

## Makrokinetische Studien über die heterogene Gasphasenoxydation von Anthracen\*

Von G. GUT und E. KLOPFENSTEIN

Technisch-Chemisches Laboratorium der ETH, Zürich

Professor August Guyer gewidmet

### Summary

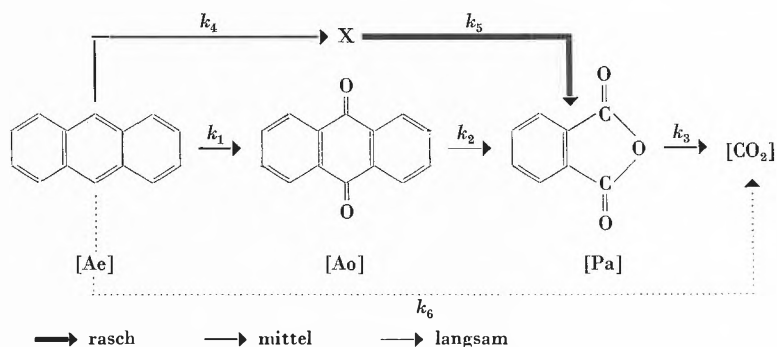
The macroscopic behaviour of the catalytic gas-phase oxidation of anthracene with air on a vanadium oxide catalyst has been investigated at temperatures between 350 and 486°C in an integral-fixed-bed reactor. In addition to the normal oxidation products, the existence of an instable intermediate (X) was proved by isolating 2-hydroxyl-1,4-anthraquinone. The suggested kinetic model was in good agreement with the experimental results and lead to the following conclusions: anthracene is transformed in a fast step to anthraquinone, which is practically stable at reaction conditions. In a simultaneous reaction, the intermediate product (X) is formed in a step 4 to 20 times slower, depending on the oxidation temperature. From this intermediate the main part of the phthalic anhydride is obtained by a very fast consecutive reaction. The complex temperature dependence of the formation of anthraquinone is due to the influence of pore diffusion and to a subsequent sudden variation of the oxygen content of the catalytically active component.

Heterogene Reaktionen laufen in der Regel nach einem komplexen Schema ab, so daß es nur bei sehr einfachen Prozessen gelingt, den wirklichen kinetischen Mechanismus zu erfassen. Damit fehlen aber weitgehend die Grundlagen, die zum Berechnen technischer Reaktoren notwendig sind. Ohne genauere Kenntnis des Reaktionsmechanismus sind aber keine quantitativen Voraussagen über Aktivität und Selektivität unterschiedlicher Katalysatoren möglich. Um dennoch Unterlagen über den Ablauf heterogen katalysierter Reaktionen zu gewinnen, kann als Hilfsmittel zum Beschreiben einer Umsetzung das makrokinetische Verhalten herangezogen werden<sup>1</sup>. Bei einem solchen, den experimentellen Befund genügenden makroskopischen Modell ist zu

berücksichtigen, daß auf dieser Basis extrapolierte, günstigere Reaktionsbedingungen durch Probemessungen überprüft werden müssen, denn Bruttogeschwindigkeitsgleichungen geben wohl den phänomenologischen Verlauf, nicht aber den eigentlichen Mechanismus einer Reaktion wieder. Wieweit solche Bruttodaten Schlüsse über den Reaktionsmechanismus zulassen, soll im folgenden am Beispiel der Anthracenoxydation dargelegt werden.

### 1. Untersuchungen, Meßresultate und Auswertung

Die Untersuchungen wurden mit einem Anfangsmolenbruch ( $X_{Ae,0}$ ) von 1 : 230 entsprechend einer Anthracenkonzentration von 0,4 Vol.-% durchgeführt. Dies ergab mit fortschreitender Oxydation nur eine sehr geringe Variation des Sauerstoffpartialdruckes, und so wurde vorerst versucht, die bei integraler Fahrweise gefundenen Meßdaten mit Geschwindigkeitsgesetzen pseudoerster Ordnung anzunähern. Das im allgemeinsten Fall mögliche Schema irreversibler Reaktionen<sup>2</sup> vereinfachte sich mit dem verwendeten Kontakt beim Anpassen der simulierten Kurven an die Meßpunkte zum nachfolgenden System, welches den Gleichungen (1) bis (5) und dem Analogschema in Abb. 1 und 1a entspricht.



