. P. 88190, 90866. — H. BRÜCKNER: Katalytische Reaktionen, S. 116.

als Katalysator. In einem weiteren Patent¹ beschreibt dieselbe Firma die Gewinnung von Phenanthrenchinon unter Benutzung von basenaustauschenden und katalytisch wirksame Stoffe enthaltenden Katalysatoren.

*Selden Research & Engng. Co.*² bearbeiten in einem besonderen Verfahren die Frage der Abführung der beträchtlichen Reaktionswärmen.

Einem weiteren Vordringen mit Hilfe katalytischer Oxydationen in den Bereich höher kondensierter Systeme sind Grenzen gesetzt infolge der Schwierigkeiten, die durch die stark ansteigenden Siede- und Sublimationspunkte entstehen.

V. Gewinnung von Carbonsäuren.

1. Aliphatische Säuren.

Für die katalytische Oxydation in der Gasphase von Kohlenstoffverbindungen zu Carbonsäuren kommen sowohl Alkohole wie Aldehyde als auch Kohlenwasserstoffe selbst in Frage. Es kann gleich vorweggenommen werden, daß die größte Bedeutung jene Verfahren erlangt haben, die sich auf die Verwendung von Kohlenwasserstoffen aufbauen. Bemerkenswert ist weiter, daß die Reinheit der gewonnenen Säuren namentlich in der aromatischen Reihe eine sehr hohe ist. Bei der großen Mehrzahl der Verfahren werden als Katalysatoren Oxyde des Vanadins allein oder in Mischung mit anderen Oxyden von Elementen der 5. oder 6. Gruppe des periodischen Systems wie Molybdän- oder Wolframoxyd oder Metallsalze der Vanadinsäuren verwendet. Auch der Einsatz von vanadin- oder molybdänhaltigen Zeolithen soll sich bewährt haben.

a) Ameisensäure.

Als Nebenprodukt entsteht Ameisensäure nach den Angaben der *Ellis Foster Co.*³ bei der katalytischen Oxydation von Petroleum bei 500° und in Gegenwart von Vanadinpentoxyd als Katalysator.

b) Essigsäure

haben M. DENNSTEDT und F. HASSLER⁴ durch Oxydation von Äthylalkohol in Mischung mit Luft und bei Gegenwart von Kohle als Katalysator gewonnen.

Gemäß einem Patent von E. B. MAXTED⁵ wird Äthylalkohol gemeinsam mit sauerstoffhaltigen Gasen bei 280—300° über Wismutvanadat geleitet. An Stelle von Wismutvanadat kann auch Zinn-, Blei- oder Kobaltvanadat verwendet werden.

A. WOHL⁶ oxydierte Acetylen in der Gasphase in einem Arbeitsgang zu Essigsäure; die gleichzeitige Hydratisierung des Acetylen zu Acetaldehyd wird durch Zugabe von Wasserdampf zum Acetylen-Luft-Gemisch erreicht. Als Reaktions temperatur wird ein Intervall von 300—400° angegeben und als brauchbare Katalysatoren werden Metallsalze der Vanadin-Molybdän- und Chromsäure genannt.

c) Chloressigsäure.

Die *Selden Co.*⁷ gewinnt bei der katalytischen Oxydation in der Gasphase unter Verwendung von Zeolithen, die aus mehreren Komponenten bestehen

¹ E. P. 315854, Chem. Zbl. 1929 II, 3184.

² Amer. P. 1850797, Chem. Zbl. 1932 II, 2368.

³ Amer. P. 1697263, Chem. Zbl. 1929 I, 2379.

⁴ DRP. 203848, Chem. Zbl. 1908 II, 1750.

⁵ E. P. 238033, Chem. Zbl. 1928 I, 1712.

⁶ E. P. 154579. — H. BRÜCKNER: Katalytische Reaktionen, S. 75. Verlag Th. Stein kopff 1930. ⁷ E. P. 296071, Chem. Zbl. 1929 I, 1723.

und Vanadinoxide in austauschbarer oder nichtaustauschbarer Form enthalten, aus Äthylengchlorhydrin Chloressigsäure. Die Zuschlagsgrundlage besteht aus Aluminiumoxyd und Kieselsäure.

d) Propionsäure

erhalten die *Ellis Foster Co.*¹ neben anderen Produkten bei der Oxydation von Petroleumcrackgasen unter Benutzung eines Vanadinpentoxylkatalysestes und im Temperaturbereich von 450—540°.

e) Oxalsäure.

Die *Dr. A. Wacker Gesellschaft für elektrochemische Industrie*² hat ein Verfahren entwickelt, das gestattet, aus Acetylen Oxalsäure zu gewinnen. Nach diesem Verfahren wird im Gegenstrom ein Acetylen-Luft-Gemisch, dem etwas Stickoxyd zugesetzt ist, mit 70—75 proz. Schwefelsäure mit 1% Quecksilbersulfatgehalt berieselt. Auf diese Weise soll Oxalsäure in einer Ausbeute von 82—85% entstehen. Größere praktische Bedeutung dürfte aber dieses Verfahren nicht besitzen, da Acetylen ein wertvoller Ausgangsstoff geworden ist und für die Oxalsäuregewinnung andere Quellen zur Verfügung stehen.

f) Fumarsäure³

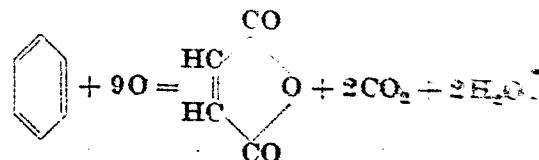
wurde ebenfalls als Nebenprodukt bei der katalytischen Oxydation von Benzol, Toluol, Phenol, Furfurol zu Maleinsäure beobachtet.

g) Maleinsäure

hat große technische Bedeutung; durch Reduktion wird sie in Bernsteinsäure und durch Anlagerung von Wasser in Äpfelsäure umgewandelt. Abspaltung von 1 Mol Kohlendioxyd führt zu Acrylsäure. Ihre Bedeutung für Diensynthesen und z. B. in Form des Glycerinesters für die Gewinnung von Kunstharzen ist bekannt.

Sie wird nach einer Reihe neuerer Verfahren durch katalytische Oxydation von Benzol, Toluol, Phenol oder Furfurol u. a. gewonnen. Daneben hat sich aber die technische Darstellung aus Crotonsäure durch Oxydation letzterer durchaus behauptet, da Benzol als Ausgangsmaterial für ihre Darstellung nicht überall verfügbar ist.

Die katalytische Oxydation des Benzols zu Maleinsäure in der Gasphase ist zunächst äußerlich dadurch gekennzeichnet, daß die Aufspaltung des Benzolringes in der Regel erst bei höheren Temperaturen möglich ist, als z. B. etwa die Aufspaltung der einen Ringhälfte im Naphtalin zu Phthalsäure. Schematisch läßt sich der Verlauf der Oxydation des Benzols zu Maleinsäure durch die folgende Formelreihe veranschaulichen:



N. A. MILAS und W. L. WALSH⁴ untersuchten Cyclohexan, Cyclohexen, Cyclohexanen, Cyclohexanol, Cyclopentan, Cyclopentanen, Cyclopentadien und

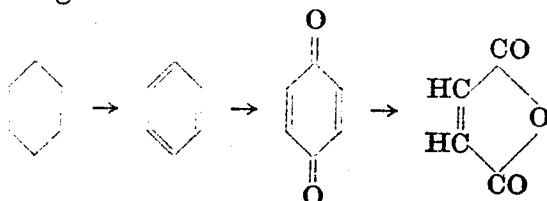
¹ Amer. P. 1967267, Chem. Zbl. 1929 I, 2379.

² H. BRÜCKNER: Katalytische Reaktionen, S. 74. Verlag Th. Steinkopff 1930.

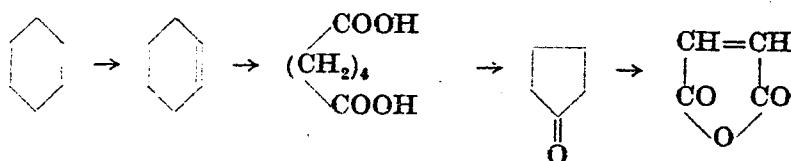
³ E. P. 295270, Chem. Zbl. 1929 II, 1587.

⁴ J. Amer. chem. Soc. 61, 633 (1939); Chem. Zbl. 1939 L 4453.

Adipinsäure auf ihre Eignung, durch katalytische Oxydation in der Gasphase Maleinsäure zu liefern. Als Katalysator benutzten sie Vanadinpentoxyd und hielten sich im Temperaturbereich von 350—410°. Da sowohl Cyclohexan wie Cyclohexen bei der Oxydation als Zwischenprodukt Benzol und Benzochinon geben, Benzol aber unter den Versuchsbedingungen auch zu Maleinsäure oxydiert wird, schließen die Autoren, daß die Oxydation von Cyclohexan zu Maleinsäure-anhydrid folgenden Weg nimmt:



Nachdem aber auch die Adipinsäure unter den gewählten Versuchsbedingungen Maleinsäure gibt, stellen die Verfasser auch noch das folgende Schema, das die Oxydation des Cyclohexans veranschaulicht, zur Diskussion:



zumal durch dieses Schema das gleichzeitige Auftreten von Formaldehyd besser erklärt werden soll.

G. I. KIPRIANOW und F. T. SCHOSSTAK¹ studierten den Einfluß, den Zusammensetzung des Katalysators, Berührungsduer und Konzentration des Reaktionsgemisches Benzol-Luft ausüben. Als brauchbarsten Katalysator fanden sie ein Gemisch von 70% Vanadinpentoxyd und 25% Molybdäntricxyd mit einem Zusatz von 5% Ceroxyd und als optimale Reaktionstemperatur 450°; bei einem Dampf-Luft-Gemisch im Verhältnis 1:50 erzielten die Verfasser bei einmaligem Überleiten eine Ausbeute von 57%, bei zweimaligem Überleiten bis zu 84,5% Maleinsäureanhydrid.

Eingehende Untersuchungen der Benzoloxydation wurden seinerzeit von der *Barrett Co.*, USA.², angestellt. Diesem Verfahren entsprechend wird ein Benzol-Luft-Gemisch bei 400—450° über Vanadinpentoxyd als Katalysator geleitet; die im Rohbenzol enthaltenen Schwefelverbindungen entfernt die *Barrett Co.* in der Weise, daß das Benzoldampf-Luft-Gemisch zunächst über einen Vorkontakt bei 280—320° geleitet wird, wobei nur die Schwefelverbindungen wie Thiophen oxydiert werden, Benzol selbst aber unangegriffen bleibt. Als Katalysator benutzen sie hierfür Thoriumoxyd.

Nach einem Verfahren der *Monsanto Chemical Works*³ wird für die Benzoloxydation ein spezieller Vanadinkontakt verwendet, der in der folgenden Weise hergestellt wird. Man reduziert eine heiße Lösung von Kaliumvanadat (64 g in 1 l Wasser) mit Schwefeldioxyd, macht alkalisch und setzt eine Lösung von 1500 g Kaliwasserglas von 30° Bé und 40 g Kaliumborat in 8 l Wasser zu. Nach dem Erwärmen wird das Gemisch mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert und so der Niederschlag eines Borvanadiumsilicates vom Zeolithtypus erhalten,

¹ Chem. Zbl. 1938 II, 3675.

² DRP. 365894. — H. BRÜCKNER: Katalytische Reaktionen, S. 102. Verlag Th. Steinkopff 1930.

³ E. P. 266007; F. P. 635717. — H. BRÜCKNER: Katalytische Reaktionen, S. 103. Verlag Th. Steinkopff 1930. — Chem. Zbl. 1928 I, 2740.

der nach dem Trocknen mit Wasserstoffsuperoxyd behandelt wird, um das Vanadium zur fünfwertigen Stufe zu oxydieren.

