

Die Umsetzung von Aminen an Aluminiumoxyd-Kontakten. I

Die katalytische Herstellung des Diphenylamins

VON ALFRED RIECHE UND ROLF MÖLLER¹⁾

Mit 9 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Die Bildung von Diphenylamin aus Anilin in der Dampfphase bei kontinuierlicher Arbeitsweise an verschiedenen Kontakten wurde in einer Laboratoriumsapparatur und einer kleintechnischen Anlage untersucht. Al_2O_3 -Kontakte waren die wirksamsten. Es bestand wohl eine Abhängigkeit, aber keine eindeutige Beziehung zwischen Aktivität der Kontakte und der Größe der Oberfläche und der Porengrößenverteilung. Spuren von Sauerstoff begünstigen die Inaktivierung der Kontakte durch Kohleabscheidung. Eine Regenerierung mit Luft ist möglich. Das Temperaturoptimum lag bei 450° . Die Ausbeute an Diphenylamin war bis 98% d. Th. bei einem Umsetzungsgrad von 40%. Dem Umsatz ist bei 50–60% eine Grenze gesetzt. Es konnte bewiesen werden, daß die Diphenylaminbildung eine Gleichgewichtsreaktion ist. Der Reaktionsmechanismus wurde geklärt. Wirksam sind am Tonerdekontakt OH-Gruppen, die durch Glühen entfernt und mit Wasser wieder eingebracht werden können. Die Diphenylamin-Bildung am Tonerdekontakt ist wie die Olefinbildung aus Alkoholen eine Wasserstoffaustauschkatalyse.

Diphenylamin wird technisch durch Erhitzen von äquivalenten Mengen Anilin und Anilinhydrochlorid oder von Anilin mit katalytischen Mengen eines sauren Katalysators wie Metallhalogeniden oder Phosphortrichlorid im Autoklaven auf etwa 300°C hergestellt. Obwohl die Reaktion in Dampfphase an den verschiedensten Katalysatoren wiederholt in Patenten beschrieben ist, scheint diese noch nicht technisch ausgenutzt zu werden. Zuerst wurden „natürliche basenaustauschende Verbindungen“ wie Nephelin, Feldspat, Leucit verwendet²⁾. Die Umsetzungen an diesen Katalysatoren sind gering. Wesentlich leistungsfähigere Katalysatoren sind Oxyde des Aluminiums und Titans³⁾. In den Patenten wird darauf hingewiesen, daß die Kontakte infolge Kohle-

¹⁾ A. RIECHE u. R. MÖLLER, *Angew. Chem.* **68**, 525 (1956); siehe auch Dissertation ROLF MÖLLER, Jena 1956.

²⁾ E.P. 304640 (1928); A.P. 1907821 (1929) d. Selden Co.

³⁾ DRP. 702326 (1936); F. P. 814405, Calco Chemical Co; siehe ferner F.P. 1108171 (1954); *Chem. Zbl.* 1957, 1296.

abscheidung schnell ermüden und mittels heißer Luft regeneriert werden können. Daß die Struktur des Aluminiumhydroxyds eine entscheidende Rolle für die Leistung des Katalysators spielt, geht aus einem DRP der früheren IG Farbenindustrie hervor⁴⁾, wonach „nicht gealtertes Aluminiumhydroxyd“ einen Umsatz von 59% ermöglicht.

Aus einem Patent der Bataafschen Petroleum N.⁵⁾ ist zu ersehen, daß aktiviertes Aluminiumoxyd, das frei ist von Alkalimetallen, besonders wirksam ist. Eine umfassende Untersuchung über die Kondensation von Anilin zu Diphenylamin in der Dampfphase wurde von H. E. HÖLSCHER und D. F. CHAMBERLEIN⁶⁾ durchgeführt, wobei die Reaktion als exotherm erkannt und eine hohe Gleichgewichtskonstante von 10^{28} , geltend über den interessierenden Temperaturbereich, errechnet wurde. Bei einer optimalen Temperatur von 460° wurden am Aluminiumoxyd-Kontakt Umsätze von 20–35% erreicht. Jedoch sank der Umsatz schon nach 10 Stunden deutlich und betrug infolge Ermüdung des Kontaktes nach 15 Stunden nur noch 30% des ursprünglichen.

Das rasche Abklingen der Wirkung des Kontaktes scheint der Hauptgrund dafür gewesen zu sein, daß sich ein katalytisches Verfahren bisher technisch nicht durchgesetzt hat.

Die vorliegende Untersuchung hatte das Ziel, die Grundlagen des katalytischen Verfahrens, insbesondere den Reaktionsmechanismus zu klären, die Ursachen für das rasche Abklingen der Kontakte aufzufinden und nach Möglichkeit durch Auswahl von Kontakten besonders geeigneter Struktur oder durch andere Maßnahmen zu versuchen, ihre Leistung und Lebensdauer zu erhöhen.

Apparaturen

Es wurden zunächst verschiedene Versuchsapparaturen aus Glas entwickelt, von denen sich die in Abb. 1 wiedergegebene am besten bewährte. Bei ihr bestanden Vorwärmer E und Kontaktrohr D aus einem Stück Glasrohr von 70 cm Länge und $9,7 \text{ cm}^2$ Querschnitt.

Der Kontakt ruhte im unteren Teil des Reaktionsrohres auf der Porzellansiebplatte K, die 7 cm oberhalb des Rohrendes (zur Vermeidung von Abkühlung des Kontaktes) angebracht war. Der Kontakt wurde durch Schliffansatz F eingeführt. Dies war notwendig, da vor dem Einfüllen des Kontaktes die im Schliff H angebrachte Schutzhülse für das verschiebbare Thermoelement, mit dem die Temperatur vom Vorerhitzer E und Kontakt-raum D abgetastet werden kann, eingebracht werden mußte. Die Verbindung zwischen Verdampfer A und Kontaktrohr wurde durch ein regelbar elektrisch beheiztes Zwischen-

⁴⁾ DRP. 697421 (1938).

⁵⁾ Holl.P. 61 746, Chem. Abstr. **43**, 682 (1949).

⁶⁾ H. E. HÖLSCHER u. D. F. CHAMBERLEIN, Ind. Engng. Chem. **43**, 1579 (1951).

rohr C mit Meßstelle M 4 hergestellt. Der eigentliche Heizofen für Vorheizer und Kontaktrohr bestand aus einem Kupferrohr, das mit zwei getrennten Heizwicklungen (für G 1 1250 Watt, G 2 1300 Watt) versehen war, deren Temperatur über M 1 und M 2 automatisch gesteuert wurde. Das Rohr enthielt 225 ml Kontakt. Das Zwischenstück C konnte herausgenommen und durch eine Zugabevorrichtung für solche höher siedenden Substanzen ersetzt werden, für deren Verdampfung die Temperatur des Ölbades B nicht mehr ausreicht. Der Vorerhitzer E war dann gleichzeitig der Verdampfer. Man füllt ihn dann am besten mit indifferenten Füllkörpern.

In Abb. 2 ist die Zugabevorrichtung mit Dosierung des Anilins dargestellt. A ist ein Tropftrichter zur Regelung des Anilinzulaufs, A₁ ein Niveaugefäß mit Überlauftrichter, um einen konstanten Zulaufdruck zur Kapillare A₂ zu halten. A₂ ist eine geeichte Kapillare, die bei einem gut filtrierten Anilin eine sehr genaue und gleichmäßige Dosierung ermöglicht.

