

# Über die Hydrolyse von Anilin.

Von  
F. Patat.<sup>1</sup>

Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck.

Mit 15 Abbildungen.

(Eingelangt am 11. Mai 1945. Vorgelegt in der Sitzung am 27. Juni 1946.)

## Einleitung.

Wird Anilin in saurer wäßriger Lösung gekocht, so bildet sich Phenol nach der Gleichung



Diese bereits seit langem bekannte Umsetzung blieb deshalb ohne nähere Bearbeitung, da sie unter normalen Bedingungen äußerst langsam verläuft und nach kleinem Umsatz zu einem Gleichgewicht führt. Auch die Erhöhung der Temperatur über die kritische Temperatur des Wassers (374,2°) und entsprechende Druckerhöhung ergibt noch Umsatzzeiten von vielen Stunden.

Aus diesem Grunde haben wir diese Reaktion, an ihrer technischen Durchführung interessiert, im überkritischen Gebiet bis zu so hohen Temperaturen durchgeführt, als es die organische Substanz erlaubt und dabei Drucke bis zum praktischen Optimum bei etwa 700 kg/qcm angewandt.

Wenn auch die vorliegenden Ergebnisse noch keine geschlossene Auswertung gestatten, sollen sie doch im folgenden in gedrängter Form mitgeteilt werden, da aus äußeren Gründen eine Weiterverfolgung der Unter-

---

<sup>1</sup> Die in dieser Veröffentlichung verarbeiteten Versuche wurden in den Jahren 1940 bis 1942 in der I. G. Farbenindustrie A. G., Werk Höchst, TA-Verfahrenstechnik, gemeinsam mit Herrn Dr. Ing. G. Seydel unter technisch-wirtschaftlicher Zielsetzung durchgeführt. Für die in der Apparatur 2 ausgeführten Vorversuche haben wir Herrn Dr. G. Schäfer zu danken.

suchung vorerst nicht möglich ist. Immerhin geben die Versuchsergebnisse schon einen guten Überblick über die unter Extrembedingungen ablaufende Hydrolyse und darüber hinaus über das Lösevermögen von überkritischem Wasserdampf für Phosphorsäure und ihre Salze (speziell Ammonsalze), die die wenigen bis jetzt vorliegenden Ergebnisse auf diesem Gebiet ergänzen und, wie wir glauben, auch berichtigen.

### Anordnung und Durchführung der Versuche.

Der Bau einer endgültigen Versuchsapparatur für Temperaturen bis  $500^{\circ}\text{C}$  und Drucken bis  $700\text{ kg/qcm}$  erforderte eine größere Zahl von Versuchen, die dazu dienten, sich an die optimalen Reaktionsbedingungen und an geeignete korrosionsfeste Werkstoffe heranzutasten.

Zu den verwendeten Apparaturen waren folgende:

*Apparatur 1* bestand aus Einschließrohren aus Hochdruckstahl, der bei einer Wärmefestigkeit bis  $500^{\circ}$  einen Druck bis  $500\text{ at}$  vertrug; die lichte Weite war  $24\text{ mm}$ . Die Rohre waren mit Silber ausgekleidet und hatten bei einer Länge von zirka  $60\text{ cm}$  rund  $140\text{ cm}$  Inhalt. Sie wurden in der Regel bis zur Hälfte mit Reaktionsflüssigkeit gefüllt und in einem gasgeheizten Aluminium-Blockofen aufgeheizt. Die Temperatur wurde mit Thermoelementen an der Außenwand der Stahlrohre und in ihrem Innern mittels eines Thermometerrohres gemessen. Der Hauptnachteil dieser Anordnung lag darin, daß die Heizung nicht genügend rasch erfolgen durfte, da sonst die Blindflansche nicht hielten. Diese mußten vielmehr während der Anheizungsperiode laufend nachgezogen werden. Die lange Anheizungs- und Abkühlungsperiode bedingte aber merkliche Fehler im Umsatz bei der gewählten Temperatur, die besonders bei kurz dauernden Versuchen störend waren.

Zur Eliminierung dieser Fehler wurde ein Teil der Versuche in einem  $1\text{ l}$  fassenden *Rollautoklaven* durchgeführt (*Apparatur 2*). Dieser bestand aus Hochdruckstahl mit einer Temperaturbeanspruchung bis  $500^{\circ}$  und einer Druckbeanspruchung bis  $300\text{ atü}$  und war mit Silber ausgekleidet. Er wurde leer auf Versuchstemperatur gebracht, dann wurden mittels einer *Bosch-Ölpumpe* nacheinander die einzusetzenden Mengen Katalysator und Anilin eingepumpt. Der Temperaturausgleich trat bei der hohen Wärmekapazität des Autoklaven in wenigen Minuten ein. Nach Ablauf der Versuchszeit wurde der Inhalt rasch durch einen Kühler in eine Vorlage entspannt. Nach einmaligem Ausspülen mit Wasser konnte der Autoklav sofort für den nächsten Versuch verwendet werden.<sup>2</sup>

Die endgültige Versuchsapparatur (*Apparatur 3*), die ein kontinuierliches Arbeiten bis  $500^{\circ}\text{C}$  und  $700\text{ at}$  Druck gestattete, ist in der Abb. 1 wiedergegeben.<sup>3</sup> Sie besteht aus dem Pumpenteil, dem Vorheizer, dem Reaktionsrohr und dem Kühler. Als Vorratsgefäß für die saure wäßrige Katalysatorlösung diente ein phenylalisiertes Eisengefäß von  $250\text{ l}$ . Für das Anilin

<sup>2</sup> Nach Beendigung der ganzen Versuchsreihe wurde der Autoklav geöffnet und auf Rückstandsbildung untersucht. Das Silber war jedoch vollkommen rein und blank, irgendwelche Rückstände hatten sich nicht gebildet. Auch ein Angriff irgendwelcher Art auf das Silber war nicht zu bemerken.

<sup>3</sup> Den Aufbau der Apparatur leitete Dipl. Ing. *Wehn*, dem wir auch an dieser Stelle für seine hingebungsvolle Unterstützung danken wollen.

wurde ein 100-l-Eisenkessel aufgestellt. Die saure Katalysator-, meist primäre Ammonphosphatlösung wurde mit einer *Balcke*-Schwinghebelpumpe aus V4A gefördert, deren Förderleistung zwischen 1 und 12 l pro Stunde ver-

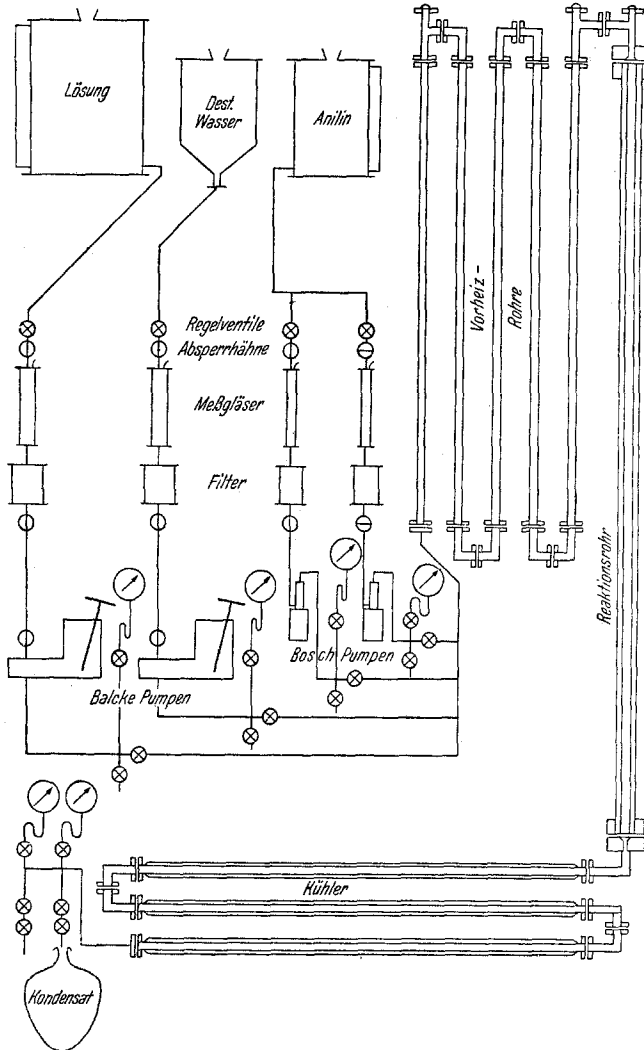


Abb. 1. Schema der Versuchsapparatur für 700 kg/cm<sup>2</sup> und 450° C.

ändert werden konnte. Für im Laufe der Arbeiten notwendig gewordene größere Förderleistungen wurde eine zweite Schwinghebelpumpe aufgestellt, deren Leistung bis 37 l/St. ging. Diese Pumpe war nicht aus korrosionsfestem Stahl. Mit ihr konnte daher nur Wasser gepumpt werden. In diesen Fällen

wurde mit V4A-Pumpe eine entsprechend höher konzentrierte Lösung gefördert.

Die Schwinghebelumpen waren leider nicht sehr zuverlässig. In erster Linie machte die Verpackung der Stopfbüchse Schwierigkeiten. Versuche, ölfrei zu verpacken, schlugen trotz Verwendung von Zinn fehl. Es kam zum Fressen zwischen Kolben und Stopfbüchsenring. Am besten eignete sich schließlich eine Verpackung, die abwechselnd aus graphitierter Asbestschnur und Klingeritscheiben aufgebaut war. Um sie wasserabweisend zu machen, mußte sie etwas geölt werden, sonst wurde die Packung bald aufgelöst. Es traten dann stets Undichtigkeiten an den Ventilen durch mitgerissene Teilchen aus der Packung auf. Der Ventilraum selbst mußte andererseits wieder gut fettfrei sein, besonders bei Inbetriebnahme der Pumpe, weil sich sonst leicht Luftbläschen festsetzten. Diese bewirkten, daß die optimale Leistung der Pumpe nicht erreicht und außerdem die Förderleistung druckabhängig wurde. Bei Einsatz höher konzentrierter Phosphatlösung bzw. freier Phosphorsäure machte sich auch an der V4A-Pumpe Korrosion bemerkbar. Die Pumpen für die Katalysatorlösung bildeten aus diesen Gründen die häufigste Ursache für Störungen und Unterbrechungen der Versuche.