\* Eingegangen am 19. April 1967.

<sup>1</sup> O. LEVENSPIEL, *Chem. Reaction Eng.* 1962, International Edition, Wiley, New York/London.

<sup>2</sup> G. GUT und R. BRAUCHBAR, *Chimia* 18 (1964) 212.

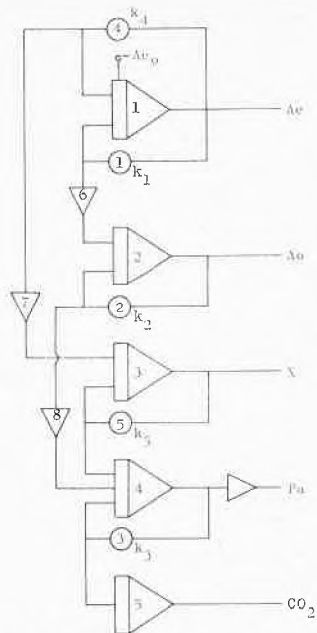


Abb. 1. Analogschema erster Ordnung

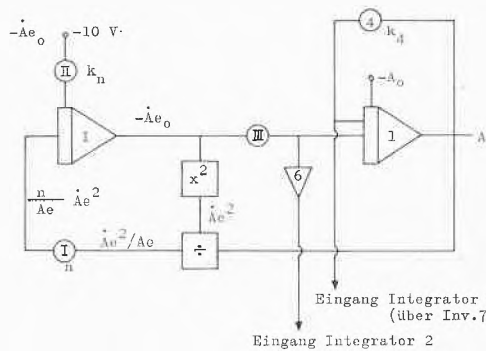


Abb. 1a. Zusatz  $n$ -ter Ordnung zum Analogschema Abb. 1

$$\begin{aligned}
 -\dot{[Ae]} &= k_1 [Ae] + k_4 [Ae] + k_6 [Ae] & (1) \\
 \dot{[Ao]} &= k_1 [Ae] - k_2 [Ao] & (2) \\
 \dot{[X]} &= k_4 [Ae] - k_5 [X] & (3) \\
 \dot{[Pa]} &= k_2 [Ao] + k_5 [X] - k_3 [Pa] & (4) \\
 \dot{[CO]} &= k_3 [Pa] + k_6 [Ae] & (5)
 \end{aligned}$$

Aus den Abbildungen 2, 4 und 5 ist ersichtlich, daß es nur bedingt gelang, den Verlauf der Anthracenumsatzkurven durch ein Gesetz erster Ordnung anzunähern. Das raschere Absinken der experimentell gemessenen Werte (Punkte in den Figuren) wies auf eine Ordnung  $m < 1$  hin. Aufgrund der zweiten Ableitung der allgemeinen Geschwindigkeitsgleichung  $n$ -ter Ordnung [Gleichungen (6) und (7)] wurde ein Zusatz zum Analogschema (Abb. 1a) aufgestellt, der außer der Geschwindigkeitskonstanten  $k_n$  der Reaktion Anthracen-Anthrachinon zugleich auch deren Ordnung lieferte.

$$[Ae] = k_n [Ae]^n \quad (6)$$

$$\ddot{[Ae]} = k_n [Ae]^{n-1} \cdot \dot{[Ae]} = \dot{[Ae]}^2 \cdot \frac{n}{[Ae]} \quad (7)$$

Gleichungen (1) und (2) ließen sich damit in (1a) und (2a) umformen:

$$-\dot{[Ae]} = k_n [Ae]^n + k_4 [Ae] \quad (1a)$$

$$[Ao] = k_n [Ae]^n - k_2 [Ao] \quad (2a)$$

Nach dieser Änderung konnte der Anthracenverbrauch ebenfalls mit den experimentellen Daten übereinstimmend beschrieben werden (Abb. 2). Aus den Darstellungen (Abb. 2 und 2a) geht hervor, daß sich Phthalsäureanhydrid und Kohlendioxid mit abnehmender Kontaktzeit asymptotisch der Abszisse nähern und demnach in einem konsekutiven Schritt entstanden sein müssen. Das entwickelte Kohlendioxid stimmt mit der Abnahme des Phthalsäureanhydrids überein. Die festgestellten Phthalsäureanhydridkonzentrationen aber können entgegen in der Literatur erwähnten Vermutungen<sup>3,4</sup> im vorliegenden Fall nicht aus Anthrachinon resultieren, da dieses praktisch nicht mehr weiterreagiert.