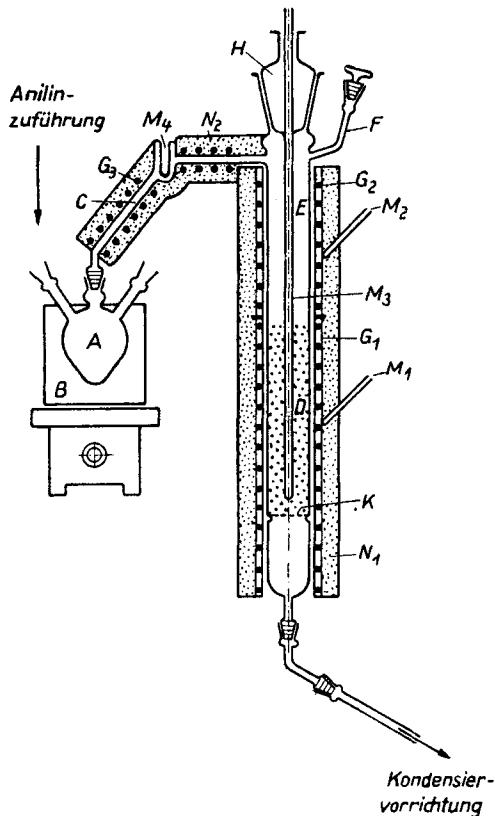


Abb. 1. A Verdampfer, B Ölbad, C Zwischenstück, D Kontaktraum, E Vorerhitzer, F Ansatz zum Einbringen des Kontaktes, G₁ Kontaktraumheizung, G₂ Heizung des Vorerhitzers, G₃ Heizung des Zwischenstückes, H Verschlussschliff, I Inertgaszuführung, K Porzellansiebplatte, M₁₋₄ Meßstellen, N₁₋₂ Isolierung

Vom Verdampfer A (Abb. 1) wurde der Anilindampf mit Inertgas durch Vorheizer und Kontaktrohr von oben nach unten geleitet.

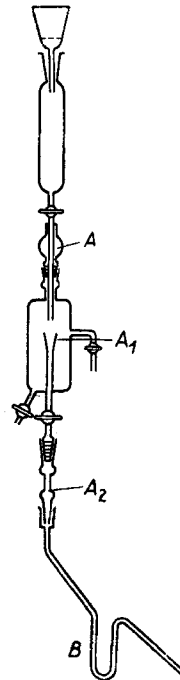


Abb. 2. Dosiervorrichtung für Anilin

Für kleintechnische Versuche wurde eine Apparatur aus Edelstahl entwickelt, deren endgültige Form in Abb. 3 dargestellt ist.

Das Kontaktrohr hatte eine Länge von 65 cm, einen Querschnitt von 33,3 cm² und enthielt 1 Liter Kontakt Schutzhülsen für verschiebbare Thermoelemente waren von oben und unten eingeführt (M₃, M₄). Mit dem oberen Flansch E₂ war ein Verdrängungskörper D verbunden, um eine schnelle Aufheizung der eintretenden Anilindämpfe zu gewährleisten. Das Kontaktrohr wurde direkt elektrisch geheizt, doch befand sich zwischen Wand und Wicklung eine aus „Thermonit“ bestehende Einbettungsmasse als Isolierschicht. Vorerhitzer und Kontaktraum besaßen getrennte Heizwicklungen von je 1100 Watt.

Der aus V₂A-Metall bestehende Verdampfer A enthielt zur Erhöhung seiner Leistung ebenfalls einen Verdrängungskörper und wurde von außen mit 500 Watt beheizt.

Die Diphenylaminbildung ließ sich am einfachsten an Hand des Brechungsexponenten verfolgen. Dieser ändert sich in Mischungen mit Anilin linear (siehe Abb. 9). Die Fehlergrenze der Bestimmung lag innerhalb 0,5–1%. Nebenher entstand nur Ammoniak und etwa 0,1% Carbazol. Die Ausbeute an Diphenylamin war immer 96–98% d. Th. ber. auf Anilin.

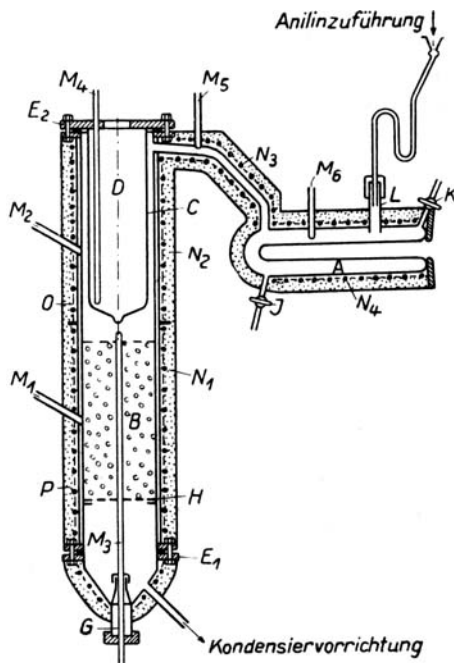


Abb. 3. Kleintechnische Apparatur zur katalytischen Herstellung von Diphenylamin. A Verdampfer, B Kontaktraum, C Vorerhitzer, D Verdrängungskörper, E_{1,2} Flansche, G Stopfbuchse, H V₂A-Siebplatte, J Auslaßhahn, K Inertgaszuführung, L Substanzzuführung, M₁₋₆ Meßstellen, N₁ Kontaktraumbeheizung, N₂ Beheizung des Vorerwärmers, N₃ Zwischenheizung, N₄ Heizung des Verdampfers, O Isolierschicht, P Außenisolierung

Kontakte

Es wurden Aktivtonerden technischer Herkunft sowie selbst hergestellte verwendet⁷⁾. Die folgende Tab. 1 zeigt verschiedene von uns geprüfte Kontakte und ihre Leistung. Daraus ergibt sich, daß Aktivtonerden ohne Zusätze die beste Wirkung haben und hiervon wieder die aus

⁷⁾ Eine Anzahl erhielten wir von den Leuna-Werken, wofür den Herren Dr. NICOLAI und Dr. MÜNZING bestens gedankt sei.

Tabelle 1
Übersicht der eingesetzten Kontakte und ihre katalytische Aktivität

Kontakt	hergestellt aus, bzw. Substanz	Aktivität in % Diphenylamin		Dauer des Versuches in Stunden
		Anfangswert	Endwert*)	
L ₃	Aluminiumsulfat (Aluminiumoxyde)	39,8	24,6	24
L ₆		37,8	23,0	24
L ₇		40,0	25,0	26
L ₈		41,6	28,0	28
M ₁	Natriumaluminat (Aluminiumoxyde)	25,4	23,0	12
M ₂		27,0	20,0	12
M ₃		19,0	11,7	24
M ₄		17,2	10,2	26
M ₅		12,0	2,2	26
M ₆		34,8	13,4	28
M ₇		21,8	1,5	28
M ₈		33,2	16,9	16
M ₉		22,2	9,9	14
K ₂	Aluminiumisopropylat	19,0	16,1	16
K ₃	Aluminiumnitrat	32,6	19,2	26
K ₄	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -Mischkontakt	16,5	6,3	24
K ₅	Kontakt N ₁ + Aluminiumoxyd	18,0	12,0	12
N ₁	Kieselgel (weitporig)	—	—	12
N ₂	Kieselgel (engporig)	0,5	2,2	14
N ₃	Mischgel (50% SiO ₂ + 50% natürliche Tonerde (Chinaclay))	1,8	3	12

*) Endwert bedeutet Umsatz bei Abbruch des Versuches.

Aluminiumsulfat hergestellten (L). Diese müssen aber, wie wir noch sehen werden, eine ganz bestimmte Struktur haben. Die als L-Tonerden bezeichneten sind aus Aluminiumsulfat, die als M-Tonerden aus Aluminat hergestellt. Die L-Tonerden sind früher von der BASF, Ludwigshafen, hauptsächlich für die Dehydratisierung von Alkohol zu Äthylen entwickelt worden. Sie bewährten sich auch für die Diphenylaminbildung am besten. Die Tonerde K₂ wurde von uns aus Aluminiumisopropylat, K₃ aus Aluminiumnitrat erhalten. Der Kontakt K₄ ist ein Aluminium-Siliciummischkontakt, den wir aus einer Mischung von Aluminiumisopropylat und Siliciumtetrachlorid, die sich ineinander lösen, durch gemeinsame Ausfällung mit verdünnter Ammoniaklösung herstellten. Wir hatten von diesem neuartigen Kontakt etwas besonderes erwartet, waren aber enttäuscht. N₁ und N₂ sind ein weit- und ein engporiges

Kieselgel, N₃ ein Mischgel von natürlich vorkommender Tonerde und Kieselgel im Verhältnis 1:1.