Zur Förderung des Anilins wurden zwei Hochdruckpumpen der Fa. *Bosch* verwandt, die für 700 kg/qcm neu konstruiert waren und erstmalig eingesetzt wurden. Bei normaler Drehzahl (zirka 900/min) leisteten sie maximal 12 bis 13 l/St. Zwecks bequemer Dosierung insbesondere kleinerer Mengen wurde die Drehzahl auf etwa ein Drittel herabgesetzt. Die Förderleistung ließ sich dadurch leicht zwischen 0,3 und 4 bis 5 l/Std. genau einregulieren. Größere Mengen wurden von beiden Pumpen gemeinsam gefördert. Die Pumpen haben sich außerordentlich gut bewährt. Sie ließen sich leicht einstellen und hatten trotz des hohen Druckes praktisch keine Leekverluste. Erst gegen Ende der monatelang laufenden Versuche wurde eine der beiden *Bosch*-Pumpen überholungsbedürftig.

Zur Einstellung und laufenden Kontrolle der Förderleistung dienten geeichte Meßgläser, die in die Zuleitung zwischen Vorratsgefäßen und Pumpen eingebaut waren. Die Leitungen beider Flüssigkeiten (für saure wäßrige Lösung aus V2A) wurden hinter den notwendigen Abstell- und Umschaltventilen (aus RMI-Stahl) vereinigt, die gemeinsame (V2A) Leitung führte dann zum Vorheizler. Dieser bestand aus 5 wärmefesten Hochdruckrohren N 10, Länge 3 m, Nennweite 24. Sie waren ebenso wie die erforderlichen Winkelverbindungsstücke und Thermometereinsatzrohre von der Fa. *Siebert*, Hanau, mit 1 mm Silber plattiert worden.<sup>4</sup> Das Volumen des Vorheizlers betrug etwa 5 l insgesamt.

Das erste Rohr, in das das Reaktionsgemisch von unten kalt eintrat, hatte einen Mantel und wurde mit Hochdruckdampf geheizt. Zur Heizung der übrigen 4 Rohre dienten zylindrische elektrische Heizkörper, von denen je 2 auf die Rohre aufgeschoben wurden. Ihre Leistung war im Hinblick auf die Bestimmung der Apparatur als Versuchsanlage sehr reichlich bemessen. Jede einzelne Heizung konnte maximal 3 kW aufnehmen.

Vom oberen Ende des 5. Vorheizrohres trat das aufgeheizte Reaktionsgemisch in das Reaktionsrohr (N 10, Länge 5 m, NW 70) ein. Seine Größe

<sup>4</sup> Die Rohre waren aus dem Vollen gebohrt, ihre Plattierung, die nicht bei beliebiger Temperatur erfolgen durfte, wurde von der Fa. *Siebert*, Hanau, erst entwickelt. Das Entgegenkommen, mit der diese Firma unsere Wünsche erfüllte, verdient besonders hervorgehoben zu werden.

mußte nach der Leistungsfähigkeit der verfügbaren Pumpen bemessen werden. Es ergab sich ein Reaktionsvolumen von 14 l. Da das Rohr nicht plattiert werden konnte, wurde ein silberplattiertes Futterrohr eingezogen. Diese Anordnung, die auch für größere Anlagen allein in Betracht kommen dürfte, hat sich bei unseren Versuchen voll bewährt. Für die Entgasung des Spaltes zwischen Hochdruckrohr und Futterrohr wurde durch kleine Löcher im Hochdruckmantel an dessen oberem Ende gesorgt.

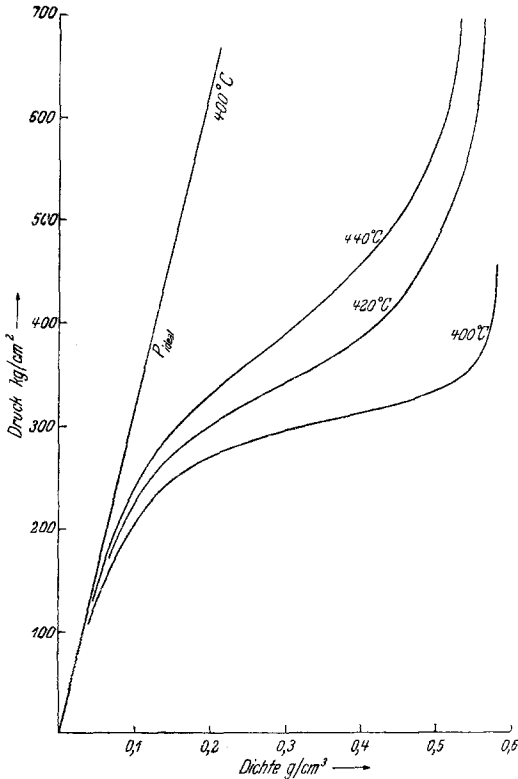


Abb. 2. Dichte von Wasserdampf im überkritischen Gebiet.

und Undichtigkeiten infolge von Temperaturschwankungen vollständig vermieden. In einem einzigen Fall zu Beginn der Arbeiten wurde der obere Flansch des Reaktionsrohres undicht, was jedoch auf örtliche Überhitzung infolge falscher Bedienung einer elektrischen Heizung zurückzuführen war.

Alle Heizungen (8 für den Vorheizler, 7 für die Übergänge und Flansche, 6 für das Reaktionsrohr) waren zentral bedienbar und wurden mit Hilfe zahlreicher Meßstellen überwacht. Je 4 Thermolemente befanden sich an der Außenwand jedes Vorheizrohres zwischen diesen und den Heizschalen, je eines davon — in Strömungsrichtung jeweils das letzte — wurde auf einen Schreiber geführt. Die Temperatur des Reaktionsgemisches wurde in Thermometereinsatzrohren beim Eintritt in das erste elektrisch geheizte Rohr und

Die Heizung des Reaktionsrohres erfolgte ebenfalls elektrisch mit Hilfe von 6 halbzyklrischen Heizschalen. Die Leistung jeder einzelnen Schale ließ sich gut getrennt regeln, so daß die Temperatur über die ganze Rohrlänge sehr gleichmäßig eingestellt werden konnte.

Die Verbindung der einzelnen Teile der ganzen Anlage, die unter Sicherstellung der Silberplattierung erfolgen mußte, geschah mit silberplattierten Linsen, an denen 0,1 bis 0,2 mm Silber der Plattierung in einer Breite von einem Drittel der Linsenflächen erhaben stehen gelassen wurde.

Beim Anziehen der Flansche drückte sich das Silber flach, bis die äußeren breiteren Stahlflächen der Linsen zum Tragen kamen. Diese Art der Verbindung bewährte sich an der Versuchsapparatur voll und ganz.

Alle Übergänge zwischen den Rohren wurden mit speziell angefertigten elektrischen Heizkörpern umkleidet. Hierdurch wurden Wärmeverluste

beim Austritt aus dem Vorheizer gemessen. Letztere Temperatur wurde ebenfalls aufgezeichnet. Im Reaktionsrohr befanden sich außen zwischen Hochdruckrohr und Heizschalen 12 Meßstellen, von denen je zwei einander radial gegenüber in gleicher Höhe angebracht waren, um die Gleichmäßigkeit der Heizung zu kontrollieren. Von diesen Meßstellen waren zwei auf Schreiber und drei an ein Wärmesignal geführt, das bei Erreichen einer festgelegten Maximaltemperatur ansprach. Im Inneren des Reaktionsrohres hing zentral ein Thermometer-Einsatzrohr. Hier wurde die Temperatur oben, in der Mitte und unten gemessen und graphisch aufgezeichnet. Zur Kontrolle der Flanschheizungen waren Thermoelemente in alle Flansche eingeführt. Auch hier durfte eine Maximaltemperatur nicht überschritten

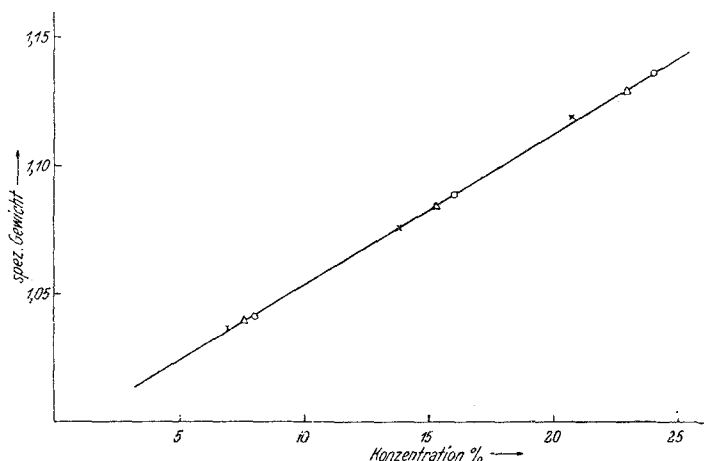


Abb. 3. Dichte von Mono- und Diammonphosphatlösungen.

werden. Die Temperaturen der großen Flansche des Reaktionsrohres wurden aufgezeichnet, weil diese Stellen besonders empfindlich sind.

Nach Verlassen des Reaktionsrohres trat das Reaktionsgemisch in den liegenden Kühler ein, der nach Art hintereinandergeschalteter *Liebig*-Kühler aus 3 ummantelten wärmefesten silberplattierten N10-Rohren, Länge 3 m, Nennweite 24 mm, bestand. Sein Inhalt betrug etwa 3 l. Er wurde mit Wasser gekühlt. Danach wurde das Gemisch über 2 Ventile entspannt.