Die *I.G. Farbenindustrie AG.*¹ ließ sich ein Verfahren schützen, nach welchem eine Mischung von Kupfer- und Uranmolybdat als Katalysator verwendet wird.

E. B. MAXTED² hat vorgeschlagen, ein Benzoldampf-Luft-Gemisch bei 290° mit Hilfe von Zinnvanadat zu Maleinsäure zu oxydieren. Der von MAXTED angegebene Katalysator ist wohl der einzige, mit dessen Hilfe es möglich sein soll, bei so tiefen Temperaturen wie 290° die Oxydation von Benzol durchzuführen.

Die *Selden Co.*³ hat dann für die Maleinsäuregewinnung noch Toluol und Furfurol neben Benzol herangezogen, wobei besondere Katalysatoren benutzt wurden. Poröse Massen, wie Koks, Tuff oder Kieselgur, wurden mit einer Lösung von Aluminiumsulfat und anschließend daran mit Natriumhydroxyd behandelt, so daß sich auf den Massen Natriumaluminat fixiert findet (Na_3AlO_3). Das in austauschbarer Form vorhandene Alkali wird nunmehr durch Silber oder Vanadin ersetzt. Mit diesem Kontakt ließ sich eine Mischung der zur Oxydation gelangenden Substanz mit Luft (1:35) bei Temperaturen zwischen 380—420° mit Vorteil zu Maleinsäure oxydieren.

Im weiteren Ausbau dieser Verfahren hat sich die *Selden Co.*⁴ die Verwendung von Benzol-Methylalkohol- oder Furfurol-Methylalkohol-Luft-Mischungen schützen lassen, wobei z. B. 5 Teile Benzol oder Furfurol mit 5 Teilen Methylalkohol in Mischung mit 50 Teilen Luft bei Temperaturen zwischen 300—400° oxydiert werden und Maleinsäure neben Formaldehyd gleichzeitig erhalten wird. Als Katalysator wird in Aluminiumkörner (Durchmesser 2—3 mm) eingebettetes Vanadinpentoxyd angegeben.

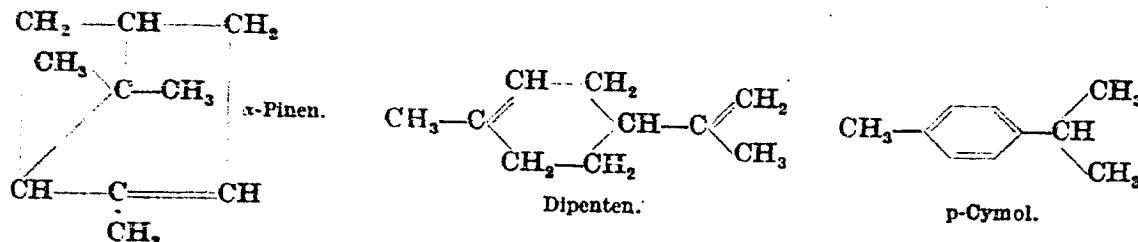
Schließlich hat die *Selden Co.*⁵ ein Verfahren zum Patent angemeldet, worin als Katalysatoren ein nicht basenaustauschendes Silicat mit einem Gehalt an katalytisch wirksamen Stoffen wie Oxyden des Eisens, Kobalts, Nickels, Kupfers u. a. zur Verwendung gelangt, mit dessen Hilfe Benzol, Phenol oder Furfurol zu Maleinsäure oxydiert werden kann.

Das *Consortium für elektrochemische Industrie*⁶ hat insofern eine neue Variante bekanntgegeben, als z. B. die Benzol-Luft-Mischungen gegen eine erhitzte Prallfläche strömen, wobei dem Reaktionsgemisch gegebenenfalls gasförmige Katalysatoren beigemischt sein können und die Prallfläche überdies ganz oder zum Teil aus katalytisch wirksamem Material bestehen kann.

Die *Ellis Foster Co.*, USA.⁷, hat die für die Maleinsäuredarstellung nutzbare Rohstoffbasis erweitert; nach diesem Verfahren wird Maleinsäure gewonnen durch Oxydation der beim Cracken von Petroleum erhältlichen Crackgase und Leiten derselben in Mischung mit Luft bei Temperaturen von 450—538° über Kontakte, die Oxyde des Kupfers, des Cers oder Eisenvanadat enthalten. Neben einer Reihe anderer Produkte entsteht auch Maleinsäure.

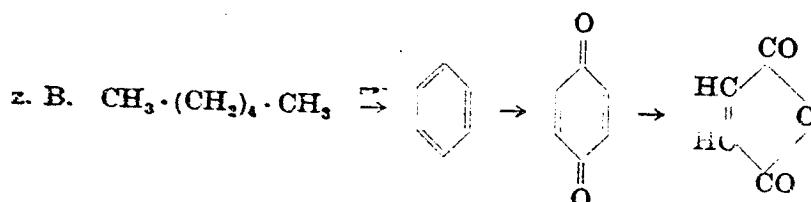
Hierher gehören auch die Versuche von C. K. CLARK⁸ und J. E. HAWKENS aus jüngster Zeit, Maleinsäure aus α -Pinen, Dipenten und p-Cymol durch katalytische Oxydation zu gewinnen.

- ¹ DRP. 446912, Chem. Zbl. 1927 II, 1306.
- ² E. P. 228771, Chem. Zbl. 1927 I, 809.
- ³ E. P. 295270, Chem. Zbl. 1929 II, 1587.
- ⁴ F. P. 689610, Chem. Zbl. 1931 I, 1822.
- ⁵ Amer. P. 1811363, Chem. Zbl. 1932 II, 750.
- ⁶ DRP. 518391, Chem. Zbl. 1931 I, 2534.
- ⁷ Amer. P. 1697265, Chem. Zbl. 1929 I, 2379.
- ⁸ Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 33, 1177 (1941); Chem. Zbl. 1942 I, 3099.



Als optimale Arbeitstemperatur wird 425° angegeben unter Verwendung von Vanadinpentoxyd und Bimsstein als Katalysator. Bei einem Rohrquerschnitt von 1,3 cm, einer Katalysatorschichtlänge von 12,5 cm, einer Strömungsgeschwindigkeit von 650 l je Stunde und einem Mischungsverhältnis 1:100 molar werden maximal 29% Maleinsäure bei einer Gesamtoxydationsausbeut von 55—60% erzielt. Daneben bilden sich reichliche Mengen Formaldehyd. Es hat den Anschein, daß bei der katalytischen Oxydation so vielgestaltiger Ringsysteme wie Benzol, Toluol, Phenol, Furfurol, Cyclohexan, Cyclopentan, Cyclohexanon u. a. m. zu Maleinsäure, diese gewissermaßen den ersten „Haltepunkt“ im oxydativen Verlauf verkörpert. Wir begegnen ganz ähnlichen Verhältnissen bei der Gewinnung der Phthalsäure.

Zum Unterschied des vorgenannten Verfahrens hat RINTA SHIMOSE¹ einheitliche aliphatische Ausgangsstoffe verwendet. So konnte er bei $460-520^{\circ}$ unter Benutzung von molybdän- und vanadinhaltigen Katalysatoren n-Hexan, n-Heptan, n-Octan u. a. in der Hauptsache zu Maleinsäure oxydieren. Dieses Ergebnis spricht zweifellos dafür, daß primär eine Cyclisierung und Aromatisierung des Paraffins erfolgt etwa der Art:



In einem etwas ungewöhnlichen Arbeitsvorgang gewinnt C. P. BARNES² aus Benzol Maleinsäure. Unter Benutzung von Molybdäntrioxyd als Katalysator wird Benzoldampf im wesentlichen in sauerstofffreier Atmosphäre bei höherer Temperatur über diesen geleitet; nachdem der disponible Sauerstoff des Kontaktes aufgezehrt ist, wird dieser bei erhöhter Temperatur mit Luft wieder regeneriert.

Weitere Verfahren stammen von der *Hercules Powder Co.*, USA.³, die ihre V_2O_5 -Kontakte für die Benzoloxydation durch Tränken von Bimsstein oder Silicagel mit Estern der meta-Vanadinsäure (Äthyl-, Isopropyl- oder Butylvanadate) und anschließender Hydrolyse am Träger herstellt; ferner von der *Standard Oil Development Co.*, USA.⁴, ein Verfahren, das Butadien, Butylen, Penten-2, Hexen, Cyclohexen oder Benzol bzw. Mischungen dieser Stoffe oder auch Verbindungen, die in diese Stoffe überführbar sind, in der Gasphase in Gegenwart von Katalysatoren beispielsweise der Zusammensetzung Wismut-Molybdän-Eisen oder Vanadin-Molybdän-Eisen im Temperaturbereich zwischen 200 und 400° zu Maleinsäure zu oxydieren gestattet. Gegebenenfalls wird der Oxydationsluft Wasserdampf in einer Menge von 10—20% zugemischt. Das

¹ Sci. Pap. Inst. physie. chem. Res. 15, 251 (1931); Chem. Zbl. 1931 II, 1400.

² Amer. P. 1836325, Chem. Zbl. 1932 II, 1689.

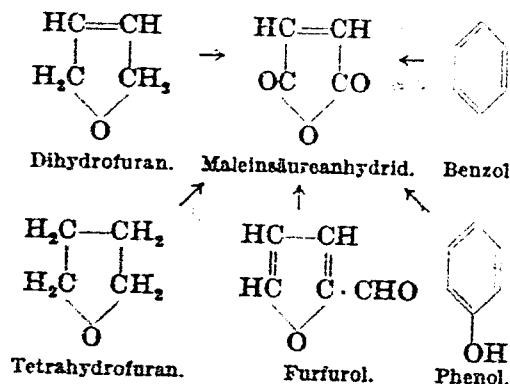
³ Amer. P. 2214930, Chem. Zbl. 1941 I, 1853; Amer. P. 2215070, ebenda 1941 I, 2035.

⁴ F. P. 857643, Chem. Zbl. 1941 I, 2034.

Verfahren gibt z. B. aus Butadien bei 350° Maleinsäure in einer Ausbeute von 40,6%.

Der Vollständigkeit halber sei noch das Patent der *General-Aniline- & Film Co.*, USA.¹, erwähnt; nach den Angaben dieses Patentes werden unter Benutzung von Oxyden der Elemente der 5. und 6. Gruppe des periodischen Systems, bei Temperaturen zwischen 250 und 650° in Gegenwart von sauerstoffhaltigen Gasen und Kohlendioxyd oder Wasserdampf, aus 100 Teilen Tetrahydrofuran 80—90 Teile Maleinsäure und aus 100 Teilen Dihydrofuran 120—130 Teile Maleinsäure erhalten. Das Verfahren von W. G. PARKS² und R. W. YULA wurde schon bei der Beschreibung der Benzaldehyddarstellungen erwähnt. Unter den dort angegebenen Bedingungen wurde Maleinsäure in einer Menge von 21% des verbrauchten Toluols gewonnen.

Überblickt man die bisher aufgezählten Verfahren der Maleinsäuredarstellung im Hinblick auf das Ausgangsmaterial und der erzielten Ausbeute, so gewinnt man den Eindruck, daß als am besten präformiertes Molekül für die oxydative Umformung zu Maleinsäure das Dihydrofuran erscheint. Das ist auch einleuchtend; dieses Ringsystem besitzt bereits das Kohlenstoffskellet des Maleinsäureanhydrids und hat darüber hinaus eine C—C-Doppelbindung im Molekül, ein Umstand, der erfahrungsgemäß den Verlauf der katalytischen Oxydation im günstigen Sinne beeinflußt. Es bleibt ungewiß, ob bei der katalytischen Oxydation dieser Ringsysteme die Maleinsäureanhydridbildung primär erfolgt oder sekundär, durch Wasserabspaltung aus freier Maleinsäure. Es ist aber anzunehmen, daß das anfallende Maleinsäureanhydrid primär zustande gekommen ist, zumal es ja gegenüber der freien Maleinsäure mengenmäßig überwiegt.



h) Mesoweinsäure.