Ein Sulfatgehalt eines Kontaktes war an einer Bildung von Schwefelwasserstoff zu erkennen, so stark sind die hydrierenden Momente in dem Prozeß. Die Zugabe von 0,5% Nickel zum Kontakt und Zusatz von Wasserstoff bewirkte aber eine Minderung des Umsatzes⁸⁾.

Die katalytische Aktivität der Tonerden ist sehr unterschiedlich. Von den Kieselgelen erwies sich das weitporige als völlig inaktiv, während das engporige einen geringen Umsatz bewirkte. Das Gel N₁ konnte durch Aufbringen von Aluminiumoxyd wirksam gemacht werden (K₅ ergab 18% Diphenylamin). Das Mischgel N₃ mit 50% natürlich vorkommender Tonerde war fast unwirksam. Alle Versuche wurden bei einer Temperatur von 450° gemacht und 20–25 g Anilin pro Stunde bei 225 ml Kontakt durchgesetzt. Es muß noch erwähnt werden, daß ein Gehalt an Na-Ionen blockierend wirkt. Die Wirkung des Kontaktes M₇ konnte durch 20stündiges Behandeln mit Salzsäure von einem Anfangswert des Umsatzes von 22% auf 31% gesteigert werden. Das ist bedeutsam im Hinblick auf den Reaktionsmechanismus.

Allen Versuchen gemeinsam ist ein verschieden schnelles Abklingen der Wirkung.

Die Kontakte L₃, L₈, M₂ und M₄ wurden auf ihre Zusammensetzung analytisch untersucht. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Tabelle 2
Oberfläche und Porengrößenverteilung

		L ₃	L ₈	M ₂	M ₄
Al ₂ O ₃	} in % der bei 1100° geglühten Substanz	99,75	99,7	99,55	99,22
SiO ₂		0,11	0,09	0,12	0,19
Fe ₂ O ₃		0,007	0,001	0,07	0,11
SO ₄	} in % der bei 150° ge- trockneten Substanz	0,019	0,01	0,05	0,58
NaCl + KCl		0,11	0,12	0,28	0,31
Glühverlust in %		17,6	26,7	25,4	39,9

Um die Ursachen für die außerordentlich schwankenden Aktivitäten der Aluminiumoxyde zu finden, wurde die Oberfläche nach der BET-Methode und die Verteilung der Porengröße bestimmt. Die Messungen wurden von Frl. Dr. K. WENCKE in dem von Herrn Prof. Dr. G. RIENÄCKER geleiteten Institut für anorganische Katalyseforschung der DAdWzB durchgeführt. Über die Methodik dieser Bestimmung wurde

⁸⁾ Die Zugabe einer kleinen Menge Jod zum Anilin hatte keinen Effekt.

im Jahre 1954 von RIENÄCKER und WENCKE ausführlich berichtet⁹⁾. Die Adsorptionsmessungen wurden hier bei 0° mit n-Butan gemacht. Vor Beginn der Messungen wurden die Proben bis auf N₃-N₅, die bei 450° vorbehandelt wurden, 1 Stunde bei 250° und einem

Tabelle 3
Oberflächengrößen und katalytische Aktivität

Kontakt	Oberfläche m ² /g	Katalytische Aktivität % Diphenylamin (in 12 Stunden)
L ₃	227	35,5
L ₆	297	34,4
L ₇	248	36,4
L ₈	259	36,8
M ₁	260	24,3
M ₂	153	23,0
M ₃	277	16,6
M ₄	156	15,8
M ₅	280	7,8
K ₂	159	17,9
K ₃	322	28,1
K ₄	180	13,1

Druck von 10⁻³ Torr ausgeheizt.

In der nebenstehenden Tab. 3 sind die Oberflächenwerte und die katalytische Aktivität zusammengestellt. Man sieht, daß hier kein unmittelbarer Zusammenhang besteht.

In den folgenden Abb. 4, 5 und 6 sind die Porengrößenverteilungskurven der L-, M- und K-Kontakte zusammengestellt. Man sieht, daß bei den L-Tonerden jeweils ein Porenradius bestimmter Größe deutlich vorherrschte. Die Tonerde L₈ hatte zwei bevorzugte Porensysteme.

L₈, die eine sehr schmale Kurve ergab, war der am besten wirksame Kontakt. Die M-Kontakte (aus Aluminium hergestellt) hatten ziemlich gleichmäßige Porengrößen, verteilt über einen großen Bereich. Lediglich eine Tonerde M₃ hatte eine bevorzugte Porengröße, ähnlich L₈, lieferte aber nur die Hälfte des Umsatzes. Ähnlich

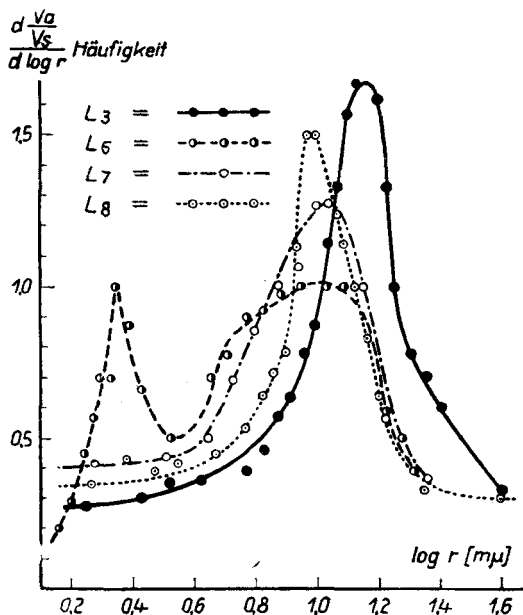


Abb. 4

⁹⁾ G. RIENÄCKER u. K. WENCKE, Chem. Techn. 6, 577 (1954); G. RIENÄCKER, Beiträge zur Kenntnis der Wirkungsweise von Katalysatoren und Mischkatalysatoren, Abhandlungen der Dtsch. Akad. d. Wiss., Akademie-Verlag, Berlin, 1956.

gleichmäßig war die Verteilung bei den Tonerden K_3 und K_4 . Der Kontakt K_2 dagegen, der aus Aluminiumisopropylat hergestellt wurde, hatte ein Porensystem, in welchem die Porendurchmesser zwischen 200 und 500Å deutlich überwogen.

K_2 ist bezüglich seines Gefüges den L-Tonerden ähnlich und entspricht etwa L_3 . Wie wir aber vorher gesehen haben, ist die Oberfläche von K_3 nur etwa halb so groß wie die der L-Tonerden und entsprechend geringer war auch die Wirkung. Eine strenge Beziehung zwischen Porengröße und katalytischer Aktivität läßt sich, wie man sieht, nicht ableiten. Die Größe der Poren, die für den Teilchen-transport bedeutsam ist, darf einen bestimmten Minimalwert nicht unterschreiten. Andererseits muß aber auch eine möglichst große Oberfläche neben der optimalen Porenverteilung vorhanden sein.

Umsetzung von Anilin zu Diphenylamin

Die Kontakte wurden zunächst 12–14 Stunden auf die jeweilige Reaktionstemperatur erhitzt, um das nicht konstitutionell gebundene Wasser auszutreiben. Die Aktivtonerden sind sehr hygroskopisch und geben bei 450° 15–20% Wasser ab. Die Aktivierung fand in Gegenwart von Stickstoff statt.