Der Druck wurde am Eingang und direkt vor der Entspannung gemessen, so daß Verstopfungen jederzeit erkannt werden konnten. Sie traten nur dann auf, wenn zu konzentrierte Ammonphosphatlösungen gepumpt wurden, aus denen bei Zumischen des Anilins Anilinphosphat ausfiel. Für größere Einheiten wird es daher gegebenenfalls vorteilhaft sein, das Anilin erst nach Aufheizen der Katalysatorlösung auf etwa 150° C, also nach Passieren der ersten (hochdruckdampfgeheizten) Zone zuzugeben.

Um beim Betrieb einer kontinuierlich arbeitenden Strömungsapparatur bestimmte Verweilzeiten einhalten zu können, ist, falls eine Mischung undurchführbar ist, zu ihrer Berechnung die genaue Kenntnis der Zustandsgrößen des Reaktionsgemisches erforderlich. Diese Zustandsgrößen sind bei den meisten Stoffen für normale Verhältnisse bekannt, jedoch werden die Angaben immer spärlicher, je weiter man sich vom üblichen Temperatur- und Druckgebiet

entfernt. Das gilt besonders in der Umgebung des kritischen Punktes. Hier liegen brauchbare Angaben nur für Wasser vor.

Über Anilin und erst recht über seine Mischungen mit Wasser fehlen sie gänzlich, ebenso über wäßrige Ammonphosphatlösungen. Für reines Wasser sind die notwendigen Zahlen aus Abb. 2 zu entnehmen. Will man z. B. bei  $420^\circ$  und  $500 \text{ kg/qcm}$  eine Verweilzeit von  $\frac{1}{2}$  Stunde einhalten, so ergibt sich der hierzu erforderliche stündliche Durchsatz  $M_{h, H_2O}$  in Kilogramm zu

$$M_{h, H_2O} = \frac{d_{H_2O} \cdot V}{Z},$$

worin  $d_{H_2O}$  die Dichte des überkritischen Wasserdampfes unter obigen Bedingungen,  $V$  das Reaktionsvolumen in Liter und  $Z$  die Verweilzeit in Stunden bedeuten. Mit  $d_{H_2O} = 0,5133$ ,  $V = 14,08$  und  $Z = 0,5$  ergibt sich

$$M_{h, H_2O} = 14,46 \text{ kg/Std.}$$

Diese Menge ist, da das spezifische Gewicht von Wasser annähernd = 1 ist, auch gleich dem stündlichen Fördervolumen  $V$  der Pumpe:

$$M_{h, H_2O} = V_{h, H_2O}.$$

Um nun auch für verdünnte Phosphorsäure und Ammonphosphatlösungen wechselnder Konzentration sowie für deren Mischungen, wie sie im Verlauf der Arbeiten verwendet wurden, die gleiche Berechnung der Pumpleistung durchführen zu können, wurde die Annahme gemacht, daß sich das bei  $20^\circ \text{C}$  bestehende Verhältnis der Dichte dieser Lösungen (siehe Abb. 3) zu derjenigen von Wasser mit steigender Temperatur nicht ändert:

$$\frac{d_{Lg, t}}{d_{H_2O, t}} = \text{konstant} = \frac{d_{Lg, 20}}{d_{H_2O, 20}}.$$

Mit  $d_{H_2O, 20} = 1$  erhält man

$$d_{Lg, t} = d_{Lg, 20} \cdot d_{H_2O, t},$$

damit ergibt sich der stündliche Durchsatz an Lösungen zu

$$M_{h, Lg} = \frac{d_{Lg, t} \cdot V}{Z} = \frac{V}{Z} \cdot d_{H_2O, t} \cdot d_{Lg, 20},$$

während die Förderleistung der Pumpe in Litern  $V_h$ , ebenso groß ist wie bei reinem Wasser, da

$$V_{h, Lg} = \frac{M_{h, Lg}}{d_{Lg, 20}} = \frac{V}{Z} \cdot d_{H_2O, t} = M_{h, H_2O} = V_{h, H_2O}.$$

Will man also wiederum bei  $420^\circ \text{C}$  und  $500 \text{ kg/qcm}$  z. B. mit 4%iger Monoammonphosphatlösung bei  $\frac{1}{2}$ stündiger Verweilzeit arbeiten, so ergibt sich, mit  $d_{Lg, 20} = 1,024$

$$M_{h, Lg} = \frac{0,5133 \cdot 1,0240 \cdot 14,08}{0,5} = 14,82 \text{ kg/St.}$$

Das Fördervolumen der Pumpe dagegen ist wiederum  $14,46 \text{ l/Std.}$

Das Zustandsdiagramm des Anilins in dem in Betracht kommenden Bereich wurde durch Anwendung des „Theorems der übereinstimmenden Zustände“ ermittelt. Hierzu wurde das „Allgemeine reduzierte Zustandsdiagramm“ nach *Kamerlingh-Onnes* benutzt. Aus diesem läßt sich für die meisten sog. normalen Stoffe ihr Zustandsdiagramm ermitteln, wenn man ihre kritischen Daten kennt. Anilin, das in flüssigem und dampfförmigem

Zustand wohl keine Assoziation zeigt, kann als normaler Stoff angesehen werden. Seine kritischen Daten sind:

$$t_{\text{krit}} = 425,7^\circ \text{C} \quad p_{\text{krit}} = 54,1 \text{ kg/qcm.}^5$$

Sein spezifisches kritisches Volumen wurde aus diesen Daten und dem kritischen Koeffizienten<sup>6</sup>

$$K_{\text{krit}} = \frac{R \cdot T_{\text{krit}}}{M \cdot p_{\text{krit}} \cdot v_{\text{krit}}} \quad T_{\text{krit}} = t_{\text{krit}} + 273,2$$

berechnet zu  $v_{\text{krit}} = 3,43 \text{ cm.}$

In dem so erhaltenen Zustandsdiagramm für Anilin wurden die Isothermen für 400 und 440° C auf die Dichte umgerechnet. Hierdurch wurden die in Abb. 4 wiedergegebenen Dichtekurven erhalten, die der weiteren Berechnung zugrunde gelegt sind.

Schließlich wurde, da über das Zustandsdiagramm von Anilin-Wasser-Mischungen im Arbeitsgebiet nichts bekannt ist, die Annahme gemacht, daß das *Daltonsche* Gesetz gilt, d. h., daß sich die Partialdrücke additiv verhalten.

An Hand dieser Unterlagen konnte nun leicht die Vorbereitung der im folgenden beschriebenen Versuche erfolgen. Zunächst wurde festgelegt, unter welchen Bedingungen und bei welchem Molverhältnis von Wasser: Anilin: Katalysator gearbeitet werden sollte. Hieraus wurde die Konzentration der erforderlichen Katalysatorlösung und das Einsatzverhältnis dieser Lösung zu Anilin errechnet. Dann wurde für den

gewünschten Druck das für die geforderte Verweilzeit nötige Fördervolumen bestimmt. Nunmehr brauchte lediglich die Pumpleistung so lange verstellt zu werden, bis die an den Schaugläsern mit der Stoppuhr durchgeführte Messung der geförderten Mengen dem Sollwert entsprach. Während des Versuches wurde die Messung der Pumpleistung zur Kontrolle in regelmäßigen Abständen wiederholt.

Alle mit dieser Apparatur durchgeführten Versuche liefen bei 440° C. Infolge der mehrfach unterteilten elektrischen Heizung ließ sich diese Temperatur sehr gut konstant halten und zwar über die ganze Länge des Reaktionsrohres innerhalb von 2 bis 3°. Größere Aufmerksamkeit erforderte

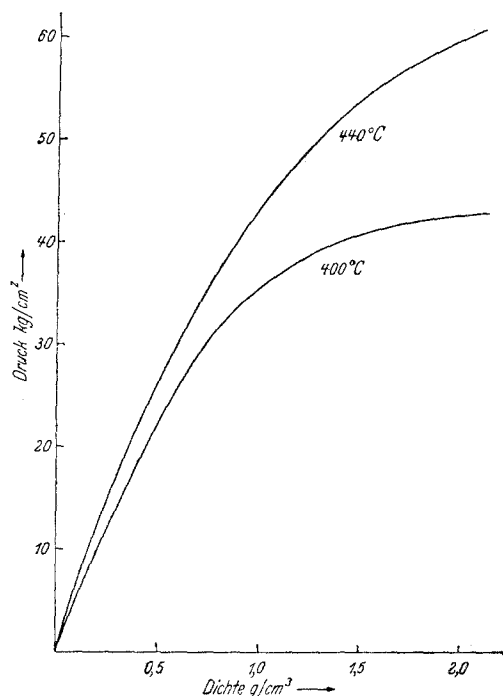


Abb. 4. Dichte von Anilindampf.

<sup>5</sup> Landolt-Börnstein.

<sup>6</sup> A. Eucken, Grundriß, 6. Aufl., S. 53.



die richtige Einstellung des Vorheizers, da die Versuchstemperatur möglichst immer im letzten Rohr erreicht werden sollte, die Heizung jedoch nach der Pumpleistung ganz verschieden eingestellt werden mußte. Auch diese Maßnahmen wurden durch die vielfach unterteilte elektrische Heizung und die zahlreichen Temperaturmeßstellen sehr erleichtert. Der Druck wurde durch Regelung des Entspannungsventils konstant gehalten. Er schwankte meist nur um höchstens 10 kg/qcm.