Sowohl die *Selden Co.*³ als auch die *Selden Research & Engineering Co.*⁴ erwähnen das Auftreten von Mesoweinsäure im Reaktionsgemisch, wie es bei der katalytischen Oxydation von Benzol, Toluol, Phenol oder Furfurol zu Maleinsäure anfällt.

i) Citronensäure.

Ellis Foster Co., USA.⁵: Unter Verwendung von feinverteiltem Kupfer-Chrom-Oxyd oder Eisenvanadat als Katalysator wird aus den beim Cracken von Petroleum entstehenden Spaltgasen bei Temperaturen zwischen 450—538° neben anderen Produkten auch Citronensäure gebildet.

¹ Amer. P. 2215095, Chem. Zbl. 1941 I, 2035.

² Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 33, 891—897 (1941); Chem. Zbl. 1942 I, 928—929.

³ E. P. 295270, Chem. Zbl. 1929 II, 1587.

⁴ Amer. P. 1850797, Chem. Zbl. 1932 II, 2368.

⁵ Amer. P. 1697267, Chem. Zbl. 1929 I, 2379.

2. Aromatische Säuren.

a) Benzoësäure.

Im allgemeinen können die Verfahren, die bei der Herstellung des Benzaldehyds besprochen wurden, auch zur Gewinnung der Benzoësäure dienen. Wie schon bei der Besprechung des Benzaldehyds hervorgehoben wurde, hängt es vor allen Dingen von der Art des Kontaktes und der Arbeitstemperatur ab, ob Benzoësäure oder Benzaldehyd als Hauptprodukt anfällt. St. J. GREEN¹ hat gezeigt, daß bei Einhaltung niederer Temperaturen und Vanadinpentoxyd auf Asbest als Katalysator vorzugsweise Benzoësäure erhalten wird.

In geringfügigen Anteilen entsteht Benzoësäure stets bei der katalytischen Oxydation von Naphthalin zu Phthalsäureanhydrid, offenbar durch Decarboxylierung primär gebildeter Phthalsäure.

Eine ausführliche Vorschrift der Toluoloxydation zu Benzoësäure hat E. B. MAXTED² gegeben. Der zur Mitnahme von Toluoldampf bestimmte Luftstrom streicht über entsprechend erwärmtes Toluol und belädt sich hierbei mit Toluoldampf. Vor dem Eintritt in den Reaktionsraum wird zusätzliche Verbrennungsluft (Sekundär Luft) beigemischt und die Mischung über Zinnvanadat, das auf 290° erhitzt war, geleitet; hierbei erhält man optimal 50—57% reine Benzoësäure. Bei zu hoher Durchgangsgeschwindigkeit bleibt ein Teil des Toluols unverändert, bei zu niedriger geht ein großer Teil der Benzoësäure durch Weiteroxydation zu Kohlendioxyd und Wasser verloren. Benzoësäure entsteht als Hauptprodukt bei der Oxydation von Toluol nach den Angaben von W. G. PARKS³ und R. W. YULA in einer Menge von 34% auf verbrauchtes Toluol bezogen.

b) o-Chlorbenzoësäure

erhielt E. B. MAXTED⁴ bei der katalytischen Oxydation von o-Chlortoluol in einer Ausbeute von 13,8%. Als Katalysator verwendet MAXTED granuliertes Zinnvanadat bei einer Arbeitstemperatur von 290°.

c) o-Brombenzoësäure

gewann E. B. MAXTED⁴ bei der katalytischen Oxydation von o-Bromtoluol unter Benützung von granuliertem Zinnvanadat als Katalysator in einer Menge von 24,3%; ein Teil des kerngebundenen Broms wird als Bromwasserstoff abgespalten.

d) p-Nitrobenzoësäure.

p-Nitrotoluol, das auf 93° vorerhitzt ist, wird je Stunde von 10 l Luft durchstrichen; bei einer Katalysatortemperatur (granuliertes Zinnvanadat) von 270 bis 300° erhält man 14—16% an p-Nitrobenzoësäure, deren Menge durch Titration bestimmt wurde, da bei dem Prozeß keine Stickoxyde entstehen. p-Nitrobenzaldehyd entsteht nur in untergeordneten Mengen (E. B. MAXTED⁴).

Das p-Nitrotoluol verhält sich somit bei der katalytischen Oxydation in der Gasphase analog dem β -Nitronaphthalin, das hierbei neben Phthalsäureanhydrid auch das zugehörige Nitrophthalsäureanhydrid gibt, zum Unterschied von α -Nitronaphthalin, das in guter Ausbeute Phthalimid, aber keine Nitrophthalsäure liefert (Anm. des Verfassers).

¹ Siehe Anm. 2, S. 561.

² J. Soc. chem. Ind. 47, T 101; Chem. Zbl. 1928 I, 3029. Nach diesem Verfahren kann Benzoësäure auch durch Oxydation von Benzylalkohol gewonnen werden.

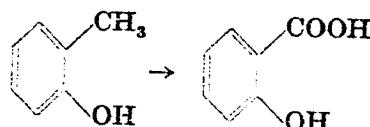
³ Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 33, 891—897 (1941); Chem. Zbl. 1942 I, 928—929.

⁴ J. chem. Soc. [London] 1928, 1439; Chem. Zbl. 1928 II, 647.

e) Salicylsäure.

Die *Selden Co.*, USA.¹, beschreibt die Herstellung von Salicylsäure durch katalytische Oxydation von Kresolen, wobei neben der Säure auch Salicylaldehyd anfällt. Als Katalysatoren werden Salze der Erdalkalimetalle, wie Sulfate, Phosphate, Chlorate, Wismutate, Borate usw., benutzt.

In einem weiteren umfangreichen Patent, ebenfalls von der *Selden Co.*, USA.², wird die Gewinnung der Salicylsäure aus Kresolen in Gegenwart geeigneter Zeolithe als Kontakte beschrieben.



f) Diphensäure

erhält man nach den Angaben der *Selden Co.*, USA.², bei der katalytischen Oxydation des Phenanthrens; als Katalysatoren werden basenaustauschende Stoffe verwendet, die mit verdünnten Säuren vorbehandelt waren, um die austauschbaren Stoffe ganz oder teilweise zu entfernen; die auf diese Weise erhaltenen Produkte werden mit katalytisch wirksamen Verbindungen versetzt.

g) Phthalsäure.

Von den katalytischen Oxydationen in der Gasphase hat die des Naphthalins wohl die eingehendste Bearbeitung erfahren, und zwar sowohl in technischer als auch in wissenschaftlicher Hinsicht. Auf die Möglichkeit, Naphthalin in der Gasphase katalytisch zu oxydieren, hat zuerst J. WALTER³ hingewiesen. Phthalsäureanhydrid wurde auf diesem Wege erstmalig von M. DENNSTEDT und F. HASSLER⁴ erhalten, indem sie bei Temperaturen um 300° Naphthalindampf mit Luft gemischt über eisenhaltige Kohle leiteten.

A. WOHL⁵ hatte gemäß dem Vorschlage von J. WALTER als Katalysator Vanadinpentoxyd auf Bimsstein benutzt und für damalige Verhältnisse befriedigende Ausbeuten an Phthalsäureanhydrid erhalten. Bis auf den heutigen Tag sind die verschiedensten Katalysatortypen erprobt worden, aber erst in jüngster Zeit ist es gelungen, das Verfahren wirtschaftlich befriedigend zu gestalten.

Die *Selden Co.*, USA.⁶, hat in einer Reihe von Verfahren zahlreiche Abänderungsvorschläge der ursprünglichen Arbeitsweise gemacht; das vorerst in Anwendung gekommene Vanadinpentoxyd wurde durch Kontakte mehr oder weniger verwickelter Herstellungsweise verdrängt. Danach soll Phthalsäureanhydrid in nahezu theoretischer Ausbeute gebildet werden, wenn man ein Gemisch Naphthalindampf:Luft = 1:15 bei 380—450° unter Benutzung eines in der folgenden Weise hergestellten Katalysators oxydiert.

1. 42 Teile Kaliumsilicatlösung (K₂SiO₃) von 33° Bé werden in 200 ccm Wasser gelöst und darin 70 Teile Cellit (Sec. Acetylcellulose) verrührt;
2. 18,2 Teile Vanadinpentoxyd werden in konzentrierter Kalilauge gelöst und zu einer 10proz. Kaliumvanadatlösung verdünnt;
3. 3 Teile Aluminiumoxyd werden in $\frac{1}{5}$ n Kalilauge gelöst; die Lösungen 1, 2 und 3 werden nun vereinigt und auf 60—70° erwärmt. Dann wird so viel 10proz.

¹ E. P. 291419, Chem. Zbl. 1929 I, 574.

² E. P. 315854, Chem. Zbl. 1929 II, 3184.

³ J. prakt. Chem. 51, 107—111 (1895).

⁴ DRP. 203848, Chem. Zbl. 1908 II, 1750.

⁵ E. P. 156244, Chem. Zbl. 1921 II, 1065.

⁶ Schw. P. 89552, Chem. Zbl. 1922 II, 311.

Schwefelsäure zugesetzt, bis die Masse dicklich geworden ist, aber noch schwach alkalisch bleibt. Nach dem Filtrieren wird der Rückstand unterhalb 100° getrocknet, zerkleinert und mit 20proz. Schwefelsäure behandelt. In dem schwefelsauren Zeolith sind Vanadin- und Aluminiumoxyd in nicht austauschbarer Form vorhanden.

Ein weiteres Verfahren der *Selden Co.*, USA.¹, besteht darin, daß als Katalysatoren Zeolithe mit mehreren Komponenten verwendet werden. In Abänderung der bisherigen Verfahren oxydiert die *Selden Co.*, USA.² bei einem Naphthalindampf-Luft-Mischungsverhältnis 1 : 20 bei $360-420^{\circ}$ und in Gegenwart eines Kupfervanadatkontaktes, der in der folgenden Weise herstellbar ist.

108 g Ammoniumvanadat werden unter Zusatz von 5—10 ccm Ammoniak in 1600 ccm destilliertem Wasser gelöst. Zur heißen Lösung fügt man eine heiße Lösung von 14 g Kupfernitrat in etwa 100 ccm Wasser, ebenfalls unter Zugabe von wässrigem Ammoniak. Das Aufbringen auf Carborundum als Träger geschieht durch Besprühen in der Hitze. Mit Hilfe dieses Katalysators soll eine Ausbeute von 80% an Phthalsäureanhydrid erzielt werden.

Schließlich hat sich die *Selden Co.*, USA.³, noch die Verwendung von Katalysatoren, die aus Vanadinpentoxyd, Wasserglas und Zusätzen hergestellt waren und ferner die Verwendung von Wärmeaustauschflüssigkeiten wie eutektische Gemische aus Natriumnitrit und Natriumnitrat schützen lassen⁴.

Die *I.G. Farbenindustrie AG.*⁵ beschreibt in ihrem Patente die Verwendung eines Stufenkontaktes, wobei zufolge der Voroxydation durch einen milder wirkenden Katalysator in der nachfolgenden Oxydation zum Phthalsäureanhydrid sehr gute Ergebnisse erzielt werden sollen. Zum Beispiel wird ein Gemisch von Naphthalindampf und Luft bei 320° zunächst über Metallkörper geleitet, die mit o-Vanadinsäure (H_3VO_4) überzogen sind; anschließend wird bei $350-410^{\circ}$ über einen in stückiger Form gebrochenen Kontakt geleitet, der aus einer innigen Mischung von o-Vanadinsäure und Kieselgur besteht.