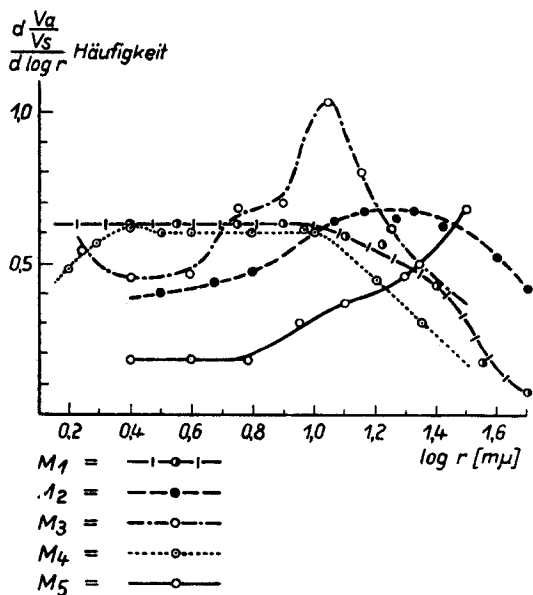


Abb. 5

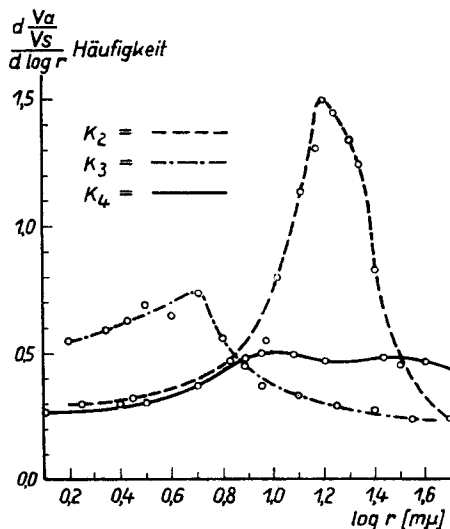


Abb. 6

Einfluß von Spuren Sauerstoff

Als Transportmittel wurde zunächst Stickstoff aus Stahlflaschen verwendet. Es stellte sich heraus, daß der im technischen Stickstoff enthaltene Sauerstoff (1,0–2,5%) die Umsetzung nachteilig beeinflusst. Die oberen Kontaktlagen waren stark mit kohligen Zersetzungprodukten beschlagen. Die Kohlebildung wurde durch Sauerstoffspuren begünstigt. Es ist bekannt, daß aromatische Amine Addukte mit Sauerstoff liefern. Diese sind vermutlich die Veranlassung für die Kohlebildung. Wenn man den Sauerstoff nach der üblichen Methode mit einem auf Infusorienerde niedergeschlagenen Kupferkontakt bei etwa 200° restlos entfernte, so wurde die Kohlebildung hinten gehalten, und die Lebensdauer des Kontaktes war wesentlich größer¹⁰⁾. Wenn wir nachher den vermutlichen Reaktionsmechanismus betrachten, so wird

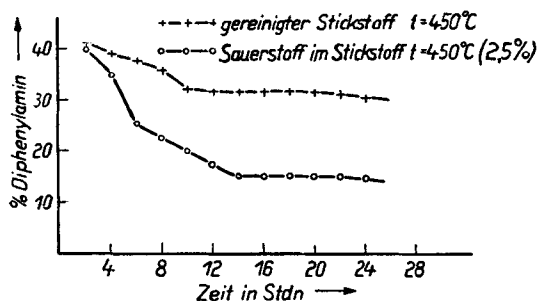


Abb. 7. Technischer und sauerstofffreier Stickstoff

dies verständlich. Die Kurven auf Abb. 7 zeigen den Umsatz von Anilin zu Diphenylamin in Abhängigkeit von der Zeit bei 450° in Gegenwart von technischem Stickstoff und von völlig sauerstofffreiem Stickstoff. Man sieht, daß die Leistung im ersten Fall schon nach 14 Stunden von 40 auf 15% Diphenylamin gesunken war. Bei sauerstofffreiem Arbeiten betrug er noch 30%. Das Abfallen der Kontaktleistung ging parallel mit der Kohleabscheidung. Die Gewichtszunahme des Kontaktes durch Kohlebildung war bei Ausschluß jeder Spur Sauerstoff ebenfalls entsprechend geringer.

Temperaturabhängigkeit des Umsatzes

Es bestand eine starke Abhängigkeit des Umsatzes von der Temperatur. Erst bei 370° setzte die Umsetzung merklich ein. Eine entscheidende Steigerung ergab sich bei 430–450°. Oberhalb 450° war ein verstärkter Abfall der Leistung zu beobachten. Sie rührte von einer gesteigerten Kohlebildung her, die die Kontaktfläche inaktivierte. In demselben Maße nahm das Gewicht des Kontaktes infolge Ablagerung von Zersetzungsprodukten zu. Bei 500° war die Carbazolbildung gesteigert, es waren bereits 0,5% im Reaktionsprodukt.

¹⁰⁾ DWP. 12023 vom 17. 8. 54.

Versuche über die Durchsatzgeschwindigkeit ergaben, daß eine Raumgeschwindigkeit zwischen 0,22 und 0,4 g Anilin pro cm³ Katalysator und Stunde am günstigsten ist. Das ergibt eine Strömungsgeschwindigkeit von etwa 2 cm³ pro Sekunde und eine Verweilzeit von etwa 20 Sekunden.

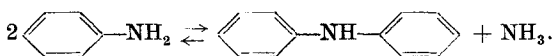
Regenerierung des Kontaktes

Alle Versuche ließen sich auch im kleintechnischen Maßstab reproduzieren. Aber auch im günstigsten Falle sank die Leistung des Kontaktes in 66 Stunden auf etwa die Hälfte, so daß also nach 3–4 Tagen eine Regenerierung nötig war. Bei der Regenerierung mit Luft trat sehr starke Erwärmung ein. Um ein Sintern der Kontaktoberfläche durch Überhitzung zu vermeiden, wurde die Regenerierung bei 470° unter Verwendung von mit Stickstoff verdünnter Luft durchgeführt. Der Kontakt wurde bei der Regenerierung zur vollen Leistungsfähigkeit wieder belebt.

Diphenylaminbildung als Gleichgewichtsreaktion

Wie eingangs erwähnt, haben HOELSCHER und CHAMBERLAIN für die Diphenylaminbildung aus Anilin in der Dampfphase einen Wert von annähernd 10²⁸ für die Gleichgewichtskonstante angegeben. Danach wäre das Gleichgewicht derart zugunsten des Diphenylamins verschoben, daß die Rückreaktion, also die Bildung von Anilin aus Diphenylamin und Ammoniak nicht erfolgen könnte.

Wir konnten aber zeigen, daß bei 450° in Gegenwart von Tonerde, z. B. Kontakt L₈, aus Diphenylamin und Ammoniak Anilin gebildet wird. Ohne Katalysator trat bei der gleichen Temperatur weder die Hin- noch Rückreaktion ein. Für die Bildung von Diphenylamin aus Anilin wurden an diesem Kontakt Umsatzwerte von etwa 40% gefunden. Wenn man geschmolzenes Diphenylamin in den Vorwärmer der Apparatur eintropfte und Ammoniak im Verhältnis 1 Mol Diphenylamin zu 1,3 Mol Ammoniak einleitete, so wurden 38,8% Anilin erhalten, d. h. es stellte sich der gleiche Umsetzungsgrad ein. Danach ist die Diphenylaminbildung in der Dampfphase als Gleichgewichtsreaktion zu formulieren:



Damit ist es aber auch verständlich, warum es nie gelang, das Anilin bei einmaligem Durchsatz vollständig in Diphenylamin überzuführen. Die Grenze der Umwandlung liegt bei 450° bei etwa 60%. Erst wenn das Ammoniak entfernt ist, kann das Anilin weiter reagieren.