Die Proben wurden immer insgesamt aufgearbeitet. Dazu wurde die Probe alkalisch gemacht, das Anilin mit Wasserdampf destilliert und in vorgelegter Salzsäure aufgefangen. Rückstand und Destillat wurden mit Äther extrahiert; die ätherischen Extrakte zum Trocknen eingedampft und

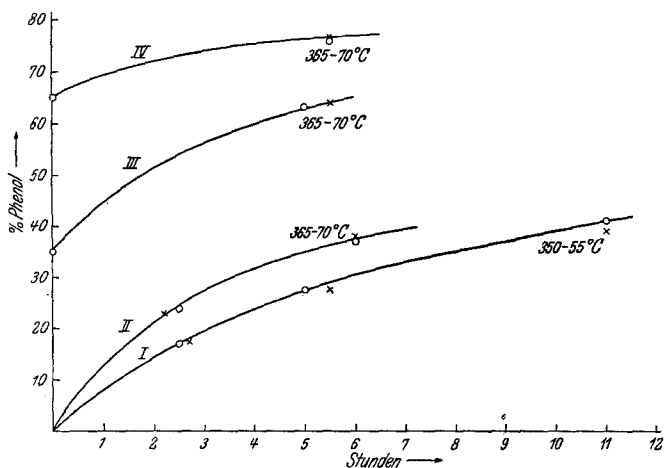


Abb. 5. Reaktionsgeschwindigkeit in flüssiger Phase.

Molverhältnis: Wasser : Anilin : Monoammonphosphat  
50 : 1 : 0,242

der Rückstand gewogen. Er bestand meistens aus kristallisierendem Diphenylamin. Waren, wie bei den Versuchen bei den hohen Temperaturen und längsten Zeiten, organische Zersetzungsprodukte vorhanden, so gelang es durch einmalige Umkristallisation, reines Diphenylamin zu gewinnen. Anilin und Phenol wurden in saurer Lösung mit Bromid-Bromat titriert.

Die Angaben in diesem Bericht bedeuten immer den Gehalt an Phenol von der Summe der Anteile an Phenol-Anilin, bzw. den Gehalt an Diphenylamin, dividiert durch die gesamte Menge organischer Substanz.

## Versuchsergebnisse.

### 1. Versuche im unterkritischen Gebiet.

Die Versuche wurden in den unter Apparatur 1 beschriebenen Einschlußröhren durchgeführt. Abb. 5 gibt die Umsatzzeitkurven der Hydrolyse des Anilins zu Phenol, wie man sie bei zwei verschiedenen

Temperaturen knapp unterhalb der kritischen Temperatur des Wassers erhält,<sup>7</sup> an.

Kurve I und II zeigt den Reaktionsverlauf zu Beginn der Reaktion. III und IV zeigt den Fortgang der Reaktion nach jeweiliger Entfernung des bei der Reaktion gebildeten Ammoniaks. Qualitativ ergibt sich aus den Kurven unmittelbar, daß die Reaktion zu einem Gleichgewicht führt und die Umsatzgeschwindigkeit durch die Rückreaktion in steigendem Maße gehemmt wird. Die Hydrolyse ist, wie wir weiter feststellen, abhängig von der Wasserstoffionenkonzentration der Lösung und nach erster

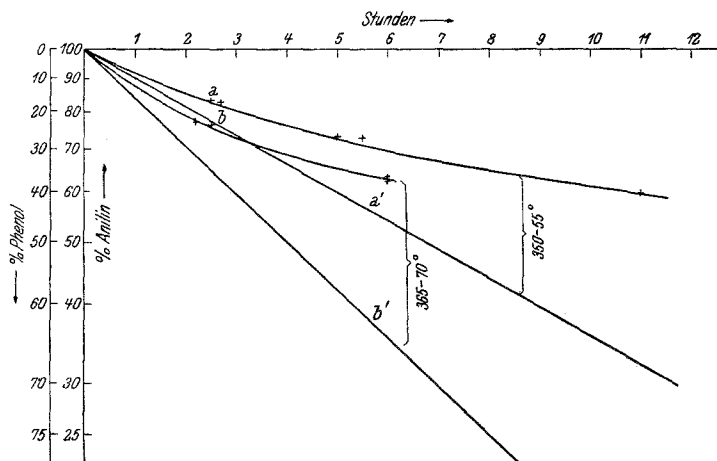


Abb. 6. Hydrolysegeschwindigkeit des Anilins unter Eliminierung der Rückreaktion.

Ordnung abhängig von der Anilinkonzentration. Nach dieser Reaktionsordnung läßt sich die Hydrolysegeschwindigkeit des Anilins auf graphischem Wege unter Eliminierung der Rückreaktion ohne Kenntnis der Gleichgewichtskonstante ermitteln, wie es die Abb. 6 veranschaulicht.

## 2. Versuche im überkritischen Gebiet.

a)  $p_H$ -Abhängigkeit, Versuche mit Phosphorsäure und Natriumphosphat-Puffergemischen.

Unsere Versuche erstreckten sich zunächst darauf, den Einfluß des  $p_H$ -Wertes der wäßrigen Ansatzlösung auf die Geschwindigkeit der Hydrolyse zu prüfen. Es wurden Phosphorsäure-Phosphat-Puffergemische verwendet, die bei Zimmertemperatur zwischen  $p_H$ -Werten von 1,8 bis 3,1 bzw. 5,8 bis 7,3, bzw. 8,2 bis 9,4 pufferten. Die eingesetzte

<sup>7</sup> Die Versuche wurden von Herrn Dr. *Fitzky* durchgeführt und uns liebenswürdigerweise zur Verfügung gestellt.

Anilinmenge wurde mit 0,8 Mol/Mol Phosphation so bemessen, daß der bei der Reaktion freiwerdende Ammoniak den  $p_H$ -Wert höchstens innerhalb des angegebenen Bereiches verschieben konnte. Verwendet wurde Apparatur 1. Abb. 7 gibt die Ergebnisse. Sie zeigt qualitativ, daß eine starke  $p_H$ -Abhängigkeit besteht und daß die Anilinhydrolyse also auch im überkritischen Gebiet durch Wasserstoffionen katalysiert wird. Von einer quantitativen Auswertung der Versuche soll abgesehen werden, da die hierfür vor allem notwendigen Umsätze bei kleinen Zeiter aus apparativen Gründen nicht ermittelt werden konnten. Auch traten bei den hohen, für die Pufferung notwendigen

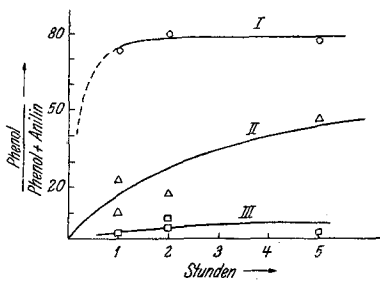


Abb. 7.  $p_H$ -Abhängigkeit der Anilin-Hydrolyse bei 415° C

Anilin : Phosphation = 0,8 : 1

- |                                    |                                |
|------------------------------------|--------------------------------|
| I $\frac{9}{10}$ mol $H_3PO_4$     | $\frac{1}{10}$ mol $NaH_2PO_4$ |
| II $\frac{9}{10}$ mol $NaH_2PO_4$  | $\frac{1}{10}$ mol $Na_2HPO_4$ |
| III $\frac{9}{10}$ mol $Na_2HPO_4$ | $\frac{1}{10}$ mol $Na_3PO_4$  |

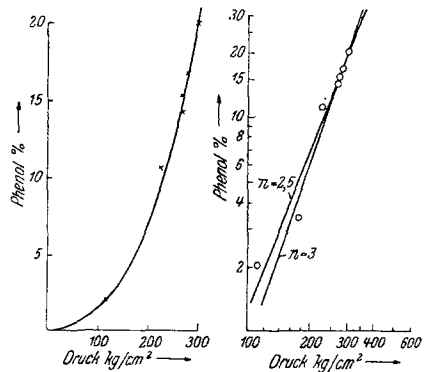


Abb. 8. Druckabhängigkeit der Phenolbildungsgeschwindigkeit

a: Linearer Maßstab

b: Logarithmischer Maßstab

Phosphatmengen Nebenreaktionen auf (Diphenylaminbildung s. weiter unten), die die analytische Umsatzbestimmung erschwerten.

b) *Abhängigkeit der Hydrolysegeschwindigkeit von der Anilinkonzentration.*

Um kinetisch einwandfreie Ergebnisse zu erzielen, ist es erforderlich, das Gemisch über verschiedene, möglichst definierte Zeiten auf möglichst konstanter Temperatur zu halten und in der am Schlusse der Versuchszeit eingestellten Zusammensetzung zur Analyse zu bringen. Diesen Anforderungen genügt Apparatur 1 wegen der großen Wärmekapazität der Hochdruckrohre und des Aluminiumblockes und der dadurch bedingten langen Anheizungs- und Abkühlungsperioden nicht. Die Versuche wurden daher in dem 1 l fassenden Rollautoklaven, der unter Apparatur 2 beschrieben ist, durchgeführt.

Die Frage, ob die Hydrolyse, wie vermutet, nach erster Ordnung verläuft, wurde, wie üblich, so geprüft, daß die Anilinkonzentration bei konstanten sonstigen Bedingungen variiert und die Reaktion jeweils

nach der gleichen Zeit abgebrochen wurde. Bei Verlauf nach erster Ordnung muß dann der prozentuale Umsatz nach gleichen Zeiten bei jeder Anfangskonzentration der gleiche sein. Tabelle 1 zeigt, daß dies für unsere Reaktion tatsächlich der Fall ist. Weiterhin zeigt die Tabelle, daß auch Konstanz der Werte erhalten wird, wenn man die Monoammonphosphatkonzentration mit der Anilinkonzentration parallel laufen läßt. Dieses Ergebnis ist nicht zufälliger Natur, sondern erklärt sich daraus, daß der Fehler, der durch die verschieden große Ammonphosphatmenge im  $p_H$ -Wert und damit der Hydrolysegeschwindigkeit entsteht, wegen der thermischen Dissoziation des Ammonsalzes (s. weiter unten) gering ist und dadurch noch kompensiert wird, daß der bei dieser Dissoziation gebildete Ammoniak die Rückreaktion beschleunigt.