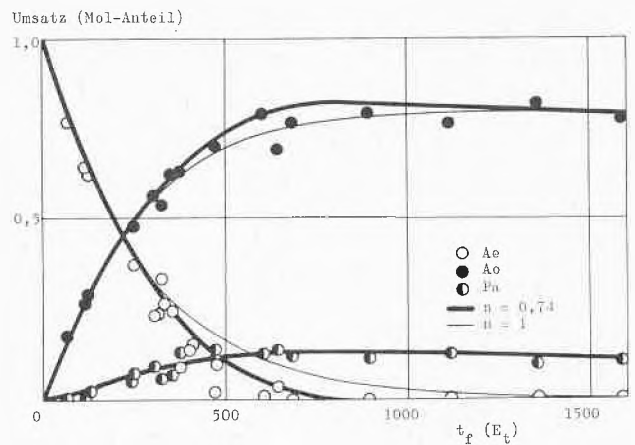


Abb. 2. Umsatz bei 400°C als Funktion des Zeitfaktors. Punkte: experimentelle Werte, Kurven: mit Analogrechnergerät bestimmt

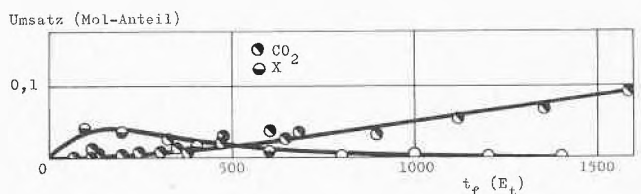


Abb. 2a. Umsatz bei 400°C als Funktion des Zeitfaktors. Punkte: experimentelle Werte, Kurven: mit Analogrechnergerät bestimmt

Der zuerst simultan mit der Anthrachinonmenge ansteigende und schon nach kurzem wieder sinkende Anteil an einem vorerst noch unbekanntem Zwischenprodukt (Differenz in der Materialbilanz) führte zur später durch eingehende Untersuchungen bestätigten Hypothese, daß Phthalsäureanhydrid wohl in einer Folge-reaktion, aber nicht aus Anthrachinon, sondern aus dem

<sup>3</sup> P. MARS, D. W. VAN KREVELEN, *Chem. Eng. Sci. (Spec. Suppl.)* 3 (1954) 41. P. MARS, *Proefschrift Techn. Hogesch. Delft* 1958.

<sup>4</sup> J. A. MITCHELL, *J. Chem. Educ.* 9 (1932) 59.

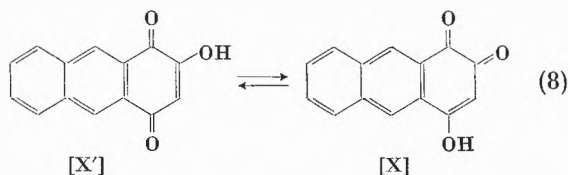
Tabelle 1. Temperaturabhängigkeit der Bruttoreaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Anthracenoxydation

Reaktions- temperatur $t_K$ °C	Reaktions- ordnung $n$	Ae → Ao		Ao → Pa	Pa → CO <sub>2</sub>	Ae → X	X → Pa	Ae → CO <sub>2</sub>	Ae → Ao	Ae → Pa	Pa → CO <sub>2</sub>	Ae → X	X → Pa	Ae → CO <sub>2</sub>
		$10^3 k_n$	$10^3 k_1$	$10^3 k_2$	$10^3 k_3$	$10^3 k_4$	$10^3 k_5$	$10^3 k_6$	$k_1$	$k_2$	$k_3$	$k_4$	$k_5$	$k_6$
		(*)	$E_t^{-1}$	$E_t^{-1}$	$E_t^{-1}$	$E_t^{-1}$	$E_t^{-1}$	$E_t^{-1}$	s <sup>-1</sup>	s <sup>-1</sup>	s <sup>-1</sup>	s <sup>-1</sup>	s <sup>-1</sup>	s <sup>-1</sup>
350	1	—	0,32	0,008	0,015	0,09	2,2	—	1,4	0,04	0,06	0,39	9,6	—
	0,75	0,34	—	0,008	0,015	0,10	2,2	—	—	—	—	—	—	—
377	1	—	1,22	0,014	0,16	0,30	7,0	—	5,5	0,06	0,73	1,4	31,7	—
	0,76	1,04	—	0,014	0,22	0,37	7,0	—	—	—	—	—	—	—
400	1	—	3,14	0,02	0,5	0,56	9,5	—	14,7	0,13	2,3	2,6	44,6	—
	0,74	2,61	—	0,03	0,5	0,64	9,5	—	—	—	—	—	—	—
425	1	—	5,70	0,03	0,6	1,24	15,0	0,52	27,7	0,14	2,9	6,0	72,7	—
	0,75	5,16	—	0,03	0,6	1,50	15,0	0,75	—	—	—	—	—	—
455	1	—	7,53	0,05	0,6	1,50	15,0	0,45	37,8	0,23	3,0	7,5	75,3	—
	0,75	5,80	—	0,05	0,6	1,35	15,0	0,52	—	—	—	—	—	—
470	1	—	20,40	0,16	3,5	0,91	29,8	—	105,3	0,82	18,3	4,7	153,6	—
	0,75	14,23	—	0,16	3,5	0,91	29,8	—	—	—	—	—	—	—
486	1	—	28,89	—	—	1,21	—	—	152,3	—	—	6,4	—	—
	0,75	19,77	—	—	—	1,21	—	—	—	—	—	—	—	—