Inaktivierung und Wiederbelebung des Kontaktes

Der Umsatz von Anilin zu Diphenylamin in flüssiger Phase wird unter Druck bei erhöhter Temperatur und Verwendung von sauren Katalysatoren, z. B. Salzsäure oder Phosphorchloriden durchgeführt, wobei man das Ammoniak abblasen läßt. Dies ist ein Hinweis dafür, daß die Ammoniakabspaltung durch Ausbildung einer Ammonium-Struktur begünstigt wird. Bekanntlich ist die C—N⁺-Bindung gegenüber der einfachen C—N-Bindung labiler und leichter spaltbar.

Wir konnten zeigen, daß die in den Aluminiumoxyden vorhandenen Hydroxylgruppen einen wesentlichen Einfluß auf die Umsetzung ausüben: Der Kontakt L₈ wurde 8 Stunden bei 900° in einem Muffelofen

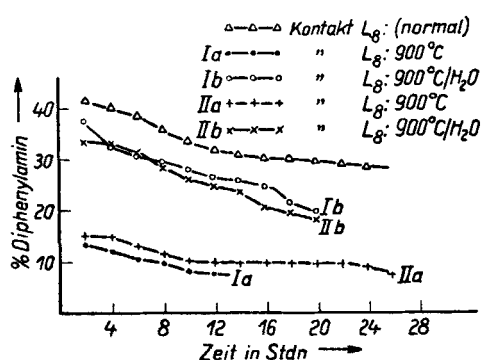


Abb. 8

erhitzt, wobei ein gut getrockneter Luftstrom übergeleitet wurde. Die so behandelte Tonerde zeigte einen starken Abfall der katalytischen Aktivität (siehe Abb. 8, Ia, IIa). Hierfür könnten gewisse Änderungen der Struktur verantwortlich gemacht werden. Wie eine Untersuchung durch Frl. Dr. WENCKE ergab, hatte sich die Oberflächengröße und Porenverteilung deutlich geändert.

Der Zahlenwert für die Oberfläche war unter die Hälfte gesunken und der häufigste Porendurchmesser hatte sich zu größeren Werten hin verschoben. Jedoch erreichte der gleiche auf 900° erhitzte Kontakt bei der Behandlung mit Wasser und anschließender Aktivierung bei 450° unter Sauerstoffausschluß fast die volle ursprüngliche Aktivität des nicht geglühten Kontaktes wieder (Abb. 8, Ib, IIb). Die erneute Anlagerung von Wasser war mit einer Wärmetönung verbunden. Die Oberfläche änderte sich dabei nicht (Tab. 4).

Tabelle 4

Die Aktivität der Proben 2 und 3 sind Mittelwerte aus 2 Versuchen

Nr.	Probe	Oberfläche m ² /g	Häuf. Poren- durchm.	Relat. Häufig- keit	Aktivierungs- temperatur °C	Aktivität % Diphenylamin/ 12 Stunden
1	L ₈ (normal)	259	200	1,5	450	36,8
2	L ₈ (900°)	99 u. 98	560	1,85	900	11,4
3	L ₈ (900°, u. H ₂ O)	109 u. 96	490	1,2	450	30,1

Vergleich der verschieden behandelten Proben des Kontaktes L₈

Dagegen wird durch die Aufnahme von Wasser das Maximum der Porengrößenverteilung zu kleineren Werten hin verschoben und ist nicht mehr so ausgeprägt. Es ist also eine Verengung der Poren eingetreten, erkennbar an einer Vermehrung der engen Poren, die aber nicht etwa auf eine adsorbierte Wasserhaut zurückzuführen ist, denn sie bleibt auch bei 450° erhalten. Der Wassergehalt ist also der entscheidende Faktor für den Unterschied in der Wirkung der Kontakte. Es handelt sich wahrscheinlich um eine Verbindungsbildung zwischen Aluminiumoxyd und Wasser, wobei eine Art Peptisierung der Oberflächenschicht eintritt, die aber infolge des relativ großen Porendurchmessers der bei 900° erhitzten Proben nicht zu einer meßbaren Verkleinerung der Oberfläche führt. Die unterschiedlichen Aktivitäten der beiden Kontakte sind auf Grund ihres Porengefüges nicht zu erklären. Demzufolge müßte die Wasserbehandlung für die Unterschiede in der Aktivität entscheidend sein.

Die Struktur des γ -Aluminiumoxydes

Über die Struktur des γ -Aluminiumoxydes bestehen ganz bestimmte Vorstellungen, die dieses Oxyd der Klasse der Spinelle zuordnen. Nach A. EUCKEN¹¹⁾ ist es für das γ -Al₂O₃ charakteristisch, daß nur ein gewisser Prozentsatz der Oberfläche katalytisch wirksam ist, der sich aus einer im Gitterbau gesetzmäßig verankerten Fehlstruktur ergibt. Im Gitter eines Spinells der Formel MgO · Al₂O₃ sind $\frac{2}{3}$ der Mg-Ionen durch Al-Ionen ersetzt, dagegen bleiben die Stellen des restlichen Drittels der Mg-Ionen unbesetzt. So sind etwa $\frac{1}{9}$ der Stellen, die in einem normalen Spinell von Metallionen eingenommen werden, im γ -Al₂O₃ unbesetzt. Das auf diese Weise zwar valenzmäßig abgesättigte Gitter des γ -Al₂O₃ wird an den natürlichen Defektstellen, die zu einer gewissen Polarität Anlaß geben, besonders positive Ionen anziehen und anzulagern versuchen. Es ist anzunehmen, daß diese Polarität besonders an der Oberfläche des Gitters ausgeprägt ist, so daß die Hydroxylgruppen, die von der Herstellung her vorhanden sind, oder durch Dissoziation des Wassers gebildet werden, in erster Linie an der Oberfläche angereichert sind.

In diesem Zusammenhang ist es bemerkenswert, daß der Kontakt M₇ nach der Behandlung mit 0,1 n-Salzsäure in seiner katalytischen Aktivität um etwa 9% höher lag als der gleiche Kontakt, der nicht in der Weise vorbehandelt war. An dieser Stelle sei nochmals auf das holländische Patent⁵⁾ hingewiesen, in welchem festgestellt wird, daß eine Aluminattonerde in ihrer katalytischen Leistung bedeutend gesteigert werden kann, wenn sie eine Behandlung mit 2 n-Salzsäure erfährt. Während nun durch die Anlagerung der Wasserstoffionen zusätzliche Hydroxylgruppen geschaffen werden können, werden die aktiven Stellen durch Alkaliionen blockiert und demzufolge für die Umsetzung katalytisch unwirksam. Bei der Salzsäureeinwirkung findet offensichtlich ein Austausch der Alkali gegen Wasserstoffionen statt, wobei in demselben Maße, wie eine Rückbildung der Hydroxylgruppen erfolgt, auch eine Erhöhung der katalytischen Aktivität eintritt.