In einem Patent jüngerer Datums schlägt die *I.G. Farbenindustrie AG.*⁶ vor, an Stelle der obengenannten Katalysatoren Cermanganit zu verwenden.

E. B. MAXTED⁷ und B. E. COKE verwenden eine durch Umsetzung von Zinn-tetrachlorid mit Ammoniumvanadat in wässriger Lösung erhältliche Fällung von Zinnvanadat als Katalysator, der ein Naphthalindampf-Luft-Gemisch bei $260-310^{\circ}$ in guter Ausbeute zu Phthalsäureanhydrid oxydiert. Die Autoren bemerken noch besonders, daß Wismutvanadat Zinnvanadat keinesfalls zu ersetzen vermag.

(Bemerkenswert erscheinen die relativ niedrigen Reaktionstemperaturen, außerdem hat es den Anschein, daß die Autoren nicht Zinnvanadat schlecht hin, sondern basisches Zinnvanadat in Händen hatten, wenn man berücksichtigt, daß Zinntetrachlorid in wässriger Lösung zum Teil hydrolytisch gespalten ist. Anm. des Verf.)

Die *Barrett Co.*, USA.⁸, arbeiten z. B. bei 450° unter Benutzung eines Katalysators, der aus einem Gemisch der Oxyde des Vanadins und Molybdäns (65 : 35) besteht.

Die *Compagnie Nationale de Matières Colorantes et Manufactures de Produits Chimiques du Nord Réunies*⁹ hat sich Katalysatoren schützen lassen, die durch

¹ E. P. 296071, Chem. Zbl. 1929 I, 1723.

² Amer. P. 1930716, Chem. Zbl. 1934 I, 3521.

³ Amer. P. 1811363, Chem. Zbl. 1932 II, 750.

⁴ Amer. P. 1945812, Chem. Zbl. 1934 I, 3896.

⁵ DRP. 441163, Chem. Zbl. 1927 I, 2136.

⁶ Amer. P. 1977978, Chem. Zbl. 1935 I, 1769.

⁷ E. P. 228771, Chem. Zbl. 1927 I, 809.

⁸ Amer. P. 1489741, Chem. Zbl. 1928 I, 1713.

⁹ F. P. 646263, Chem. Zbl. 1929 I, 697.

Erhitzen von mit Vanadyloxalat getränkten Bimssteinstückchen erhältlich sind; auf diese Weise wird das Vanadinpentoxyd in sehr feiner Verteilung auf dem Bimsstein niedergeschlagen.

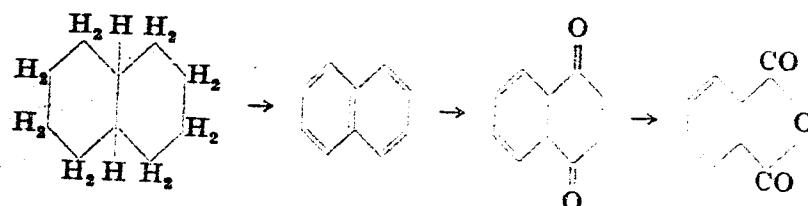
E. J. du Pont de Nemours & Co., USA.¹, tränkt inertes Trägermaterial, z. B. Tonerde oder Kieselerde, mit einer Lösung eines Vanadinsalzes, wie z. B. Vanadintrichlorid (VCl_3), das schließlich getrocknet und bis auf 425° erhitzt wird. Mit Hilfe dieses Kontaktes, der mindestens 15% Vanadinpentoxyd enthalten soll, läßt sich Naphthalin mit Vorteil zu Phthalsäureanhydrid abbauen.

Solvay Prozess Co., New York², oxydiert Naphthalin in der Dampfphase zu Phthalsäureanhydrid unter Drucken von etwa 2—5 at.

Nicht von Naphthalin gehen eine Reihe weiterer Verfahren aus; so z. B. gewinnen die *Ellis Foster Co.*, USA.³, aus naphthenhaltigem Petroleum in der Gasphase unter Zugabe von Verdünnungsmitteln, wie Wasserdampf, Stickstoff oder Kohlendioxid, bei Dunkelrotglut Phthalsäureanhydrid neben anderen Produkten.

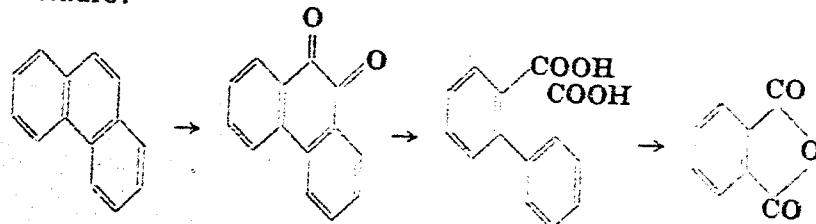
St. J. GREEN⁴ oxydiert unter Benutzung von Vanadinpentoxyd Tetralin in der Gasphase bei 370° , wobei er optimal 66,2% an Phthalsäureanhydrid erhält.

Nach RINTA SHIMOSE⁵ ist das Auftreten von Phthalsäureanhydrid bei der Oxydation polynaphthenhaltiger Mineralöle in der folgenden Weise zu interpretieren:



Phthalsäureanhydrid entsteht aber auch nach St. J. GREEN⁶ bei der katalytischen Oxydation von 1-Nitronaphthalin als Nebenprodukt; dieser Befund konnte von A. PONGRATZ⁷ und Mitarbeitern in jüngster Zeit bestätigt werden; darüber hinaus wurde festgestellt, daß fast alle substituierten Naphthalinderivate in wechselnder Menge Phthalsäure geben.

Phthalsäureanhydrid entsteht aber auch weiter durch katalytische Oxydation von Phenanthren in Gegenwart von Vanadinpentoxyd oder anderer geeigneter Kontakte bei etwa 370° , wie J. S. SALKIND und W. W. KESSAREW⁸ feststellen konnten. Die Oxydation nimmt offenbar den Weg über Phenanthrenchinon und α, α' -Diphensäure:



W. G. PARKS und C. E. ALLARD⁹ oxydieren Petroleumxylol, das vorwiegend aus m- und o-Xylol besteht. In Gegenwart von Vanadinpentoxyd auf „Alfrax“

¹ Amer. P. 2068542, Chem. Zbl. 1938 I, 390.

² Amer. P. 2219333, Chem. Zbl. 1941 I, 2035.

³ Amer. P. 1697262, Chem. Zbl. 1929 I, 2379.

⁴ J. Soc. chem. Ind. Trans. 51, 147; Chem. Zbl. 1932 II, 1171.

⁵ Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. 15, 251; Chem. Zbl. 1931 II, 1400.

⁶ J. Soc. chem. Ind. Trans. 51, 147; Chem. Zbl. 1932 II, 1171.

⁷ Angew. Chem. 54, 24 (1941). ⁸ Chem. Zbl. 1938 I, 3334.

⁸ Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 31, 1162; Chem. Zbl. 1940 I, 1650.

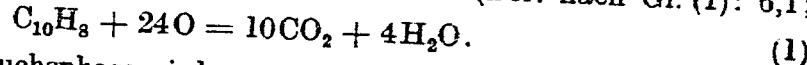
wird unter günstigsten Bedingungen bis 85 % des umgesetzten Xylools Phthalsäureanhydrid erhalten. Je nach dem Verhältnis des Dampf-Luft-Gemisches entsteht als Hauptprodukt Phthalsäureanhydrid oder Tolyaldehyd (Luft:Dampf = 20 : 1 bis 35 : 1; für Tolyaldehyd sind die Verhältnisse 1,5 : 1 bis 5 : 1). Zinnmetavanadat $[Sn(VO_3)_4]$, Vanadinpentoxyd und Uranmolybdat oder -vanadat können je nach den Bedingungen Phthalsäure oder Tolyaldehyd geben; Zirkondioxyd (ZrO_2), Molybdänoxyd (MoO_3) und Wolframoxyd (WO_3) geben auch bei Luftüberschuß nur Tolyaldehyd.

C. P. BYRNES¹ oxydiert auch Naphthalin zu Phthalsäureanhydrid in sauerstofffreier Atmosphäre unter Benutzung von Molybdäntrioxyd als Katalysator (siehe Anm. 2, S. 569, die Gewinnung von Maleinsäure nach diesem Verf.).

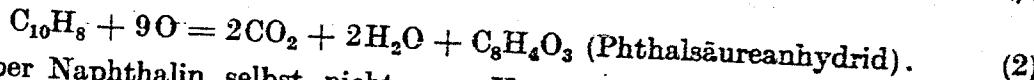
TOKISHIGE KUSAMA² bespricht in einer längeren Arbeit die Probleme der Naphthalinoxydation, insbesondere die Aussichten über die Möglichkeit, Zwischenprodukte der Oxydation zu fassen. Daß solche Zwischenprodukte (außer dem α -Naphthochinon, und dessen Zwischenproduktcharakter ist umstritten, Anm. des Verf.) bisher noch nicht substantiell sichergestellt werden konnten, führt der Autor einmal auf die große, bei der Naphthalinoxydation frei werdende Reaktionswärme zurück; zum andern glaubt der Autor das negative Ergebnis in dieser Hinsicht auf die „Entartung“ des Vanadinpentoxydes zurückführen zu müssen. Diese Entartung bestehe im Übergang des Vanadinpentoxydes in niedere Oxyde bis zum Vanadinsuboxyd (V_2O), welche basische Eigenschaften besäßen, sich aus diesem Grunde mehr oder weniger fest mit der gebildeten Phthalsäure verbänden und deren völlige Verbrennung verursachten. Durch Zufügen von Promotoren, wie z. B. der sauren Oxyde des Molybdäns, Wolframs, Cers, Chroms, Urans u. a. oder auch von Schwefeldioxyd, welches den Reaktionsgasen beigemischt wird, ließen sich diese niederen Oxyde unschädlich machen. Die Gegenwart großer Mengen Wasserdampf im Reaktionsgemisch verursache aber die Bildung von viel Benzoesäure.

Die Theorie der Naphthalinoxydation ist nun neuerdings von A. PONGRATZ und Mitarbeitern³ eingehend untersucht worden. Auf Grund der Versuchsergebnisse werden folgende Schlüsse gezogen.

1. Da unter Benutzung von Titanylvanadat als Katalysator in inerter Gasphase (Stickstoff, Temperaturen um 300°) reichlich Kohlendioxyd und Wasser entstehen, aber kein Phthalsäureanhydrid, wird gefolgt, daß in dieser Phase hauptsächlich die Reaktion des Totalabbaues zu Kohlendioxyd und Wasser stattfindet, zumal das durchschnittliche Verhältnis der beiden Gase mengenmäßig dem theoretisch ermittelten Werte nahekommt (Ber. nach Gl. (1): 6,1; gef. 5,3).



In der zweiten Versuchsphase wird nur unter Einleiten von Luftsauerstoff der Katalysator reoxydiert und hierbei, ohne neuerliche Naphthalindampfbeimischung Phthalsäureanhydrid erhalten. Gleichzeitig wurden die Mengen Kohlendioxyd und Wasser dieser Versuchsphase ebenfalls mikroanalytisch ermittelt und das Zahlenverhältnis zu 2,5 gefunden, während die berechnete Zahl gemäß Gl. (2) ebenfalls 2,5 ergibt.