Tabelle 1. Geschwindigkeit der Anilin-Hydrolyse in Abhängigkeit von der Anilin-Konzentration bei 440° C.  
(Phenol-Ausbeute nach 30 Minuten Reaktionszeit.)

Molares Konzentrationsverhältnis Monoammonphosphat : Wasser : Anilin		Druck kg/qcm	Phenol %
3	: 117 : 10	280	13,6
3	: 117 : 30	283	16,8
3	: 117 : 90	296	11,2
1	: 119 : 30	282	12,2
5	: 115 : 50	288	12,2
7	: 113 : 70	293	12,9

c) *Abhängigkeit der Hydrolyse vom Wasserdampfdruck.*

Die Variation des Wasserdampfpartialdruckes im überkritischen Gebiet liefert eine Reihe von komplexen Ergebnissen, die sich erst bei näherer Diskussion in den wesentlichen Zügen klären. Einige Vorversuche ergaben, daß sich die Hydrolysegeschwindigkeit nicht nur mit der Variation des Molverhältnisses Wasser : Anilin änderte, sondern daß eine deutliche Abhängigkeit vom Gesamtdruck (im wesentlichen also von der absoluten Höhe des Wasserdampfdruckes) besteht.

Es wurden daher eine Reihe von Versuchen in Apparatur 2 durchgeführt, bei denen lediglich die absoluten Mengen variiert wurden, das Molverhältnis zwischen Anilin, Wasser und Katalysator mit 1 : 12 : 0,1 jedoch möglichst konstant blieb. Sie wurden alle bei der gleichen Temperatur von 440° C durchgeführt und nach der gleichen Zeit von 30 Minuten abgebrochen. Das Ergebnis zeigt Abb. 8 a. Die Umsatzgeschwindigkeit (hier die nach gleichen Zeiten erreichte Phenolkonzentration) steigt mit dem Druck in Form einer steilen, parabelartigen Kurve an; ihre Gleichung lautet etwa:  $x = p^n$ . Trägt man zur Ermittlung des Ex-

ponenten  $n$  die Versuchswerte in ein Diagramm mit logarithmischen Koordinaten ein (Abb. 8 b), so erhält man einen Wert für  $n$  zwischen 2,5 und 3, je nachdem, welchem von den Werten bei niedrigen Drucken mehr Gewicht beigemessen wird. In diesem Druckbereich steigt also die Umsatzgeschwindigkeit fast mit der dritten Potenz des Druckes an.

Tabelle 2. Geschwindigkeit der Anilin-Hydrolyse bei 440°C in Abhängigkeit vom Gesamtdruck

Katalysator:  
2% Monoammonphosphatlösung.  
Molverhältnis:  
Wasser : Anilin : Phosphat = 38 : 1 : 0,12.

Druck kg/qcm	Phenol		
	Phenol + Anilin		
	20'	40'	60'
690	41,4	49,2	51,4
	43,1		
540	36,4	50,3	53,9
			54,1
470	44,9	51,7	58,9

Katalysator: 3% Monoammonphosphat.  
Molverhältnis:  
Wasser : Anilin : Phosph. = 27,7 : 1 : 0,125.

700	37,7	51,8	53,3
545	37,4	48,2	52,1
480	37,4	49,2	54,0

Diese starke Druckabhängigkeit verliert sich aber bei weiterer Steigerung des Gesamtdruckes, wie man aus der Tabelle 2 ersieht. Die Werte der Tabelle 2 bei Reaktionszeiten von 40 und 60 Minuten zeigen, daß die Hydrolyse schon bis nahe an das Gleichgewicht fortgeschritten ist, worauf wir noch zurückkommen. Die Werte von 20 Minuten Reaktionszeit sind aber genügend weit vom Gleichgewichtswert entfernt, um die Unabhängigkeit der

Hydrolysegeschwindigkeit vom Gesamtdruck bei höheren Drucken als 500 kg/qcm erkennen zu lassen.

d) *Die Abhängigkeit der Katalysatorwirkung (Wasserstoffkonzentration) von der Dichte des Wasserdampfes.*

Die unter c) gefundene Druckanomalie kann nicht ihre kinetische Ursache in der Konzentration von Anilin oder Wasser haben, es sei denn, daß man die üblichen kinetischen Gesetzmäßigkeiten als nicht mehr gültig ansehen will. Dazu liegt aber nach dem in den vorhergehenden Kapiteln Mitgeteilten nicht die geringste Veranlassung vor. Bleibt also als Ursache nur die Veränderung, die der Katalysator bei steigendem Gesamtdruck durch den damit gegebenen Anstieg der Wasserdampfdichte erleidet.

Den Anstieg der Dichte des Wasserdampfes im überkritischen Gebiet können wir aus der bereits wiedergegebenen Abb. 2 bei verschiedenen Temperaturen entnehmen. Man sieht daraus, daß die Dichte im überkritischen Gebiet in einem bestimmten Druckbereich sehr rasch ansteigt und daß dieser Druckbereich um so kleiner, der Anstieg der Dichte damit um so plötzlicher erfolgt, je niedriger die Temperatur ist oder, anders ausgedrückt, je näher die Temperatur der kritischen Temperatur liegt.

Die Änderung der Dichte mit dem Druck hat nun sicher die Steigerung der Dielektrizitätskonstante des Wasserdampfes zur Folge und damit auch die Zunahme der Dissoziation des Katalysators. Diese bei höherer Dichte gegebene größere Wasserstoffionenkonzentration bedingt also die Beschleunigung der Reaktion.

Über die quantitative Größe der Wasserstoffionenkonzentration gestatten unsere Versuche noch keine Aussage, vor allem deswegen, weil das als Katalysator verwendete primäre Ammonphosphat bei den Versuchstemperaturen thermisch zerfallen ist nach der Gleichung:



Für die Katalyse sind also in erster Linie die Wasserstoffionen der Phosphorsäure des obigen Gleichgewichtes maßgebend. Die an sich mögliche Ermittlung dieser Wasserstoffionenkonzentration durch kinetische Messungen läßt keinen Rückschluß auf das Gleichgewicht zu, da ja auch der Dissoziationsgrad der Phosphorsäure unbekannt ist. Dieser Dissoziationsgrad läßt sich wohl durch Messung mit reiner Phosphorsäure ermitteln, wobei aber der bei der Reaktion freiwerdende Ammoniak auch diese Bestimmung erschwert.

Einen ungefähren Anhaltspunkt für die Lage des thermischen Gleichgewichtes (2) haben wir aber durch Versuche gewonnen, bei denen wir den thermischen Dissoziationsgrad des Monoammonphosphates als Bodenkörper bestimmten. Wir arbeiteten dazu bei 450° C bei einem Wasserdampfpartialdruck von rund 200 kg/qcm, der genügte, um die Entwässerung der Phosphorsäure zu verhindern, bei dem aber die Dampfdichte so niedrig war, daß das Ammonphosphat in der Dampfphase nicht gelöst wurde. Bodenkörper und Dampfphase wurden getrennt analysiert. Im Kondensat der Dampfphase fand sich keinerlei Phosphorsäure, dagegen reichlich Ammoniak. Der Bodenkörper bestand aus einem Gemisch von Phosphorsäure und Monoammonphosphat im molaren Verhältnis von etwa 1 : 1. Wurde der Versuch mit Anilin durchgeführt, so fanden sich die organischen Bestandteile Anilin und daraus gebildetes Phenol im Kondensat der Dampfphase.<sup>8</sup>

Daß tatsächlich die gesteigerte Wasserstoffionenkonzentration, wie sie durch Steigerung des Wasserdampfdruckes und damit der Dichte erzielbar ist, für die gefundene Erhöhung der Hydrolysegeschwindigkeit verantwortlich ist, zeigen auch die in der folgenden Tabelle 3 und 4 sowie in Abb. 9 angegebenen Versuche. Diese Versuche sind in Apparatur 3 bei einer Wasserdampfdichte durchgeführt, bei der der eingesetzte Katalysator vollständig gelöst und der Temperatur entsprechend in Ionen dissoziiert ist. Die Hydrolysegeschwindigkeit verläuft proportional der

<sup>8</sup> Anilinphosphat ist also bei den gewählten Temperaturen nicht mehr beständig.

Tabelle 3. Geschwindigkeit der Anilin-Hydrolyse bei 440° C und 700 kg/qcm in Abhängigkeit von der Katalysatorkonzentration.  
Wasser : Anilin = 75 : 1.

Katalysator- konzentration %	Verweilzeit Minuten	Molverhältnis Wasser : Anilin : Phosphat	Phenol	Diphenyl- amin
			Phenol + Anilin	
0,24	20	72,7 : 1 : 0,025	12,6	1,6
	40	73,3 : 1 : 0,026	20,6	1,9
	60	73,0 : 1 : 0,026	26,8	1,2
2	20	74,3 : 1 : 0,240	47,0	5,6
	40	73,3 : 1 : 0,234	57,8	6,5
	60	73,9 : 1 : 0,237	65,9 bis 72,8	4,8
8	20	77,5 : 1 : 1,115	61,4	5,3
	40	70,4 : 1 : 0,957	61,4	7,4
	60	73,7 : 1 : 1,0	62,4	6,0

Tabelle 4. Geschwindigkeit der Anilin-Hydrolyse bei 440° C und 700 kg/qcm in Abhängigkeit von der Katalysatorkonzentration.  
Katalysator : Monoammonphosphat.  
Wasser : Anilin  $\approx$  16 : 1.