¹¹⁾ A. EUCKEN, Naturw. **34**, 374 (1947) und **36**, 48 (1949)

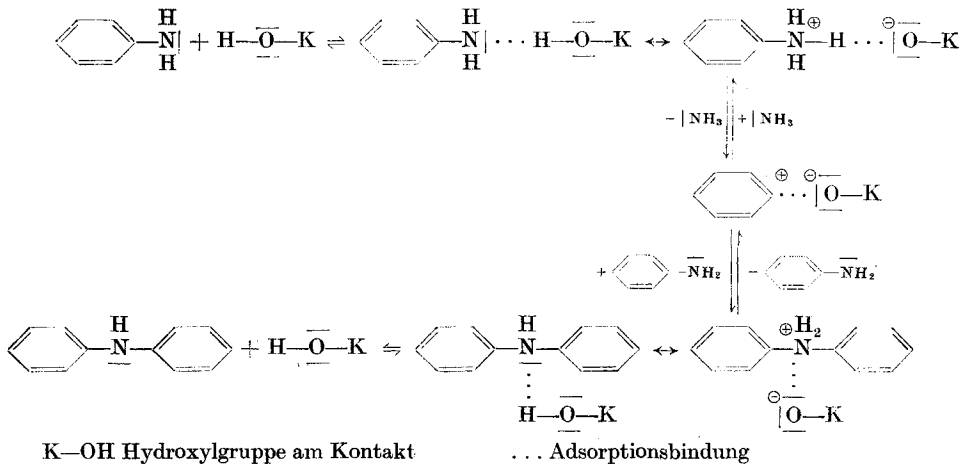
Reaktionsmechanismus der Diphenylaminbildung

Nach dem oben Gesagten kann man versuchen, einen Reaktionsmechanismus aufzustellen. Da die Reaktion umkehrbar ist, müssen sowohl bei der Hin- als auch Rückreaktion Zwischenzustände durchlaufen werden, die beiden Abläufen gemeinsam sind. Hierfür kommt die Bildung von Phenylammonium- und Phenylcarbeniumionen in Frage. Außerdem müssen H-Ionen mitwirken.

Ein Wasserstoffion einer Hydroxylgruppe des Kontaktes bildet zunächst mit einer Aminogruppe ein Ammoniumion. Die Aminogruppe wird als Ammoniak abgespalten, und es entsteht ein Phenylcarbeniumion. Dieses reagiert mit einem Anilinmolekül zum Diphenylammoniumion, welches unter Bildung von Diphenylamin ein H-Ion abspaltet.

Es scheint also hier eine Wasserstoffaustauschkatalyse vorzuliegen, wie sie von EUCKEN und WICKE bei der Abspaltung von Wasser aus Isopropylalkohol festgestellt wurde¹²⁾.

Das folgende Reaktionsschema soll die Diphenylaminbildung am Aluminiumoxydkontakt als Ionen-Mechanismus deuten. K bedeutet den Katalysator, der OH-Gruppen trägt, die Punkte deuten eine adsorptive Bindung an. Nach Ausbildung der Ammonium-Struktur erfolgt NH₃-Abspaltung und Bildung von Phenylcarbenium-Kation und Katalysator-Anion. Mit Anilin entsteht Diphenylammonium-Ion, das unter Abgabe eines H-Ions die Hydroxylform des Katalysators zurückliefert und dabei Diphenylamin liefert. Alles sind Gleichgewichte. Geht man daher von Diphenylamin aus, so verläuft die Reaktion in derselben Weise rückwärts zum Anilin.



¹²⁾ A. EUCKEN und E. WICKE, Z. Naturforsch. **2a**, 163 (1947); E. WICKE, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **52**, 86 (1948)

Reaktion von Anilin und Diphenylamin am Al_2O_3 -Kontakt

Die Kondensation von Aminen unter Ammoniakabspaltung ist mit der Dehydratisierung von Alkoholen vergleichbar. Es ist bekannt, daß diese in der flüssigen Phase in Gegenwart von Säuren über Oxoniumstrukturen verläuft, und man kann annehmen, daß der Weg am Aluminiumoxyd-kontakt derselbe ist. H-Ionen von Hydroxylgruppen des Kontaktes greifen bei der Dehydratisierungsreaktion ein, wie von EUCKEN und WICKE bewiesen wurde¹²⁾. Danach können wir auch für die Dehydratisierung von Alkoholen in der Dampfphase ein der Diphenylaminbildung analoges Formelschema aufstellen, und es läßt sich die Bildung von Äthern und Olefinen gut erklären. Es ist daher verständlich, daß die für die Dehydratisierungsreaktion optimal wirksamen Kontakte (hier „L-Tonerden“) auch für die Diphenylaminbildung am besten geeignet sind.

Zusammenfassung

1. Die höchste Wirksamkeit bei der Diphenylaminbildung aus Anilin haben Al_2O_3 -Kontakte mit einer ganz bestimmten, eng begrenzten Porengröße. Diese werden am besten aus Aluminiumsulfat hergestellt. Zugleich ist aber für eine gute Wirksamkeit eine bestimmte Mindestoberfläche nötig. Bei einer aus Aluminiumisopropylat erhaltenen Tonerde wurde zwar eine günstige Porenverteilung, nicht jedoch die optimale Oberfläche erreicht, weshalb sie weniger katalytisch wirksam ist.

2. Das rasche Abfallen der Leistung der Kontakte ist zum Teil auf die Wirkung kleiner Mengen Sauerstoff im Trägergas zurückzuführen. Absoluter Ausschluß von Sauerstoff erhöht die Lebensdauer der Kontakte um das 3–4fache. Die Regeneration erfolgt zweckmäßig durch mit Stickstoff verdünnte Luft, um lokale Überhitzung zu vermeiden.

3. Wirksam in den Tonerdekontakten sind OH-Gruppen. Diese können durch Glühen entfernt (Inaktivierung) und durch Bewässern wieder zugefügt werden (Wiederbelebung). Alkali-Ionen im Kontakt, die sehr festgehalten werden, hemmen die Wirksamkeit. Durch eine Säurebehandlung können alkalimetallhaltige Tonerden wirksamer gemacht werden.

4. Die Diphenylaminbildung ist eine Gleichgewichtsreaktion. Aus Diphenylamin und Ammoniak am Al_2O_3 -Kontakt wird Anilin erhalten. Deshalb ist der Umsatz von Anilin immer nur teilweise möglich (höchstens 60%).

5. Die Reaktion unterliegt einem Ionenmechanismus. Durch H-Ionen des Katalysators werden Ammonium-Ionen gebildet, die Ammoniak

abspalten. Das so entstandene Phenylcarbenium-Ion reagiert mit dem Anilin zu Diphenylamin.

6. Für die Dehydratisierung von Alkoholen zu Olefinen in der Dampfphase am Al_2O_3 -Kontakt läßt sich ein ähnlicher Reaktionsmechanismus, der über Oxonium-Ionen verläuft, aufstellen.

Beschreibung der Versuche

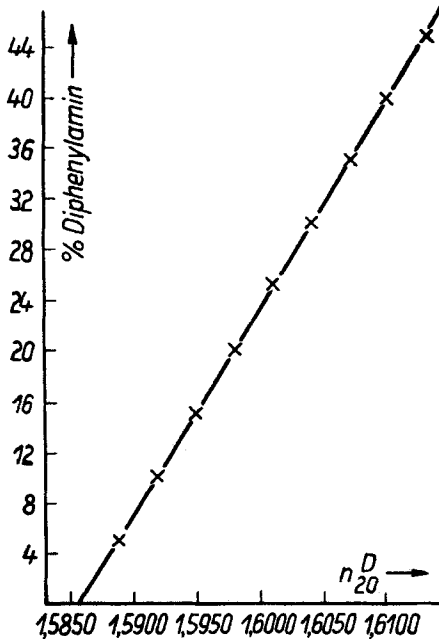


Abb. 9

Daten des eingesetzten Anilins:

Kp_7 : 62–64° n_D^{20} : 1,5856–1,5860,

Kp_{15} : 76–78° Schmp.: –6,5 bis –7,5°.

Es wurde auch über Oxalat gereinigtes Anilin hergestellt (Kp_{12} : 73–74°, n_D^{20} : 1,5860). Dieses lieferte am Kontakt L_8 dieselben Werte wie nur destilliertes Anilin.

Eichkurve für Anilin-Diphenylamin-Gemische.

Es wurden Mischungen mit bestimmten Prozentgehalten hergestellt und der Brechungsindex mit einem ABBÉ-Refraktometer bei 20° mit Na-Licht bestimmt. Dabei ergab sich die Kurve der Abb. 9.

Beispiel für Prüfung eines Kontaktes (L_8)

225 ml Kontakt, Korngröße 2–4 mm.

$t = 450^\circ$, 22 g Anilin/Std.