Da aber Naphthalin selbst nicht vom Kontakt zurückgehalten wird, haben PONGRATZ und Mitarbeiter als integrierendes Zwischenprodukt der Oxydation

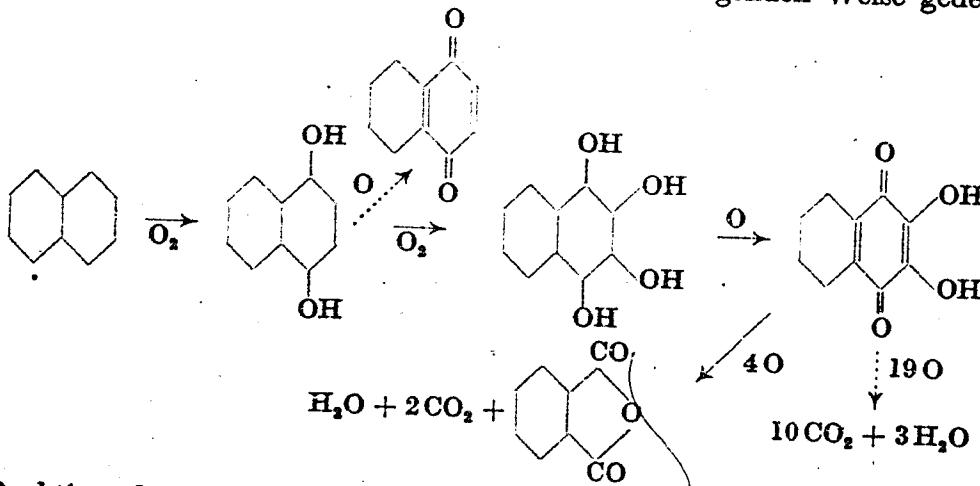
¹ Amer. P. 1836325, Chem. Zbl. 1932 II, 1689.

² Bull. Inst. physie. chem. Res. [Abstr.] 1. 105 (1928); Chem. Zbl. 1929 I, 752.

³ Siehe Anm. 7, S. 574.

2,3-Dioxy-1,4-Naphthochinon angenommen, das sehr wohl mit der reduzierten Katalysatorstufe lackartige Komplexe zu bilden vermöchte¹.

Der Verlauf der Naphthalinoxydation zu Phthalsäureanhydrid wird unter Berücksichtigung aller bisherigen Ergebnisse in der folgenden Weise gedeutet:



Die Reaktionsabzweigung zum Naphthochinon tritt erfahrungsgemäß stets dann ein, wenn bei konstant gehaltener Temperatur die Berührungszeit zu kurz oder wenn die Temperatur zu niedrig gehalten wird, oder wenn der Luftüberschuß unter das zulässige Maß sinkt.

Die Reinigung des rohen Phthalsäureanhydrides kann z. B. in der Weise erfolgen, daß die Reaktionsmasse unter Zusatz von 3—5% Schwefelsäure von 66° Bé eine Stunde lang auf 180° erhitzt wird; hierbei wird Wasser und Naphthalin abgeschieden. Man steigert die Temperatur innerhalb einer weiteren Stunde auf 250° und erhöht sie schließlich bis auf 285°, wobei Kondensation, Carbonisation und Oxydation der Verunreinigungen (Maleinsäure und deren Anhydrid, Benzoesäure, Chinone, Phthaleine, Teere) erfolgt. Das gebildete Schwefeltrioxyd wird durch Aktivkohle entfernt².

Speziell für die als Nebenprodukt sehr unerwünschte Maleinsäure sind Vorschläge zu deren Beseitigung von der *Monsanto Chemical Co.*³, USA., erstattet worden. Durch fraktionierte Kühlung wird aus dem Reaktionsgemisch Phthalic Anhydrid zur Abscheidung gebracht, während die Maleinsäure mit den Abgasen (restliche Luft, Wasserdampf, Kohlendioxyd) weiterzieht.

h) 3-Chlorphthalsäure.

3-Chlorphthalsäureanhydrid läßt sich in etwa 80proz. Reinheit (neben Phthalsäureanhydrid) durch katalytische Oxydation von 1,5-Dichlornaphthalin gewinnen (A. PONGRATZ und Mitarbeiter⁴). Bei einer Katalysatortemperatur von 345° und Titanylvanadat auf Bimsstein als Katalysator liefert wohl 1,5-Dichlornaphthalin die Säure in zufriedenstellender Ausbeute, nicht aber 1-Chlor-naphthalin, wo sie bei der anfallenden Phthalsäure nur als Nebenprodukt in einigen Prozenten auftritt. Der in 1-Stellung durch Chlor substituierte Naphthalinkern ist gegenüber dem oxydativen Angriff wenig widerstandsfähig, er wird vor dem nicht substituierten Kern bevorzugt angegriffen.

i) 4-Chlorphthalsäure

wird bei der katalytischen Oxydation von 2-Chlornaphthalin neben Phthalsäureanhydrid erhalten, wobei es etwa die Hälfte des Gesamtsublates ausmacht. Hin-

¹ Siehe H. D. K. DREW, F. G. DUNTON: J. chem. Soc. 1940, 1064—1070.

² Ann. Chim. appl. 30, 170; Chem. Zbl. 1940 II, 1702.

³ Amer. P. 2215368, Chem. Zbl. 1941 I, 826.

⁴ Siehe Anm. 7, S. 574.

sichtlich der Widerstandskraft gegenüber des oxydativen Angriffes steht der in 2-Stellung durch Chlor substituierte Kern mit dem nichtsubstituierten auf gleicher Stufe (A. PONGRATZ und Mitarbeiter¹).

k) Nitrophthalsäure.

Die Gewinnung von Nitrophthalsäure wurde zuerst bei E. B. MAXTED und B. E. COKE² erwähnt. Da aber erfahrungsgemäß 1-Nitronaphthalin bei der katalytischen Oxydation in der Gasphase keine Nitrophthalsäure, sondern im wesentlichen nur Phthalimid gibt, muß wohl auch MAXTED 2-Nitronaphthalin der Oxydation unterworfen haben. A. PONGRATZ³ und Mitarbeiter erhielten aus 2-Nitronaphthalin ein Reaktionsprodukt, das rund zur Hälfte aus 4-Nitrophthalsäureanhydrid bestand; die zweite Hälfte bestand aus Phthalsäureanhydrid, das sich infolge der größeren Flüchtigkeit in größerer Entfernung vom Reaktionsraum absetzt und daher leicht von dem Nitrophthalsäureanhydrid getrennt werden kann.

l) Phthalimid.

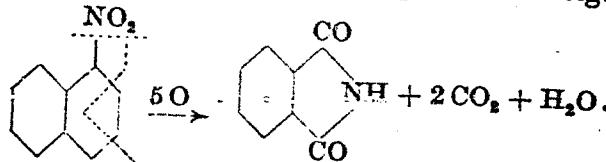
Die Möglichkeit, Phthalimid in einem Arbeitsgang durch Gemeinsamoxydation von Naphthalin und Ammoniak in Gegenwart von Luftsauerstoff und eines Vanadinkontaktes zu gewinnen, wurde schon vor ziemlich langer Zeit erörtert⁴ (E. I. du Pont de Nemours & Co.).

Phthalimid entsteht aber, wie die *British Dyestuffs Corp. Lim.*⁵ gefunden haben, bei der katalytischen Oxydation des 1-Nitronaphthalins bei einer Temperatur von etwa 330—370° und unter Verwendung von mit Vanadinpentoxyd überzogenem Bimsstein als Katalysator. Bei dieser Arbeitsweise soll Phthalimid in 90 proz. Ausbeute erhalten werden.

Wie A. PONGRATZ und Mitarbeiter⁶ festgestellt haben, liefern alle in 1-Stellung substituierten Stickstoffderivate des Naphthalins (Nitro-, Amino-, Cyan-naphthalin) bei der katalytischen Oxydation in der Gasphase als Hauptprodukt Phthalimid. Die Bildung des Phthalimids erfolgt vermutlich über den Weg: Phthalsäureanhydrid + Ammoniak = Phthalimid + Wasser.

Der Ammoniakstickstoff entstammt jeweils der Nitro-, Amino- oder Cyangruppe. Von den zugehörigen in 2-Stellung substituierten Naphthalinen lieferte nur 2-Aminonaphthalin in geringfügiger Menge Phthalimid, während 2-Nitronaphthalin und 2-Cyannaphthalin die zugehörigen substituierten Phthalsäuren liefern.

Die Bildung des Phthalimides aus 1-Nitronaphthalin erfolgt nach dem Schema:



m) Naphthalsäure (1,8-Naphthalindicarbonsäure)

läßt sich durch Oxydation von Acenaphthen gewinnen. Die *I.G. Farbenindustrie AG.*⁷ oxydiert in zwei Stufen, indem zuerst die Acenaphthendampf-Luft-Mischung

¹ Siehe Anm. 7, S. 574.

² E. P. 237688, Chem. Zbl. 1928 I, 1712.

³ Siehe Anm. 7, S. 574.

⁴ Amer. P. 1450678, Chem. Zbl. 1925 II, 1804.

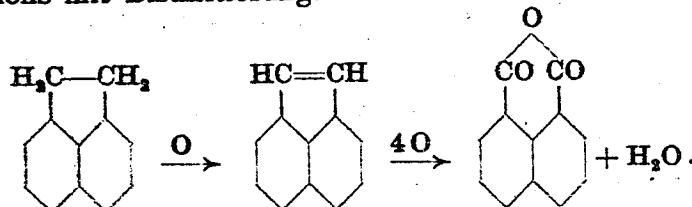
⁵ F. P. 554178. — H. BRÜCKNER: Katalytische Reaktionen, S. 111. Verlag Th. Steinkopff 1930. — Chem. Zbl. 1928 IV, 879.

⁶ Siehe Anm. 7, S. 574. ⁷ DRP. 441163, Chem. Zbl. 1927 I, 2136.

bei 340° über einen Kontakt geleitet wird, der den Kohlenwasserstoff nur bis zum Acenaphthylen oxydiert; man entzieht hierauf dem Reaktionsgemisch Wärme und oxydiert unter Zuhilfenahme eines zweiten Kontaktes (z. B. eine bewährte Vanadinkombination) zur Naphthalsäure weiter.

Solche Kontakte, die das Acenaphthen nur bis zur Acenaphthylenstufe oxydieren, sind nach den Angaben der *Selden Co.*, USA.¹, Katalysatoren, die aus Zeolithen, die Aluminium gegen Blei tauschen und durch weitere Einwirkung von Kaliumvanadatlösung Bleivanadat bilden, hergestellt sind.

Wird aber in einem Arbeitsgang oxydiert (*I.G. Farbenindustrie AG.*²; *Selden Co.*, USA.³; H. BRÜCKNER⁴), so gewinnt man unter Verwendung eines Vanadinpentoxydkatalysators neben geringen Mengen von Maleinsäure und Phthalsäureanhydrid, Acenaphthenchinon, Naphthalsäureanhydrid, Naphthaldehydsäure und Acenaphthylen im Verhältnis $0,41 : 11,1 : 6,33 : 23,48$, die zunächst einmal durch fraktionierte Kondensation getrennt werden. Die weitere Aufarbeitung geschieht durch Extraktion der Säuren mit Natriumcarbonatlösung und des Chinons mit Bisulfitlösung.



VI. Gewinnung von Blausäure.

Blausäure wird heute technisch durch Zusammenoxydation von Methan (Äthan, Äthylen usw.) und Ammoniak in Gegenwart von Luftsauerstoff und Platin-Rhodium-Katalysatoren erhalten. An Stelle von Ammoniak kann auch Stickoxyd verwendet werden. Schließlich ist es auch möglich, aus Kohlenwasserstoff, Ammoniak und Wasserstoff in Abwesenheit oxydierender Gase, in Gegenwart von Platin-Iridium-Katalysatoren bei $850-1100^{\circ}$, Blausäure zu gewinnen (*I.G. Farbenindustrie AG.*⁵). Dieses Verfahren zeigt, daß Blausäure auch durch bloße Neuordnung gegebener Atomgruppierungen entstehen kann.