Katalysator- Konzentration %	Verweilzeit Minuten	Molverhältnis Wasser : Anilin : Phosphat	Phenol	Diphenyl- amin
			Phenol + Anilin	
8	30	16,1 : 1 : 0,220	44,0	14,5
	60	16,1 : 1 : 0,222	48,1	14,8
4	30	15,8 : 1 : 0,103	40,8	15,2
	60	15,9 : 1 : 0,104	43,3	19,4
1	30	16,1 : 1 : 0,025	24,3	9,8
	60	16,2 : 1 : 0,026	34,7	11,7

Katalysatorkonzentration und damit auch der Wasserstoffionenkonzentration. Da wir aus apparativen Gründen mit kürzeren Verweilzeiten als in den Unterlagen angegeben nicht arbeiten konnten, sei von einer näheren (quantitativen) Auswertung der Versuche abgesehen.

Auf die in der letzten Spalte der Tabellen angegebenen Diphenylaminmengen, die in einer Nebenreaktion gebildet werden, kommen wir noch zurück.

e) *Löslichkeit von phosphorsauren Salzen (Phosphorsäure) im überkritischen Wasserdampf.*

Einen weiteren, und zwar unmittelbaren Beweis für den Einfluß der Wasserdampfdichte liefern Versuche, die zur Ermittlung der Löslichkeit von Phosphorsäure und ihren Salzen im überkritischen Wasserdampf durchgeführt wurden.

1. *Qualitative Versuche.* Lösungen von primärem Ammonphosphat und Natriumphosphat in Konzentrationen von 1 und 10% wurden in Glaskapillaren eingeschlossen und bis 410° C erhitzt. Hierzu wurde ein mit 2 Boh-

rungen versehener zylindrischer Aluminiumblock verwendet, der mit Gasflammen geheizt wurde. Die eine Bohrung diente zur Aufnahme eines Thermometers; in die andere geschlitzte Bohrung wurde das Kapillarröhrchen eingesetzt. Der Schlitz war gerade so weit, daß man die Vorgänge im Innern des Röhrchens gut beobachten konnte. Die Kapillarröhrchen wurden aus Jenaer Glas angefertigt, da normales Glas zu schnell angegriffen wurde. Die Kapillaren wurden in jedem Fall zu einem Drittel angefüllt.

Beim Erhitzen zeigten die Lösungen mit primärem Ammonphosphat folgendes Verhalten: sobald die höchste Temperatur des Wassers erreicht wurde, verdampfte die Flüssigkeit ziemlich rasch, was im Abwandern des Meniskus von der Mitte des Kapillarrohres an dessen Ende zu beobachten war. Bei den 10%igen Lösungen blieb jedoch am unteren Ende ein kleiner Rest lebhaft siedender Flüssigkeit zurück, der auch beim Erhitzen über

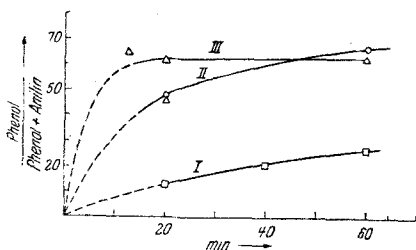


Abb. 9. Abhängigkeit der Hydrolyse-Geschwindigkeit bei 440° C und 700 kg/qcm von der Katalysator-Konzentration.

Molverhältnis: Wasser: Anilin: Katalysator  
 I 75 : 1 : 0,022  
 II 75 : 1 : 0,24  
 III 75 : 1 : 1

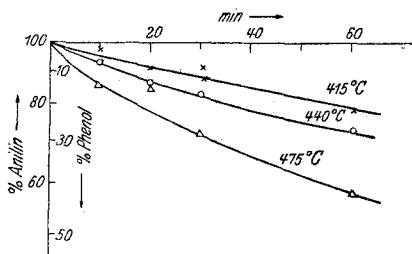


Abb. 10. Geschwindigkeit der Anilin-Hydrolyse im überkritischen Gebiet bei 230 kg/qcm. Molverhältnis: Anilin: Wasser: Katalysator  
 1 : 16 : 0,25

410° C nicht verschwand. Die 1%igen Lösungen hinterließen diesen Flüssigkeitsrest nicht.

Mit den 10%igen Lösungen von primärem Natriumphosphat gelang es selbst unter Verwendung engster Kapillaren nicht, einen entsprechenden Versuch zu machen, da diese regelmäßig platzten. Nur mit 3- bis 6%igen Lösungen gelang die Erhitzung bis über 410° C. Die Beobachtungen waren sehr erschwert, da die Kapillaren sehr eng sein mußten und außerdem selbst das Jenaer Glas ziemlich stark von diesen Lösungen angegriffen wurde. Eine Ausscheidung von Kristallen oberhalb des kritischen Punktes von Wasser konnte nicht beobachtet werden. Ebenso trat der bei den Ammonphosphatlösungen beobachtete Flüssigkeitsrückstand bei 6% nicht auf.

Die Versuche zeigen, daß 1%iges Ammonphosphat und 1,3- und 6%iges Natriumphosphat im überkritischen Wasserdampf bei dem in den Kapillaren herrschenden Dichteverhältnis löslich waren. 10%ige Ammonphosphatlösung löste sich nicht mehr, sondern zeigte die Abscheidung einer Flüssigkeit, die nach dem unter d) Gesagten nur konzentrierte Phosphorsäure sein kann.

2. *Quantitative Versuche.* Die Versuche wurden in Apparatur 3 durchgeführt. Es wurden Lösungen steigender Konzentration durch die Apparatur gepumpt und ihre Konzentration nach Entspannung durch



Titration bestimmt. Dabei wurde eine bestimmte Lösung zunächst bei dem höchstmöglichen Druck gepumpt. Sobald die Konzentration der entspannten Lösungen gleich der Anfangskonzentration war, konnte mit vollständiger Löslichkeit gerechnet werden. Nun wurde der Druck stufenweise gesenkt, bis die Konzentration der entspannten Lösung deutlich absank. Hierdurch zeigte sich Abscheidung von Salz in der Apparatur infolge unvollständiger Löslichkeit an. Die Versuche ergaben folgende

überraschend hohe Löslichkeiten bei 440° C (s. Tabelle 5).

Tabelle 5. Löslichkeit von Monoammonphosphat im überkritischen Wasserdampf bei 440° C.

Wasserdampfdruck in kg/qcm	Wasserdampfdichte in g/ccm	Gelöste Mono-phosphatmenge in %
350	0,234	2
400	0,317	3
650	0,53	11,3

f) *Die Temperaturabhängigkeit der Hydrolyse.*

Nach dem unter b) und d) Gesagten erfordert die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit, solange man nicht alle Parameter, speziell die Wasserstoffionenkonzentration, genau kennt und damit die Reaktions-

geschwindigkeitskonstante für verschiedene Temperaturen berechnen kann, streng vergleichbare Versuche. Es genügt nicht, wenn bei gleichem Molverhältnis Anilin : Wasser : Katalysator und gleichem Gesamtdruck gearbeitet wird. Die Auswertung solcher Versuche, die in der Abb. 10 wiedergegeben sind, ergibt keine brauchbaren Werte. Der Grund dazu liegt darin, daß die Dichten bei gleichem Gesamtdruck, aber verschiedener Temperatur, sehr verschieden und damit auch die Wasserstoffionenkonzentrationen verschieden sind. Die Versuche bei höherer Temperatur besitzen vergleichsweise eine zu kleine Dichte, wie aus Abb. 2 unmittelbar zu entnehmen ist, und dadurch fallen die Umsatzwerte mit steigender Temperatur zu klein aus. Die Temperaturabhängigkeit (Aktivierungsenergie) der Reaktion wird nicht konstant und etwa halb so groß wie in der unterkritischen Phase gefunden. Richtige Werte sind nur zu er-

Tabelle 6. Hydrolysegeschwindigkeit nach graphischer Eliminierung der Rückreaktion bei verschiedenen Temperaturen.  $C_6H_5NH_2 : H_2O : NH_4H_2PO_4 = 1 : 50 : 0,25$ .

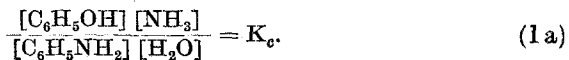
t in °C	T	1/T · 10 <sup>3</sup>	Halbwertszeit in Minuten	k · 10 <sup>3</sup> in min <sup>-1</sup>	log (K · 10 <sup>4</sup> )
350 bis 355	625	1,60	420	0,75	0,875
365 bis 370	640	1,563	240	1,25	1,097
440 ± 2*	713	1,402	6,5	46,3	2,666

\* Dieser Versuch ist aus den vergleichbaren Umsatzkurven der Abb. 12 gemittelt.

warten, wenn Versuche bei gleichem Molverhältnis und gleichen Dichten ausgewertet werden, wobei noch, wenn auch als unbedeutender Fehler, die Temperaturabhängigkeit der elektrolytischen Dissoziation der Phosphorsäure unberücksichtigt bleibt. Solche Versuche im überkritischen Gebiet über einen hinreichenden Dichtebereich liegen bis jetzt nur für 440° C vor. Ihr Ergebnis soll mit den Versuchen im unterkritischen Gebiet verglichen werden, da ja in erster Linie der stetige Anschluß der Umsetzung in den beiden Phasen interessiert. Die übliche Auswertung der folgenden Tabelle 6 unter Heranziehung der Halbwertzeiten ergibt die in der Abb. 11 dargestellten Werte. Man entnimmt dieser Abbildung, daß die Versuchswerte leidlich gut aneinander anschließen, besonders wenn man bedenkt, daß der bei 365 bis 370° ermittelte Wert wegen der bei dieser Temperatur bereits rasch abfallenden Dichte des Wassers sicher gedrückt liegt. Die Aktivierungsenergie der Anilinhydrolyse ergibt sich in der Größe von 40 Kcal/mol.

g) *Das Gleichgewicht.*

Wie bereits eingangs erwähnt und aus den vorstehenden Tabellen und Kurven ersichtlich, führt die Hydrolyse des Anilins zu Phenol zu einem Gleichgewicht, für das gilt:



Die Berechnung der Gleichgewichtskonstante  $K_e$  für den bei unseren Versuchen in Frage kommenden Druck- und Temperaturbereich scheitert daran, daß im kritischen Gebiet die Aktivitäten der Reaktionspartner auch nicht annähernd abgeschätzt werden können.<sup>9</sup>

Wir waren daher auf die experimentelle Bestimmung des Gleichgewichtes angewiesen, das weniger für die beschriebene Hydrolyse als

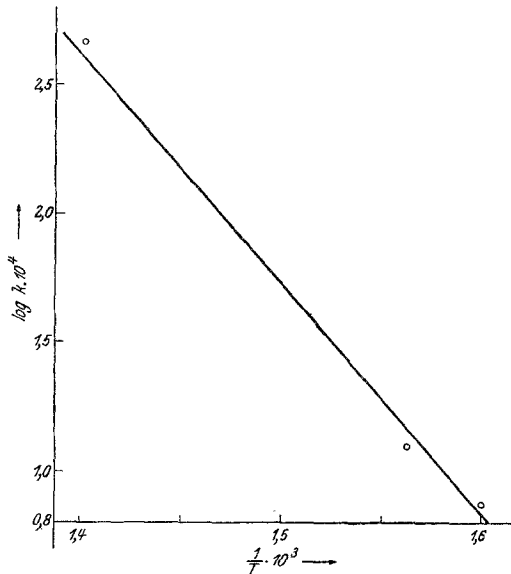


Abb. 11. Temperaturabhängigkeit der Anilin-Hydrolyse.

<sup>9</sup> Für normale Druckverhältnisse ergibt sich eine Reaktionsenthalpie von wenigen Kcal/mol und damit eine sehr geringe Temperaturabhängigkeit.

für ihre technische Durchführbarkeit von Interesse ist. Dazu haben wir zahlreiche Versuchsreihen bei verschiedenen Temperaturen zwischen 360 und 440° C aufgenommen. Die Grenzwerte für die Gleichgewichte bei den betreffenden Temperaturen wurden für einzelne Versuchsreihen durch Umkehren der Reaktion, ausgehend von Phenol und Ammoniak, sehr gut bestätigt. Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Das Gleichgewicht verschiebt sich mit steigender Temperatur wenig gegen größere Phenolkonzentration.<sup>9</sup> Aus Abb. 5 folgt beispielsweise eine Gleichgewichtskonzentration von Phenol zwischen 45 und 50%, wenn

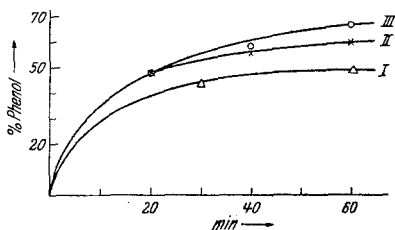


Abb. 12. Abhängigkeit der Hydrolyse-Geschwindigkeit von der Wasserkonzentration.

Molverhältnis:	Wasser	: Anilin	: Katalysator
I	16	: 1	: 0,22
II	37	: 1	: 0,25
III	74	: 1	: 0,24

mit 50-fachem Wasserüberschuß gearbeitet wird, während entsprechende Werte für 440° C, wie aus der folgenden Abb. 12 hervorgeht, einen Gleichgewichtswert für Phenol von 60 bis 65% ergeben.

Daß es sich um ein wahres Gleichgewicht handelt, folgt, abgesehen von seiner erwähnten Einstellungsmöglichkeit von seiten Phenol und Ammoniak, auch aus dem Einfluß, den der bei der thermischen Dissoziation von primären Ammonphosphat entstehende Ammoniak auf die Lage des Gleichgewichtes ausübt; die Versuche sind in Abb. 13 und Tabelle 7 zusammen mit Abb. 14 wiedergegeben. Speziell die Abb. 13 zeigt noch, daß eine Pufferung mit Phosphorsäure-Ammonphosphat bei den in Frage stehenden Temperaturen nicht mehr möglich ist. Zum Vergleich sei noch auf die Abb. 7 hingewiesen.

#### h) Die Nebenreaktionen (Diphenylaminbildung).

Wie aus den Tabellen 3, 4 und 7 zu entnehmen war, tritt neben Phenol bei der Hydrolyse auch Diphenylamin auf, das bei kurzen Verweilzeiten und Temperaturen bis zu 440° von unwesentlichen Mengen zersetzter organischer Substanz dunkel gefärbt ist und sich durch einmalige Umkristallisation rein erhalten läßt.

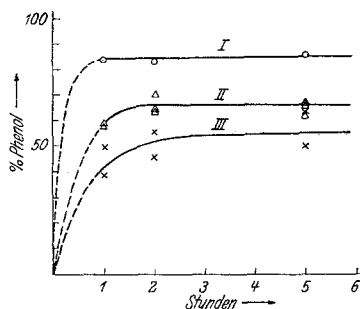
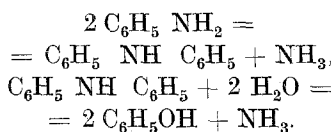


Abb. 13. Geschwindigkeit der Anilin-Hydrolyse bei 415° C.

Phosphorsäure-Ammonphosphat, Puffergemisch als Katalysator.

Molverhältnisse:	Anilin:	Phosphation =
I	$\frac{9}{10}$ mol $H_2PO_4$	$\frac{1}{10}$ mol $NH_4H_2PO_4$
II	$\frac{9}{10}$ mol $NH_4H_2PO_4$	$\frac{1}{10}$ mol $(NH_4)_2HPO_4$
III	$\frac{9}{10}$ mol $(NH_4)_2HPO_4$	$\frac{1}{10}$ mol $(NH_4)_3PO_4$

Dieses Auftreten von Diphenylamin könnte damit in Zusammenhang gebracht werden, daß sich zunächst aus 2 Mol Anilin unter Abspaltung von Ammoniak Diphenylamin bildet,<sup>10</sup> welches mit Wasser weiterreagiert zu 2 Mol Phenol und Ammoniak.



Diese Auffassung konnte jedoch durch Hydrolyse des Diphenylamins allein widerlegt werden. Es bildeten sich gleiche Teile Phenol und Anilin (s. Tabelle 8) nach folgender Gleichung:

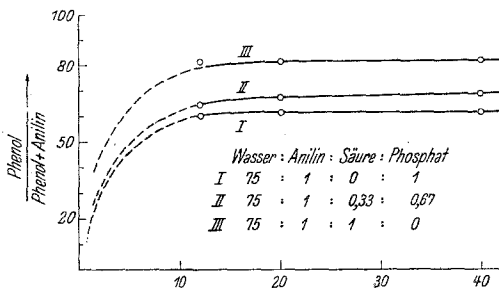
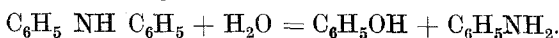


Abb. 14. Abhängigkeit der Hydrolyse-Geschwindigkeit und Gleichgewichtslage bei 440° C von der Katalysator-Zusammensetzung. (Zeit in Minuten.)

Tabelle 7. Geschwindigkeit der Anilinhydrolyse und Gleichgewichtslage bei 440° C und 700 kg/qcm in Abhängigkeit von der Katalysatorenzusammensetzung.

A: Wasser : Anilin  $\approx$  75 : 1 Mol.

Katalysator	Verweilzeit Minuten	Molverhältnis				Phenol Phenol + + Anilin	Diphenylamin
		Wasser	Anilin	Säure	Phosphat		
Monoammonphosphat 8%	12	71,9	1	0	1,043	60,1	5,2
	20	77,5	1	0	1,115	61,4	5,3
	40	70,4	1	0	0,957	61,4	7,4
	60	73,7	1	0	1,0	62,4	6,0
$\frac{2}{3}$ Monoammonphosphat 5,33% + $\frac{1}{3}$ Phosphorsäure 2,3%	12	71,5	1	0,350	0,691	64,3	4,3
	20	77,2	1	0,368	0,725	67,0	4,4
	40	76,9	1	0,351	0,694	68,2	5,0
Phosphorsäure 6,9%	12	72,9	1	1,026	0	81,1	5,4
	20	71,8	1	0,865	0	81,2	5,2
B: Wasser : Anilin $\approx$ 150 : 1 Mol.							
$\frac{2}{3}$ Monoammonphosphat 5,33% + $\frac{1}{3}$ Phosphorsäure 2,3%	12	146,9	1	1,400	0,708	72,7	2,3
	20	149,6	1	1,354	0,687	76,6	3,1
Phosphorsäure 6,9%	12	144,6	1	2,0	0	85,3	5,7
	20	152,1	1	2,12	0	87,4	2,4

<sup>10</sup> Nach dieser Reaktionsgleichung wird technisch Diphenylamin hergestellt, jedoch unter Abwesenheit von Wasser mit Phosphorpentaachlorid als Katalysator.

Darnach ist also Diphenylamin kein *Zwischenprodukt* der Hydrolyse des Anilins zu Phenol, sondern ein hinsichtlich hohen Umsatzes zu Phenol unerwünschtes *Nebenprodukt*, da es sich mit Wasser zur Hälfte wieder

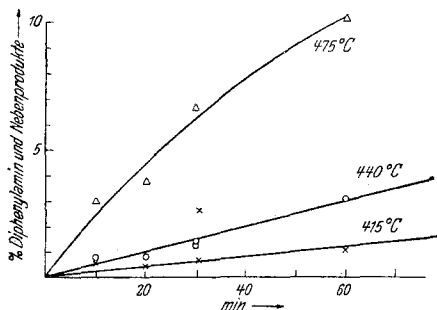


Abb. 15. Geschwindigkeit der Nebenprodukte-Bildung bei der Anilin-Hydrolyse.