12 Stunden bei 450° im gereinigten Stickstoffstrom aktiviert.

Mittlerer Umsatz in 24 Stunden: 33,4%

Mittlerer Umsatz in 12 Stunden: 36,8%

Probe	n_D^{20}	%	Probe	n_D^{20}	%
1	1,6112	41,6	7	1,6046	30,8
2	1,6101	40,0	8	1,6049	29,8
3	1,6093	38,5	9	1,6041	30,1
4	1,6075	35,7	10	1,6036	29,2
5	1,6062	33,4	11	1,6032	28,6
6	1,6051	31,7	12	1,6028	28,0

Durchführung der Reaktion in Gegenwart von ungereinigtem und sauerstofffreiem Stickstoff

1. Ungereinigter Stickstoff

225 ml Kontakt L_8 , Korngröße 2–4 mm,

$t = 450^\circ$, 22 g Anilin/Std.

Der Kontakt wurde zunächst 10 Stunden in Gegenwart von Stickstoff aktiviert und während der Umsetzung weiterhin unter Stickstoff gearbeitet. Dabei betrug die Menge 6 l/Std.

Der Stickstoff enthielt 2,5% Sauerstoff.

Probe	n_D^{20}	%	Probe	n_D^{20}	%
1	1,6102	40,1	7	1,5951	15,4
2	1,6071	35,2	8	1,5950	15,3
3	1,6012	25,1	9	1,5950	15,3
4	1,5995	22,6	10	1,5948	15,0
5	1,5980	20,0	11	1,5947	14,9
6	1,5964	17,5	12	1,5945	14,5

Um die Gewichtszunahme des Kontaktes festzustellen, wurde dieser vor Beginn der Reaktion auf 200° abgekühlt und in einer verschlossenen Flasche gewogen. Nach Beendigung des Versuches wurde der Kontakt noch eine weitere Stunde im Stickstoffstrom erhitzt, um die Reste an Anilin bzw. Diphenylamin zu entfernen. Nach Abkühlung auf 200° erfolgte die Wägung unter denselben Bedingungen. Bei 120 g Kontakt betrug die Gewichtszunahme 10,12 g, (9,44%). In den oberen Lagen war der Kontakt stark mit dunklen, kohlehaltigen Zersetzungsprodukten beschlagen.

2. Gereinigter Stickstoff

225 ml Kontakt L₈, Korngröße 2–4 mm,

t = 450°, 22 g Anilin/Std.

Der Kontakt wurde 12 Stunden im gereinigten Stickstoffstrom aktiviert. Die Befreiung vom Sauerstoff erfolgte über dem Kupferturm nach MEYER und RONGE¹³⁾. Während des Versuches wurden 6 l gereinigter Stickstoff pro Stunde eingeleitet.

Probe	n_D^{20}	%	Probe	n_D^{20}	%
1	1,6108	41,0	7	1,6050	31,6
2	1,6097	39,1	8	1,6052	32,0
3	1,6088	37,7	9	1,6052	32,0
4	1,6076	35,8	10	1,6051	31,7
5	1,6055	32,3	11	1,6048	31,2
6	1,6050	31,6	12	1,6044	30,6

Die Gewichtszunahme des Kontaktes betrug bei 118,6 g Katalysator 4,5 g (4,16%). Der Kontakt zeigte eine gewisse Vergrauung, war jedoch nicht so stark mit Kohlungsprodukten beschlagen wie im vorhergehenden Versuch.

Herstellung von Kontakten

Kontakt K₂

1000 g Aluminiumisopropylat wurden im geschmolzenen Zustand langsam in 4 Liter dest. Wasser von 40° unter Rühren eingebracht. Dabei trat eine schwache Erwärmung

¹³⁾ F. R. MEYER u. RONGE, Angew. Chem. 52, 637 (1939).

ein. Bei 60° wurde noch 4 Stunden nachgerührt, um restliches Isopropylat zu zersetzen. Nach Absaugen und mehrmaligem Waschen mit dest. Wasser wurde der noch feuchte Kuchen zu Kugeln geformt. Die Trocknung erfolgte zunächst im Vakuumtrockenschrank bei 70° und etwa 100 Torr. Die Kugeln, die inzwischen fest und stückig waren, wurden anschließend 10 Stunden bei 450° und 30 Stunden bei 430° im Stickstoffstrom erhitzt.

Kontakt K₃

1000 g kristallisiertes Aluminiumnitrat wurden in 600 ml dest. Wasser gelöst und mit einem großen Überschuß von 16proz. Ammoniak versetzt. Nach 2tägigem Stehen wurde der Niederschlag isoliert und so lange mit dest. Wasser gewaschen, bis das Waschwasser neutral reagierte. Das Aluminiumhydroxyd wurde in Würfel zerschnitten und etwa 40 Stunden bei 70° und 100 Torr getrocknet. Der Kontakt war jetzt stückig, jedoch weich und kreibig. Zur weiteren Aktivierung wurde noch 14 Stunden im Stickstoffstrom bei 450° erhitzt.

Kontakt K₄

Zu 1½ Mol Isopropylat (121,5 g Al(OH)₃) wurden 2 Mol Siliciumtetrachlorid (120 g SiO₂) gegeben und die Mischung auf 60° erwärmt, wobei das Isopropylat in Lösung ging. Diese Lösung wurde im Verlaufe von einer Stunde unter Rühren in 4 l 10proz. Ammoniaklösung gegeben. Die Temperatur wurde auf etwa 10° gehalten. Nach beendetem Eintragen wurde noch 3 Stunden gerührt und dann das Mischgel abgesaugt. Nach nochmaligem Suspendieren in dest. Wasser wurde das Gel isoliert und mehrmals mit dest. Wasser gewaschen. Die Masse wurde zu Kugeln geformt; anschließend 14 Stunden bei 120° getrocknet.

Die Größen 2—4 mm wurden ausgesiebt und weitere 6 Stunden bei 400° im gereinigten Stickstoffstrom aktiviert.

225 ml Kontakt, Größe 2—4 mm, 24 g Anilin/Std., t = 450°.

Probe	n _D ²⁰	%	Probe	n _D ²⁰	%
1	1,5961	16,5	7	1,5909	8,6
2	1,5951	15,4	8	1,5905	8,0
3	1,5942	14,0	9	1,5906	8,2
4	1,5930	12,0	10	1,5904	7,8
5	1,5921	10,5	11	1,5900	7,1
6	1,5920	10,3	12	1,5895	6,3

Kontakt K₅

270 g Silikagel N₁ wurden im Vakuumtrockenschrank 24 Stunden bei 120° getrocknet und anschließend mit einer Lösung von 100 g Aluminiumisopropylat in 500 ml absolutem

Probe	n _D ²⁰	%
1	1,5967	18,0
2	1,5964	17,5
3	1,5950	15,2
4	1,5938	13,4
5	1,5934	12,8
6	1,5930	12,0

Isopropylalkohol versetzt. Nach 2stündigem Erhitzen unter Rückfluß wurde der Isopropylalkohol weitgehendst abdestilliert und der mit Al-isopropylat beschlagene Kontakt 2 Stunden mit Wasserdampf behandelt, um das Propylat zu zersetzen. Das so präparierte Kieselgel wurde isoliert, mehrmals mit dest. Wasser gewaschen und anschließend 10 Stunden bei 120° und etwa 60 Torr getrocknet. Zur weiteren Aktivierung

wurde der auf 2—4 mm zerkleinerte Kontakt 14 Stunden bei 450° im gereinigten Stickstoffstrom erhitzt, und gleich anschließend fand die Umsetzung statt.

225 ml Kontakt, Korngröße 2—4 mm, $t = 450^\circ$, 20 g Anilin/Std.