Mit der Theorie der Blausäurebildung bei der katalytischen Zusammenoxydation von Methan und Ammoniak hat sich A. ANDRUSSOW⁶ eingehend beschäftigt. Die Bruttoreaktion:



zerlegt ANDRUSSOW gemäß seiner „Nitroxyltheorie“ in folgende Teilreaktionen:

1. $\text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{HNO} + \text{H}_2\text{O}$;
2. $\text{HNO} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_2=\text{NH} + \text{H}_2\text{O}$;
3. $\text{CH}_2=\text{NH} \rightarrow \text{HCN} + \text{H}_2$; $\text{H}_2 + \text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$.

ANDRUSSOW weist weiter darauf hin, daß Nitroxyl als erstes Zwischenprodukt bei der katalytischen Reduktion des Stickoxyds zum Ammoniak zwangsläufig angenommen werden muß, zumal Hydroxylamin tatsächlich aufgefunden wurde.

¹ F. P. 649292, Chem. Zbl. 1929 II, 1220.

² DRP. 428088, 441163, Chem. Zbl. 1926 II, 1101; 1927 I, 2136.

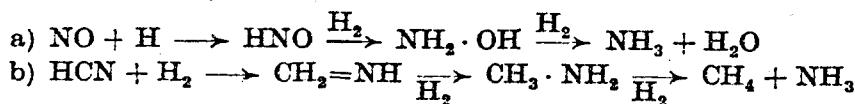
³ Schwz. P. P. 88190, 90866, Chem. Zbl. 1922 II, 574.

⁴ Katalytische Reaktionen, S. 116. Verlag Th. Steinkopff 1930.

⁵ DRP. 555056, Chem. Zbl. 1928 I, 3366.

⁶ Siehe Anm. 3, S. 554.

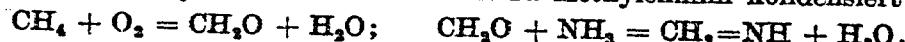
In ganz analoger Weise müßte die Reduktion der Blausäure, die in ihrem Endergebnis zur Bildung von Methan und Ammoniak führt, den Weg über Methylenimin nehmen:



da auch für die Reaktion b Methylamin als Zwischenprodukt nachgewiesen werden konnte. ANDRUSSOW verknüpft mit diesen Reaktionen die Ammoniakoxydation zu Salpetersäure, wobei er darauf hinweist, daß M. BODENSTEIN¹ bei kleinen Drucken hierbei der Nachweis des Hydroxylamins als Zwischenstufe gelungen ist. Wichtig scheinen die Versuche zu sein, die ANDRUSSOW zu Vergleichszwecken angestellt hat; so konnte er zeigen, daß Ammoniak bei 832° erst in 10⁻² Sekunden zu 60% und bei 684° zu 15% in die Elemente zerfallen ist. Bei diesen Temperaturen verläuft die Ammoniakoxydation schon in 10⁻⁴ Sekunden *vollständig*, und sie kann auch schon bei 350° und kurzer Verweilzeit durchgeführt werden.

Den in jüngster Zeit bekanntgewordenen Untersuchungen von A. PONGRATZ und Mitarbeitern² über die katalytische Oxydation von stickstoffsubstituierten Naphthalinen ist zu entnehmen, daß Blausäure in wechselnden Mengen hierbei *stets* gebildet wird, gleichgültig, ob es sich um Nitro-, Cyan- oder Aminonaphthaline handelt, doch liefern die zugehörigen β -Derivate regelmäßig größere Mengen an Blausäure gegenüber den α -Derivaten. Sie erreicht beim β -Naphthylamin den maximalen Wert von 16,8%, bezogen auf die Einwaage. Da aber bei den Versuchen eine Temperatur von 325° nicht überschritten wurde, Ammoniakoxydation überdies an ihrem Katalysator (Titanylvanadat) nicht beobachtet wurde, folgern A. PONGRATZ und Mitarbeiter, daß die Bildung der Blausäure bei der Oxydation der stickstoffsubstituierten Naphthaline auf den Umsatz von *CO-Radikalen* mit dem abgespaltenen Ammoniak zurückzuführen ist, zumal die Umsetzung von Kohlenoxyd selbst mit Ammoniak erst bei Temperaturen über 500° meßbar zu verfolgen ist (G. BEEDIG und E. ELÖD³): $\text{CO} + \text{NH}_3 = \text{HCN} + \text{H}_2\text{O}$.

Die von ANDRUSSOW entwickelte Hypothese der Blausäurebildung über Nitroxyl und Methylenimin hat vielleicht eine Lücke; denn die Bildung des Methylenimins als integrierende Zwischenstufe ist nach den Erfahrungen, die bei der Methanoxydation zu Formaldehyd gemacht wurden, zwanglos auch in der Weise zu deuten, daß primär gebildeter Formaldehyd sich mit Ammoniak zu Methylenimin kondensiert:



Für diese Deutung lassen sich indessen im Augenblick experimentelle Beweise nicht anführen.

Formamid jedoch, das sich hypothetisch bilden und im Anschluß daran in Wasser und Blausäure zerfallen könnte, ist mit Sicherheit auszuschließen⁴.

Was nun die zweite Gruppe der Verfahren zur Gewinnung der Blausäure betrifft, so beruhen diese auf der Verwendung von Stickoxyd an Stelle von Ammoniak. E. ELÖD und H. NEDELMANN⁵ haben die Einwirkung von Stickoxyd auf Methan, Äthylen und Acetylen in Abwesenheit von Luftsauerstoff untersucht und folgern aus ihren Versuchen, daß die erste Stufe der Reaktion

¹ Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 41, 466 (1935). ² Siehe Anm. 7, S. 574.

³ Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 36, 991 (1930); Chem. Zbl. 1931 I, 1714.

⁴ G. KORTÜM: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 36, 1021ff. (1930); Chem. Zbl. 1931 I, 1714.

⁵ Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 33, 217—236 (1929); Chem. Zbl. 1927 II, 1232.

in der Reduktion des Stickoxyds zu Ammoniak bestehe. G. BREDIG, E. ELÖD und E. DEMME¹ haben die durch Katalysatoren erwirkte Reaktion zwischen Ammoniak und Kohlenwasserstoffen wie Methan, Äthylen und Acetylen studiert und je nach dem verwendeten Katalysator, der Reaktionstemperatur, Verweilzeit und Art des Kohlenwasserstoffs unterschiedliche Ausbeuten an Blausäure erzielt. Die Bildung von Blausäure ist also nicht an oxydative Prozesse, wie sie z. B. in der Gemeinsamoxydation von Ammoniak mit Kohlenwasserstoffen vorliegen, gebunden.

Aus diesem Grunde ist auch die Interpretation der Blausäurebildung bei diesen oxydativen Prozessen durchaus nicht eindeutig.

1. Verfahren auf der Basis Stickoxyd-Kohlenwasserstoff.

Nach einem Patent der *E. J. du Pont de Nemours & Co.*, USA.², werden Gase oder Dämpfe eines oder mehrerer Kohlenwasserstoffe bzw. Industriegase, wie Kokereigas, in Mischung mit Stickoxyd und in Gegenwart von Katalysatoren im Temperaturbereich von 800—1400° aufeinander einwirken gelassen. Zwecks Vermeidung von Kohlenstoffabscheidung werden der Reaktionsmischung Hilfs-gase, wie Stickstoff, Sauerstoff, Kohlendioxyd oder Wasserdampf, zugesetzt. Als Katalysatoren dienen Metalle der Platingruppe; zweckmäßig ist die Verwendung von Platin-Rhodium- oder Platin-Palladium-Legierungen, die auf Trägern niedergeschlagen werden. Statt des Stickoxydes können Produkte der katalytischen Verbrennung von Ammoniak, mit oder ohne vorherige Abscheidung des Wasserdampfes, dienen. Wasserdampf in einer Menge des 1- bis 2fachen des Stickoxydes setzt die Ausbeute an Blausäure nicht herab.

Die *E. J. du Pont de Nemours & Co.*, USA.³, hat in einem weiteren Patent Verbesserungen des ersten Verfahrens vorgeschlagen. So z. B. werden spezielle Trägermaterialien benutzt, vorzugsweise möglichst porenfreie Stoffe wie geschmolzenes Siliciumdioxyd, die mit einem fest anhaftenden Überzug von Platin-Rhodium oder Platin-Palladium versehen sind. Man arbeitet bei verhältnismäßig sehr hohen Temperaturen (1000—1100°); zur Herstellung der Katalysatoren wird die Lösung der Metallverbindungen, wie z. B. der Chloride, auf die Oberfläche des Trägers gebracht und in einem Strom nichtreduzierender Gase (Luft oder andere sauerstoffhaltige Gase) vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 1200 und 1400° zersetzt.

Von der *Canadian Industries Ltd.*⁴ wurde ein Patent genommen, das inhaltlich mit den Patenten der *E. J. du Pont de Nemours & Co.*, USA., übereinstimmt, weshalb das Verfahren nicht näher besprochen wird. In einem besonderen Patent hat sich dieselbe Anmelderin⁵ die zusätzliche Verwendung von Wasserdampf neben Sauerstoff und Stickstoff als Fremdgase schützen lassen; als Verfahrensgrundlage wird Stickoxyd und Methan und der Rhodiumgehalt des Platin-rhodiumkatalysators mit 10% angegeben.

Besonderes Interesse darf ein Verfahren der *E. I. du Pont de Nemours & Co.*, USA.⁶, beanspruchen, nach welchem Stickoxyde mit Kohlenwasserstoffen im Mischungsverhältnis von wenigstens 2 Atomen Kohlenstoff je Mol Stickoxyd in Abwesenheit eines festen Katalysators bei Temperaturen zwischen 800 und 1400° miteinander reagieren, wobei Blausäure gebildet wird. Die Gasmischung

¹ Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 36, 991—1003, Chem. Zbl. 1931 I, 1714.

² F. P. 781239, Chem. Zbl. 1935 II, 2581.

³ F. P. 795092, Chem. Zbl. 1936 I, 4989.

⁴ Can. P. 377143, Chem. Zbl. 1939 I, 1254.

⁵ Can. P. 373662, Chem. Zbl. 1939 I, 250.

⁶ E. P. 460598, Chem. Zbl. 1937 I, 3549.

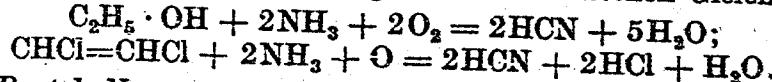
wird zweckmäßig mit 2—10 Volumina eines inerten Gases verdünnt. Bei der bekannten Eignung der Stickoxyde als homogene Oxydationskatalysatoren darf dieses Verfahren zu den in homogener Phase katalysierten gezählt werden.

2. Verfahren auf der Basis Ammoniak-Kohlenwasserstoff.

Nach einem Verfahren der *I.G. Farbenindustrie AG.*¹ wird ein gasförmiges Gemisch von Ammoniak und wenigstens einem Kohlenwasserstoff, vorzugsweise in niederes Glied der aliphatischen Reihe bei Temperaturen von 500—1300° über einen oxydierend wirkenden Katalysator geleitet. Dem äquimolaren Gemisch Ammoniak-Kohlenwasserstoff kann je C-Atom ein Mol Sauerstoff zugesetzt sein. Zum Beispiel leitet man ein Gemisch von 13 Teilen Ammoniak, 70 Teilen Luft und 20 Teile eines hauptsächlich aus Methan bestehenden Gases bei 900° durch einen Reaktionsraum, der mit einem feinmaschigen Platinnetz beschriftet ist. Die den Reaktionsraum verlassenden Gase werden unmittelbar in einem auf 600° gehaltenen Behälter geleitet, der mit gebranntem Kalk beschriftet ist. Man erhält Calciumcyanid in guter Ausbeute.