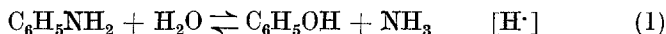
in Anilin zurückverwandelt. Es bildet sich um so mehr, je niedriger die Wasserkonzentration ist, je höher bei gegebener Wasserkonzentration die Katalysator- bzw. Säurekonzentration ist, wie aus den erwähnten drei Tabellen unmittelbar zu entnehmen ist. Den Einfluß der Temperatur auf die Diphenylaminbildung zeigt die folgende Abb. 15, wozu zu bemerken ist, daß bei 475° schon wägbare Mengen zersetzter organischer Substanz auftreten.

Tabelle 8. Hydrolyse des Diphenylamins bei 440° C.

Molares Konzentrationsverhältnis			Druck kg/qcm	Zeit Minuten	Ausbeute %	
Mono- ammon- phosphat	Wasser	Diphenyl- amin			Anilin	Phenol
1	: 119 :	10	283	30	4,0	4,0
1	: 119 :	10	273	60	7,1	7,4

### Diskussion der Versuchsergebnisse.

Die geschilderten Versuche beweisen wohl hinreichend, daß die Hydrolyse von Anilin zu Phenol gemäß der einfachen Gleichung



erfolgt und durch Wasserstoffionen katalysiert wird. Der denkbare Reaktionsverlauf über Diphenylamin als Zwischenprodukt ist auszuschließen. Eine genauere Diskussion des Mechanismus dieser Wasserstoffionenkatalyse soll so lange zurückgestellt werden, bis durch weitere Messungen die Kinetik quantitativ geklärt werden kann.

Die Versuchsergebnisse sollen aber in anderer Hinsicht eingehender diskutiert werden. Vor einigen Jahren hat *O. Fuchs*<sup>11</sup> über Messungen berichtet, die er gemeinsam mit *F. Spillner*<sup>12</sup> bis zu Drucken von

<sup>11</sup> Z. Elektrochem. 47, 101 (1941).

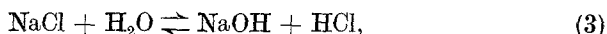
<sup>12</sup> S. dazu Chem. Fabrik 13, 405 (1940). In dieser Arbeit ist auch die einschlägige Literatur und die technische Bedeutung der Messungen für Hochdruckkessel-Anlagen bzw. Turbinen näher diskutiert.

300 kg/qcm und Temperaturen bis über 400° C unternommen hat und die erstmalig quantitative Unterlagen dafür erbrachten, daß hochgespannter Wasserdampf bis in das überkritische Gebiet hinein anorganische Salze, wie Natriumchlorid, Natronlauge, Kaliumchlorid, Natriumsulfat, *echt* zu lösen vermag. Die genauere Untersuchung, die speziell für die Löslichkeit des Natriumchlorids eingehend durchgeführt wurde, hatte folgende zwei bemerkenswerte Ergebnisse:

1. Die Lösungen der Salze im Dampf wiesen keine Leitfähigkeit von Belang auf.

2. Der Gehalt an Salz im Dampf, der mit der wäßrigen Lösung im Gleichgewicht stand (genauer untersucht für NaCl), war für einen weiten Konzentrationsbereich der wäßrigen Lösung konstant.

Als Erklärung dieses Befundes wird die Hydrolyse des Natriumchlorids gemäß der Gleichung:



die in der Gasphase vollständig, in der damit im Gleichgewicht stehenden Lösung zum geringen Teil statthaben soll, angeführt. Wir haben schon damals auf Grund der ersten Versuche der Anilinhydrolyse im überkritischen Gebiet gegen diese Erklärung Bedenken geäußert.<sup>13</sup>

Das vorstehend wiedergegebene Versuchsmaterial beweist nun wohl eindeutig, daß die Löslichkeit von Salzen im Wasserdampf sich stetig an die in wäßriger Lösung anschließt, sofern die Dichte entsprechend in Betracht gezogen wird. Darüber hinaus läßt unser Versuchsmaterial aber wohl kaum eine andere Deutung zu als die, daß auch in der überkritischen Gasphase Ionen vorhanden sind. Keinesfalls finden wir Anhaltspunkte für das Einsetzen hydrolytischer Erscheinungen obiger Formulierung (3), die sich gerade bei der von uns untersuchten Hydrolyse eindeutig hätten zeigen müssen. Es sei nur in diesem Zusammenhange auf die Hydrolyseversuche mit Puffergemischen hingewiesen und den vergleichbaren Verlauf der Hydrolyse unter und über dem kritischen Punkt des Wassers.

Wenn man nicht die sehr unwahrscheinliche Annahme machen will, daß speziell die von *O. Fuchs* untersuchten Salze ein prinzipiell anderes Verhalten zeigen als die Salze der Phosphorsäure, bleibt die Frage zu diskutieren, wieweit die unter 1. und 2. zusammengefaßten Ergebnisse von *O. Fuchs* zwingenderweise zu der von ihm vorgeschlagenen Formulierung (3) führen bzw. die ihnen zugrunde liegenden Versuche stichhaltig sind.

Das Argument der Konstanz des Salzgehaltes im Dampf ist sicher auch so zu deuten, daß bei den relativ niedrigen Drucken bis 300 kg/qcm, bei denen *O. Fuchs* gearbeitet hat, die Sättigungskonzentration des

<sup>13</sup> S. dazu die Diskussionsbemerkungen von *F. Patat*: Z. Elektrochem. 47, 110 (1941).

Dampfes bereits bei kleinerer Salzkonzentration der Lösung erreicht ist. Die Lösung fungiert von da ab als Bodenkörper für die Dampfphase.

Schwerer wiegt das erste Argument, das Fehlen jeder Leitfähigkeit. Da wir wohl eindeutig die Existenz von Ionen nachgewiesen haben, müßten diese auch eine praktische Leitfähigkeit ergeben. Die diesbezüglichen Versuche von *Fuchs* und *Spillner* ergeben nun keine definitiven, sondern nur in summa für eine diskutabile Leitfähigkeit viel zu kleine Werte. Es ist aber zu bedenken, daß die Meßanordnung, die *Spillner* verwendet, insofern zur Kritik Anlaß geben könnte, als innerhalb eines eisernen Druckgefäßes mit (selbstverständlich isolierten) Platinelektroden Leitfähigkeiten gemessen werden. Das Auftreten von Ionen in der Dampfphase führt unter diesen Umständen sicher zu Bildung von Kurzschlußelementen, durch die jedenfalls die Messung der Leitfähigkeit gestört werden kann. Wir konnten diese Elementbildung eindeutig bei Korrosionsversuchen nachweisen, die wir zur Festlegung des besten Auskleidungsmaterials unserer Apparatur angestellt haben.<sup>14</sup>

*O. Fuchs* sieht auch den Hauptbeweis der fehlenden Leitfähigkeit weniger in ihren Meßwerten, als in dem wesentlich exakter gemessenen kleinen Wert für die DK des hochgespannten Wasserdampfes von etwas über 2. Abgesehen von der erwähnten Störung auch dieser Meßergebnisse durch Kurzschlußelementbildung, bedeutet eine niedrige DK nicht zwangsweise das Ausbleiben jeglicher Ionenbildung. Darüber hinaus ist aber auf keinen Fall aus dem Fehlen von Ionen auf Unlöslichkeit des Salzes zu schließen.

Es erscheint uns, da die Löslichkeit von anorganischen Salzen in hochgespanntem Wasserdampf ja durch die Versuche von *Fuchs* und unsere Versuche sichergestellt ist, weniger beklemmend zu sein, eine nichtionogene Löslichkeit von anorganischen Salzen anzunehmen, als die hydrolytische Spaltung zu undissoziierten starken Säuren und Laugen in Betracht zu ziehen.

### Zusammenfassung.

1. Es wird die Hydrolyse des Anilins zu Phenol unterhalb und oberhalb des kritischen Punktes des Wassers mit Phosphorsäure und ihren Salzen als Katalysator beschrieben. Dazu werden Bau- und Arbeitsweise einer kontinuierlichen Apparatur für Drucke bis 700 kg/qcm und Temperaturen bis 450° C mitgeteilt.

2. Die Hydrolyse folgt im gesamten untersuchten Bereich bekannten kinetischen Gesetzmäßigkeiten und wird durch Wasserstoffionen katalysiert.

<sup>14</sup> S. dazu *F. Patat*: Zur Korrosion der im überkritischen Wasserdampf gelösten Phosphorsäure und ihrer Salze, *Österr. Chem.-Ztg.* 48, 83 (1947).

3. Einige Löslichkeitswerte von primärem Ammonphosphat im überkritischen Wasserdampf werden angegeben.

4. Im überkritischen Wasserdampf gelöste Phosphorsäure bzw. phosphorsaures Salz ist in Ionen gespalten.

5. Primäres Ammonphosphat ist bei 450° C etwa zur Hälfte in Ammoniak und Phosphorsäure thermisch dissoziiert.

6. Die Aktivierungsenergie der Hydrolyse wird im unterkritischen und überkritischen Gebiet gleich und in der Größenordnung von 40 Kcal/mol gefunden.

7. Die Hydrolyse führt zu einem Gleichgewicht, das zwischen Temperaturen von 360° und 440° C experimentell bestimmt wird.

8. Neben der Hydrolyse läuft die Bildung von Diphenylamin als Neben-, nicht als Zwischenprodukt, wie experimentell gezeigt werden kann.

9. Die Versuchsergebnisse werden in erster Linie im Hinblick auf die Löslichkeit von anorganischen Salzen im hochgespannten und überkritischen Wasserdampf näher diskutiert. Dabei ergibt sich, daß die von *O. Fuchs* aufgestellte Hypothese eines Zerfalls von Salzen im überkritischen Gebiet nach  $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NaOH} + \text{HCl}$  kaum reell sein dürfte, vielmehr erfolgt der Übergang aus der unterkritischen zur überkritischen Phase, wenn die Bedingungen (Dichte!) vergleichbar gehalten werden, stetig und ohne daß anormale Erscheinungen auftreten.