Isolierung von Carbazol aus dem gewonnenen Rohdiphenylamin

Nach Abdestillieren des Anilins wurden 120 g festes Rohdiphenylamin, das bei 450° in der Dampfphase am Kontakt L_8 erhalten wurde, in 750 ml absolutem Benzol gelöst und unter Rühren getrockneter Chlorwasserstoff eingeleitet. Das ausgefallene Diphenylaminhydrochlorid wurde isoliert und die benzolische Lösung nochmals mit Chlorwasserstoff behandelt. Anschließend wurde die Lösung von festen Bestandteilen getrennt und das Benzol abdestilliert. Es hinterblieb ein gelbbrauner kristalliner Rückstand, der aus wenig Toluol umkristallisiert wurde. 156 mg (0,13% d. Th.) gelbliche Blättchen. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Toluol weiße Blättchen, Schmp. 244—245°. Pikrat: Rote Nadeln, Schmp. 185—187° (Benzol).

Auf dieselbe Weise wurde das Rohdiphenylamin aufgearbeitet, das durch Umsetzen von Anilin bei 500° am Kontakt L_8 erhalten wurde. Die Ausbeute an Carbazol betrug in diesem Versuch 0,5% bezogen auf das eingesetzte Rohdiphenylamin.

Rückreaktion Diphenylamin $\xrightarrow{-NH_2}$ Anilin (Kontakt L_8)

1. Überschuß von Ammoniak

Das eingesetzte Diphenylamin wurde zweimal aus Methanol umkristallisiert, Schmp. 53,5°. Die Umsetzung wurde in der abgeänderten Apparatur durchgeführt, indem etwa 30 g Diphenylamin pro Stunde direkt in das Reaktionsrohr eingetropft wurden. In letzterem befanden sich 225 ml Kontakt L_8 (Korngröße 2—4 mm), der vorher bei 450° im gereinigten Stickstoffstrom aktiviert worden war. Für die Umsetzung bei 450° wurde Ammoniak verwendet, das aus einer Bombe entnommen wurde. Das durchgesetzte Produkt wurde in einer mit Eis-Kochsalz auf -15° gekühlten Vorlage aufgefangen. 94,6 g Diphenylamin wurden eingesetzt. Aus dem durchgesetzten Produkt wurden bis 216° 32,6 g Anilin (31,4% d. Th.) abdestilliert, das nach einem kleinen Vorlauf bei 180—184° siedete. (Acetylderivat, Schmp. 112°.)

2. Umsetzung von Diphenylamin und 1,3 Mol Ammoniak

In einer Stunde wurden 30 g reines Diphenylamin eingesetzt und 6 Liter Ammoniak gasförmig eingeleitet. Die Umsetzung erfolgte wiederum bei 450°; 185 g Diphenylamin wurden eingesetzt. Aus dem Produkt, das den Kontaktraum passiert hatte, wurden unter Normaldruck bis 195° und bei 84—140°/20 mm 79,0 g Anilin (38,8% d. Th.) isoliert.

Behandlung des Kontaktes L_8 bei 900° und nachfolgende Wiederbewässerung

1. 500 ml des Kontaktes L_8 , der auf 2—4 mm zerkleinert war und sich in zwei Schalen zu je 250 ml befand, wurden im elektrischen Muffelofen 8 Stunden auf 900° erhitzt. Während des Erhitzens wurde ein Luftstrom über den Kontakt geleitet, der zunächst über 2 Calciumchloridtürme und anschließend über 2 Phosphorpentoxyd-Rohre getrocknet war. Nach dem Abkühlen des Ofens auf 600° wurde die eine der Schalen in einen geräumigen Exsikkator gebracht, der mit Phosphorpentoxyd gefüllt war. Jetzt wurde der Kontakt möglichst schnell in die auf 300° erhitzte Apparatur I von oben hineingegeben, ein ge-

trockener, vom Sauerstoff befreiter Stickstoffstrom darübergelitet und die Apparatur auf die Versuchstemperatur von 450° geheizt. Das Anilin, das bei der nachfolgenden Umsetzung Verwendung fand, war vorher im Vakuum destilliert, wobei darauf geachtet wurde, daß es möglichst wenig mit Luftfeuchtigkeit in Berührung kam. Die Stellen der Tropfvorrichtung, die mit der Außenatmosphäre in Verbindung standen, wurden durch P₂O₅-Rohre gegen den Zutritt von Luftfeuchtigkeit geschützt. Die Tropfgeschwindigkeit der Kapillare betrug 22 g/Std. Nach einer Reaktionsdauer von 1 Stunde wurde die Zuführung des Stickstoffs beendet. Folgende Tabelle zeigt den Umsatz:

Probe	n _D ²⁰	%	Probe	n _D ²⁰	%
1	1,5938	13,4	4	1,5916	9,8
2	1,5930	12,0	5	1,5906	8,0
3	1,5920	10,4	6	1,5903	7,6

Die zweite Charge des auf 850–900° geglühten Kontaktes wurde nach dem Abkühlen mit destilliertem Wasser übergossen und 2 Stunden auf 50° erwärmt. Das Zusammenbringen des Kontaktes mit Wasser war von einer schwachen Wärmeentwicklung begleitet. Nach dem Erhitzen auf 50° wurde der bewässerte Kontakt noch einige Zeit im Vakuumexsikkator bei 15 Torr stehen gelassen. Nach Abdekantieren des Wassers erfolgte die Trocknung zunächst bei 120° und anschließend im gereinigten Stickstoffstrom 12 Stunden in Apparatur I bei 450°. Der nachfolgende Umsatz von Anilin wird in der Tabelle gezeigt:

Probe	n _D ²⁰	%	Probe	n _D ²⁰	%
1	1,6088	37,6	6	1,6017	26,1
2	1,6057	32,7	7	1,6013	25,5
3	1,6048	30,8	8	1,6004	24,1
4	1,6035	29,5	9	1,5983	20,7
5	1,6028	27,9	10	1,5974	19,1

Erhitzen des Kontaktes auf 470° bei 15 Torr im trockenen Stickstoffstrom führte nicht zur Abspaltung des gebundenen Wassers.

Quantitative Verfolgung der Entwässerung und Wiederbewässerung

Um die Abgabe von Wasser bei den verschiedenen Temperaturen zu verfolgen, wurden 2 Proben des luftfeuchten Kontaktes L₈ zunächst 8 Stunden bei 450° erhitzt und anschließend 8 Stunden bei 850–900°. Nach der Wiederbewässerung wurden die Proben erneut 8 Stunden bei 450° erhitzt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle zusammengestellt:

Probe	Kont. L ₈ luftfeucht	8 Stunden bei 450° erhitzt	8 Stunden bei 850–900° erhitzt	Bewässerung und anschl. 8 Stunden bei 450° erhitzt
1	90,00	73,53	71,65	72,21
2	90,00	73,41	72,02	72,71

Säurebehandlung des Kontaktes M₇

Der Kontakt M₇ wurde in 0,1 n Salzsäure eine Stunde auf 40–50° erhitzt. Nach 20stündigem Stehen wurde der Kontakt isoliert und mehrmals mit dest. Wasser gewaschen. Die Trocknung erfolgte zunächst bei 100°, und anschließend wurde die Temperatur langsam auf 450° erhöht.

225 ml Kontakt, Korngröße 2–4 mm, t = 450°, 25 g Anilin/Std. 12 Stunden bei 450° im gereinigten Stickstoffstrom aktiviert (siehe auch Abb. 8):

I mit HCl behandelt

Probe	n_D^{20}	%
1	1,6047	31,0
2	1,6036	29,2
3	1,6000	23,4
4	1,5981	20,3
5	1,5969	18,3
6	1,5952	15,6

II nicht behandelt

Probe	n_D^{20}	%
1	1,5990	21,8
2	1,5976	19,4
3	1,5942	14,0
4	1,5920	10,4
5	1,5912	9,1
6	1,5892	6,6

Berlin-Adlershof und Wolfen (Krs. Bitterfeld), Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, VEB Farbenfabrik Wolfen.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Februar 1961.