*I.G. Farbenindustrie AG.*² verwendet in einem weiteren Patent Mischungen von gasförmigem Ammoniak mit einem oder mehreren aliphatischen, cyclo-aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen und sauerstoffhaltigen Gasen, vorzugsweise Luft; die Mischungen werden im Temperaturbereich von 500—1300° über Katalysatoren geleitet, welche die katalytische Oxydation des Ammoniaks begünstigen. Die Menge des angewandten Sauerstoffes soll geringer sein, als zur völligen Verwandlung des Ammoniaks in Stickoxyd und der Kohlenwasserstoffe in Kohlendioxyd erforderlich ist. Als geeignete Katalysatoren werden die Metalle der Platinreihe, die Edelmetalle und die Oxyde oder Phosphate der seltenen Erden u. a. genannt. Die entstandene Blausäure wird entweder durch Abkühlen abgeschieden oder in Form ihrer Alkali- oder Erdalkalisalze isoliert.

In Abänderung des vorherigen Patentes hat die *I.G. Farbenindustrie AG.*³ an Stelle der Kohlenwasserstoffe, Aldehyde, Phenole, Carbonsäuren, Dichloräthylen u. a. Stoffe als Ausgangsmaterial benutzt. Zum Beispiel wird Luft bei 27° mit Methylalkohol gesättigt und mit 10 Volumina Ammoniak mit einer Geschwindigkeit von 25 cm je Sekunde bei 820—850° über einen Platin-Rhodium-Katalysator geleitet, wobei über die Hälfte vom eingesetzten Ammoniak zu Blausäure umgesetzt wird. An Stelle von Methylalkohol kann auch Äthylalkohol verwendet werden; die Reaktionen mit Äthylalkohol oder z. B. mit Dichloräthylen verlaufen nach den folgenden summarischen Gleichungen:



*E. I. du Pont de Nemours & Co., USA.*⁴ schlagen für die Gemeinsamoxydation von Ammoniak, Methan, Sauerstoff oder die entsprechende Menge Luft im Temperaturbereich von 1100—1500° als Katalysator fein verteilte Holzkohle vor. Und schließlich hat die gleiche Firma ein Verfahren⁵ zum Patent angemeldet, das in analoger Weise wie das Verfahren gemäß E. P. 460598 (siehe Anm. 6, S. 580) in Abwesenheit von festen Katalysatoren arbeitet. Danach wird eine Mischung von Ammoniakgas mit einer größeren als stöchiometrisch notwendigen Menge gasförmigen Kohlenwasserstoffes und Luftsauerstoff im Temperatur-

¹ E. P. 361004, Chem. Zbl. 1932 I, 870.

² F. P. 715052, Chem. Zbl. 1932 I, 1439.

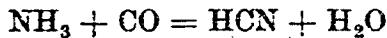
³ DRP. 577339, Chem. Zbl. 1933 II, 781.

⁴ Amer. P. 2090134, Chem. Zbl. 1935 II, 1445.

⁵ E. P. 442737, Chem. Zbl. 1936 I, 4622.

bereich von 1000—1500° reagieren gelassen. Die Sauerstoffmenge wird geringer gehalten, als zur vollständigen Oxydation des Kohlenwasserstoffüberschusses erforderlich ist. Der Wärmebedarf der Reaktion kann zum Teil durch Wärmezufuhr von außen gedeckt, und die reagierenden Gase selbst können auf wenigstens 400° vorgewärmt werden. Offenbar erleidet der eingesetzte Kohlenwasserstoff jene oxydativen Veränderungen, wie sie z. B. bei der langsamen Oxydation des Methans oder Äthans von W. A. BONE und R. E. ALLUM¹ bzw. von D. M. NEWITT und A. E. HAFFNER² beobachtet wurden.

Schließlich gibt es noch eine Reihe von Verfahren, die auf der katalytisch erzwungenen Kondensation von Ammoniak und Kohlenoxyd unter Wasserabspaltung beruhen, die aber in diesem Zusammenhang erwähnt werden, da Blausäurebildung, bei der Zusammenoxydation von Kohlenwasserstoffen und Ammoniak etwa, zum Teil auch auf derartigen Sekundärreaktionen aufgebaut sein kann:



(siehe auch Abschnitt KRABBE, S. 546).

VII. Darstellung von Kohlenwasserstoff (durch oxydierenden Wasserstoffentzug).

Hierfür ist im wesentlichen nur ein Beispiel bekannt geworden, und zwar die Umwandlung von *Acenaphthen* in *Acenaphthylen*.

Acenaphthylen erhält man nach den Angaben der *Selden Co.*, USA.³, beim Überleiten eines Acenaphthendampf-Luft-Gemisches zwischen 300 und 400° über einen Kontakt, der etwa in der folgenden Weise bereitet wird.

100 Teile eines Natrium und Aluminium enthaltenden Zeoliths oder auch die entsprechende Menge natürlichen Zeoliths werden mit einer Eleinitratlösung digeriert, wobei das Blei im Zuge des Basenaustausches in den Zeolith wandert. Nach gründlichem Auswaschen wird der so vorbehandelte Zeolith mit einer 10proz. Kaliumvanadatlösung versetzt, wobei sich im Zeolith Bleivanadat bildet.

Man erkennt besonders an diesem Beispiel, welch reiche Möglichkeiten beim katalytischen Arbeiten in heterogener Phase gegeben sind.

Das alt geübte Verfahren, aus Rohanthracen durch Oxydation mit Chromschwefelsäure die Begleitstoffe wie Phenanthren und Carbazol abzubauen, findet in der modernen katalytischen Oxydationstechnik ein Analogon. Die *Selden Co.*, USA.⁴, hat ein Verfahren entwickelt, mit dessen Hilfe Rohanthracen in zweckmäßiger Weise von seinen Begleitstoffen befreit werden kann; auch bei diesem Verfahren werden die Begleitstoffe zu Kohlendioxyd und Wasser abgebaut, während Anthracen von einem ursprünglichen Gehalt von 25—50% auf 70—80% angereichert wird. Als Katalysator hat sich das folgende Alkalikupferaluminat besonders geeignet gezeigt:

10,2 Teile frisch gefälltes Aluminiumhydroxyd werden in 2 n Natron- oder Kalilauge gelöst und zu dieser Lösung eine Lösung von 22 Teilen basischen Kupfercarbonats in Form der Kupfer-Ammoniak-Verbindung zugesetzt. Dann werden 150 Teile Kieselgur eingerührt und überdies eine Lösung von 24 Teilen Kupfernitrat $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{aq}]$ in 100 Teilen Wasser zugegeben. Es entsteht eine blaue gelatinöse Masse, die unterhalb 100° getrocknet wird. Zur Verfestigung des Katalysators wird gegebenenfalls eine 5—10proz. Lösung von Kaliumsilicat zugegeben. Als Arbeitstemperatur wird das Intervall von 380—430° angegeben.

¹ Siehe Anm. 8, S. 551. ² Siehe Anm. 1, S. 552.

³ F. P. 649292, Chem. Zbl. 1929 II, 1220.

⁴ E. P. 295270, Chem. Zbl. 1929 II, 1587.

C. Kohlendioxyd und Wasserdampf als Oxydationsmittel.

I. Kohlendioxyd.

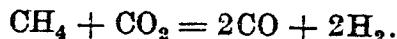
Kohlendioxyd als Oxydationsmittel wird verhältnismäßig selten angewendet. In einem Verfahren der *BASF*¹ wird Toluoldampf in Mischung mit überschüssigem und feuchtem Kohlendioxyd bei 450—500° über einen Katalysator geleitet, der aus auf Bimsstein niedergeschlagenem *Vanadinpentoxyd* besteht. Die Reaktionsgase werden gekühlt, und es scheidet sich reiner Benzaldehyd ab, der höchstens Spuren von nichtoxydiertem Toluol enthält. Als Vorteile dieser Verfahrensweise gegenüber der Verwendung von Luft als Sauerstoffgeber kann das Fehlen explosiver Gasgemische und von Benzoesäure im Reaktionsprodukt gelten.

In ähnlicher Weise wird bei 480—500° *Anthracen* in *Anthrachinon* übergeführt. Die Oxydation des Toluols zu Benzaldehyd erfolgt nach dem Schema:

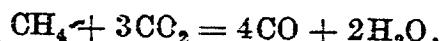


Die Gewinnung von Oxyphthalsäure wurde schon kurz erwähnt (siehe S. 550). Ausgeführt wird das Verfahren² bei 350—380° in Gegenwart von *Vanadinpentoxyd* als Katalysator, wobei die Naphtholdämme mit Kohlendioxyd entsprechend gemischt werden. *W. SCHLEIBER*³ meint, daß durch einzelne Prozesse der Oxydation eine Aktivierung des Kohlendioxydmoleküls in dem Sinne erfolge, daß es befähigt werde, Reduktionsstufen des *Vanadinpentoxides* wieder zu reoxydieren, wozu es unter sonst gleichen Bedingungen für sich allein nicht befähigt ist. Die Gewinnung von aromatischen Oxysäuren auf diesem Wege ist offenbar problematisch geblieben, da die Oxyphthalsäure in der Dampfphase sehr leicht in Kohlendioxyd und Phenol zerfällt, das sich dann seinerseits mit unverändert gebliebener Oxyphthalsäure zu Oxyphthalein umsetzt.

Technische Bedeutung hat die katalytische Umformung des Methans mit Hilfe von Kohlendioxyd und bei Gegenwart von Katalysatoren zu Kohlenoxyd und Wasserstoff gemäß der Gleichung:



Die Reaktion wurde erstmalig von *J. LANG*⁴ beobachtet und beginnt nach den Angaben des Autors bei 700—800°, ohne selbst bei Erhöhung der Temperatur auf 1000° quantitativ zu verlaufen. Der *BASF*⁵ gelang es dann unter Benutzung von Nickel oder Nickeloxyd als Katalysatoren bei Temperaturen zwischen 900 und 1100° ein 90 proz. Methan mit dem drei- oder mehrfachen Überschuß Kohlendioxyd gemischt, bei rascher Strömungsgeschwindigkeit annähernd quantitativ in Wasserstoff und Kohlenoxyd zu zerlegen. Zunächst verläuft die Reaktion vorwiegend nach der Gleichung:



jedoch gelingt es durch nachträgliche Behandlung des Reaktionsgemisches bei niedrigeren Temperaturen und in Gegenwart geeigneter Katalysatoren, die

¹ DRP. 408184. — *H. BRÜCKNER*: Katalytische Reaktionen, S. 106. Verlag Th. Steinkopff 1930. — *Chem. Zbl.* 1925 I, 1811.

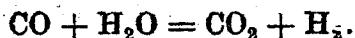
² I.G. Farbenindustrie AG.: DRP. 408184.

³ *MARTIN KRÖGER*: Grenzflächenkatalyse, S. 324. Leipzig: S. Hirzel 1933.

⁴ *Z. physik. Chem.* 2, 161 (1888). — *H. BRÜCKNER*: Katalytische Reaktionen, S. 66. Verlag Th. Steinkopff 1930.

⁵ DRP. 306301. — *H. BRÜCKNER*: Katalytische Reaktionen. S. 67. Verlag Th. Steinkopff 1930. — *Chem. Zbl.* 1920 II, 73.

Umsetzung zwischen Kohlenoxyd und Wasser zu Kohlendioxyd und Wasserstoff zu erzwingen gemäß dem Schema:



F. FISCHER und H. TROPSCH¹ haben dann Versuche mit reinem Methan angestellt und gefunden, daß die bei den Versuchen auftretende Expansion des Gasgemisches als Maß für den erreichten Umsatz gelten kann und darüber hinaus festgestellt, daß als fast gleichwertige Katalysatoren Kobalt und Nickel mit einem geringen Zusatz an Aluminiumoxyd gelten können. Das Verfahren ließ sich auch auf Kokereigas übertragen, wobei unter Benutzung derselben Katalysatoren bei Temperaturen von 900—1000° selbst bei raschen Strömungen ein annähernd quantitativer Umsatz erzielt wurde und ein Gasgemisch erhalten werden konnte, das Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis von etwa 3:5 enthält.

II. Wasserdampf.

Abgesehen davon, daß Wasserdampf viele Oxydationen in der Gasphase, die katalytisch verlaufen, begünstigt, tritt er in dem folgenden Beispiel selbst als Sauerstoffgeber auf. Bei hoher Temperatur reagiert Methan mit Wasserdampf und in Abwesenheit von Katalysatoren nach der Gleichung:

a) $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$ — 51 cal. Diese Reaktion bedeutet eine Umkehrung der Reduktion von Kohlenoxyd zu Methan. Bei Wasserdampfüberschuss und tieferen Temperaturen überwiegt die Reaktion:

b) $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$. Durch die Möglichkeit der weiteren Zersetzung des Kohlenoxyds mit Wasserdampf kann die eine oder die andere Variante zur Wasserstoffgewinnung für die Kohlenhydrierung oder die Ammoniaksynthese dienen, wenngleich in neuerer Zeit die Herstellung von Generatorwasserstoff weitgehend vervollkommen worden ist.

In Abwesenheit von Katalysatoren verläuft die Oxydation des Methans quantitativ bei 1300°. Die ersten Angaben hierüber stammen ebenfalls von J. LANG²; danach wird die Umsetzung zwischen Methan und Wasserdampf bei 1000° gut meßbar. Katalysatoren wurden erstmalig von DLETTENBACH und MOLDENHAUER³ benutzt, wobei sie Drahtnetze aus Nickel, Kobalt oder Platin verwendeten; die Autoren erhielten aber stets nur Wasserstoff und Kohlendioxyd, jedoch kein Kohlenoxyd (Gleichung b).

Brauchbare Verfahren auf katalytischer Basis stammen von der BASF⁴, als Katalysator dient Nickel, das auf feuerfesten Massen wie Bimsstein, keramische Massen oder Magnesia aufgetragen ist. Bei einer auf 800—900° erniedrigten Arbeitstemperatur und selbst unter Verwendung von nur methanhaltigen Gasen wie Leuchtgas oder Kokereigas ließen sich gute Ergebnisse erzielen. Zusätze von Vanadin-, Chrom-, Aluminium- und anderen Oxyden zum Nickel sind vorteilhaft. Will man aber nicht eine für die Methanolsynthese geeignete Gasmischung gewinnen, sondern Wasserstoff in erster Linie, so kann dies auf die Weise geschehen, daß bei einer Temperatur von etwa 650° gearbeitet wird; hierbei kann das Nickel auch durch Kobalt vertreten sein, und die Reaktion verläuft dann im wesentlichen nach Gleichung b.

¹ Brennstoff-Chem. 9, 39 (1928). — H. BRÜCKNER: Katalytische Reaktionen, S. 67. Verlag Th. Steinkopff 1930.

² Siehe Anm. 4, S. 583.

³ D.R.P. 229406. — H. BRÜCKNER: Katalytische Reaktionen, S. 69. Verlag Th. Steinkopff 1930. — Chem. Zbl. 1911 I, 272.

⁴ D.R.P. 296536. — H. BRÜCKNER: Katalytische Reaktionen, S. 69. Verlag Steinkopff 1930. — Chem. Zbl. 1919 IV, 566.

F. FISCHER und H. TROPSCH¹ haben aber gezeigt, daß Kobaltkatalysatoren ebenso wirksam sind wie Nickelkatalysatoren. Wesentlich ist die richtige Verweilzeit der Methan-Wasserdampf-Gemische im Reaktionsraum. So z. B. erhält man bei einem Katalysatorvolumen von 7,9 ccm, einer Reaktionstemperatur von 860° und einer Strömungsgeschwindigkeit von 4 l je Stunde nahezu vollständigen Umsatz; bei einer Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit auf etwa das Vierfache (15 l/Stunde) muß, um dieselbe Ausbeute zu erzielen, die Reaktionstemperatur auf 920° gesteigert werden. Man erhält bei völligem Umsatz des Methans des Kokereigases ein Gasgemisch, das Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis 1 : 3,5 bis 1 : 4 enthält und das für die Benzinsynthese oder Methanol-synthese sehr gut verwendbar ist.

D. Oxydation von Kohlenoxyd.

I. Mit Wasserdampf.

Auch diese Reaktion dient der Herstellung möglichst wasserstoffreicher Gase, vornehmlich der Weiterverarbeitung von Generatorgas.



Die ältesten Vorschläge zur Ausführung dieser Reaktion gehen auf HEMBERT und HENRY² zurück; nach diesen Vorschlägen soll das Gasgemisch durch Kammern geleitet werden, die mit feuerfesten Materialien ausgekleidet sind. REAG³ entdeckte später die katalytische Wirkung von Metallkatalysatoren, und in jüngerer Zeit wird das Verfahren im großtechnischen Maßstabe im Rahmen der I.G. Farbenindustrie AG.⁴ ausgeführt. Das Rohgas wird nach grober Befreiung mechanischer Teilchen über Aktivkohle geleitet, wobei der Schwefelwasserstoff zurückgehalten wird. Dann wird es in Kontaktöfen, die in mehreren Schichten den Katalysator enthalten, verarbeitet. Bei Benutzung von aktiviertem Eisenoxyd als Katalysator beträgt die optimale Reaktionstemperatur 500°. Durch Hintereinanderschalten von zwei und mehr Apparaten und durch anschließende Behandlung unter Druck und in Gegenwart von Katalysatoren wird der Endgehalt des Gases an Kohlenoxyd auf 0,02—0,04 % herabgedrückt.

Das für die Umsetzung nötige Eisenoxyd wird in der Weise hergestellt, daß frisch gefalltes Eisenhydroxyd nach gründlichem Auswaschen mit gelöschem Kalk zu einer Paste angerührt wird, die in Formstücke geeigneter Größe gebracht werden und bei 200—300° getrocknet werden. Zu hohe Temperaturen sind hierbei zu vermeiden, um Sinterung des feinporigen Materials zu verhüten. Als wirksame Aktivatoren haben sich geringe Zusätze der Oxyde des Silbers, Urans, Molybdäns, Thoriums u. a. erwiesen.

II. Mit Luft (Sauerstoff).

Die katalytische Oxydation des Kohlenoxyds in der Gasphase besitzt erhebliches Interesse; namentlich ist es die Oxydation bei gewöhnlicher Temperatur,

¹ Brennstoff-Chem. 9, 39 (1928). — H. BRÜCKNER: Katalytische Reaktionen, S. 70. Verlag Th. Steinkopff 1930.

² C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 101, 797 (1885). — H. BRÜCKNER: Katalytische Reaktionen, S. 98. Verlag Th. Steinkopff 1930.

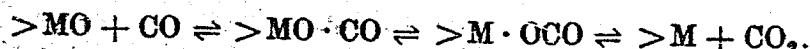
³ H. BRÜCKNER: Katalytische Reaktionen, S. 98. Verlag Th. Steinkopff 1930.

⁴ DRP. 268929, 271516, 279582, 282849, 284176, 293585, 300032, 303952, 306303. — H. BRÜCKNER: Katalytische Reaktionen, S. 98. Verlag Th. Steinkopff 1930.

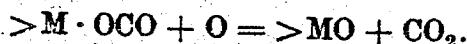
die eingehende Bearbeitung erfahren hat und deren Bedeutung für die Kohlenoxydmaske ja hinlänglich bekannt ist. Die Ansprüche, die man an eine solche Maske stellt, sind sehr hohe, denn Kohlenoxydkonzentrationen bis zu 6% in der Atemluft sollen verläßlich unschädlich gemacht werden. Als Katalysatoren für diese Zwecke eigner sich besonders Mangandioxyd und Schwermetalloxyde wie Kobalt-, Kupfer- und Silberoxyd allein oder in bestimmter Mischung. Insbesondere haben sich die Kombinationen „Hopcalite“ I, bestehend aus 60% Mangandioxyd und 40% Kupferoxyd, und „Hopcalite II“, der aus 50% Mangandioxyd, 30% Kupferoxyd, 15% Kobaltoxyd und 5% Silberoxyd besteht, bewährt. Entscheidend für die Wirksamkeit dieser Katalysatoren ist die Art der Herstellung und der absolute Reinheitsgrad. Verunreinigungen wie absorbiertes Alkali oder höherer Feuchtigkeitsgehalt vermindern die Wirksamkeit beträchtlich. Das zu reinigende Gas ist daher vor der Berührung mit der Katalysatorschicht entsprechend von Feuchtigkeit zu befreien.

Der Mechanismus der katalytischen Kohlenoxydoxydation ist von A. F. BENTON¹ und W. A. WHITESELL und J. C. W. FRAZER² bzw. J. C. W. FRAZER³ sehr eingehend studiert worden.

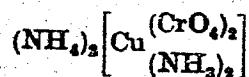
Die von A. F. BENTON gegebene Interpretation der Kohlenoxydoxydation an Metalloxydkatalysatoren ist nicht sehr wahrscheinlich. Benton deutet den Vorgang in der folgenden Weise:



>MO und M bedeuten Teile der Oxyd- bzw. Metallocberfläche. Es ist nicht wahrscheinlich, daß durch die Kohlenoxydeinwirkung Reduktion bis zum Metall erfolgt, sondern vielmehr wird der Komplex >M · OCO durch Hinzutritt von Sauerstoffatomen gestört und in Kohlendioxyd und Metalloxyd wieder zerlegt werden; eine Annahme, die auch für die Deutung anderer katalytischer Oxydationsreaktionen brauchbar ist.



R. LADISCH⁴ und A. SIMON erprobten einen neuen Katalysatortyp für die Kohlenoxydoxydation; er wurde durch thermische Zersetzung von Ammoniumkupferchromit der folgenden Formel



erhalten. Bezuglich seiner Eigenschaften wird erwähnt, daß er im Temperaturgebiet zwischen 20 und 130° stabile Aktivität besitzt, und daß er überdies nicht wasserdampfempfindlich sei.

Bei 150° komme es zu einem allmählichen Nachlassen der katalytischen Wirksamkeit infolge festhaftender Adsorption von Kohlenoxymolekülen an der Oberfläche. Diese Störung könne aber durch Erhitzen auf 200° wieder rückgängig gemacht werden. Die katalytische Kohlenoxydverbrennung beruhe in diesem Falle auf dem Pendeln des Katalysators zwischen Kupferchromit und Kupferdichromat.

¹ J. Amer. chem. Soc. 45, 887, 900 (1923). — H. BRÜCKNER: Katalytische Reaktionen, S. 97. Verlag Th. Steinkopff 1930.

² J. Amer. chem. Soc. 45, 2841 (1923). — H. BRÜCKNER: Katalytische Reaktionen, S. 97. Verlag Th. Steinkopff 1930.

³ J. physic. Chem. 35, 405 (1931); Chem. Zbl. 1931 I, 2017.

⁴ Z. anorg. allg. Chem. 248, 137 (1941).

Als Voraussetzung für die Aufrechterhaltung der katalytischen Wirksamkeit von Katalysatoren der Hopcalitegruppe sieht W. SCHREIBER¹ eine nur geringfügige Entnahme von Sauerstoff aus dem Kontakt vor, da Entziehung in großen Bezirken zu einem Zusammenbruch der instabilen Gebilde führe. Diese Auffassung steht nicht im Widerspruch mit anderen Erfahrungen; es wird in diesem Zusammenhang auf die bereits zitierten Befunde von G. BRAUER² am Niobpentoxyd verwiesen, aus denen die grundsätzliche Möglichkeit, Sauerstoff in nichtstöchiometrischer Menge zu entnehmen, hervorgeht.

Herrn Dr. K. SCHOLTIS, Berlin-Dahlem, bin ich für die Unterstützung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet.

¹ MARTIN KRÖGER: Grenzflächenkatalyse, S. 324. Leipzig: S. Hirzel 1933.

² Z. anorg. allg. Chem. 248, 30 (1941).