$$(*) = [E_t^{-1} (\text{Mol/Mol Ae}_0)^{(n-1)}]$$

$$E_t = \left[ \frac{\text{g Kat} \cdot \text{h}}{\text{Mol}} \right]$$

unstabilen Zwischenprodukt (X bzw. X') gebildet wird. Daneben deuteten noch nachfolgende Beobachtungen auf die Existenz einer oder mehrerer Zwischenverbindungen hin: mit zunehmender Kontaktzeit veränderte sich die Farbe der Produkte und in ähnlicher Weise auch diejenige der Natronlaugeauszüge von Dunkelrotbraun über Orange nach Hellgelb. Aus den alkalischen Analyselösungen schied sich in der Nähe des Äquivalenzpunktes eine voluminöse, oft mit feinen hellgelben Nadelchen durchsetzte dunkelbraune Ausfällung aus. Durch fraktionierte Sublimation gelang es, einheitliche Nadeln zu isolieren, die zwischen 225 und 230 °C unter Zersetzen schmolzen und sich in konzentrierter Schwefelsäure mit einer charakteristischen karminroten Farbe lösten. Wahrscheinlich handelte es sich um die von P. MARS<sup>3</sup> festgestellte, aber nicht weiter untersuchte Substanz mit Schmelzpunkt 224 °C. Durch Massenspektrum, IR-, UV- und NMR- sowie Elementaranalyse ergab sich, daß es sich hierbei um 2-Hydroxy-1,4-anthrachinon (X') handelt. Da das tautomere Gleichgewicht (8) in Lösungen fast vollständig auf der Seite des 2-Hydroxy-1,4-anthrachinons (X') liegt<sup>5</sup>, ist es dennoch möglich, daß sich auf dem Katalysator zuerst das 4-Hydroxy-1,2-anthrachinon (X) bildet, das später unter dem Einfluß des Lösungsmittels in die schließlich isolierte Form übergeht.



Aus der Kinetik und den vorerwähnten Gründen scheint es plausibel, daß Phthalsäureanhydrid auf dem

verwendeten Katalysator zur Hauptsache über 1,2- oder 1,4-Anthrachinon entsteht. Nur ein sehr geringer Anteil resultiert aus dem Weiterabbau von 9,10-Anthrachinon, und allein bei diesem Schritt kommt das von P. MARS<sup>3</sup> als denkbare Zwischenprodukt vorgeschlagene Chinizarinon in Frage. Die Ergebnisse der Untersuchungen decken sich mit den Ideen von I. I. IOFFE<sup>6</sup>, wonach die Selektivität einer Reaktion vom ersten Angriff des Sauerstoffes am organischen Molekül abhängt. Dieser erste Angriff bestimmt auch die Weiteroxydation der Verbindung, indem er den nächsten Schritt dirigiert.

Die kinetischen Meßdaten sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Es muß dabei beachtet werden, daß den Konstanten der einzelnen Reaktionsstufen bezüglich Genauigkeit eine unterschiedliche Bedeutung zukommt. Am zuverlässigsten sind die Konstanten  $k_n$  bzw.  $k_1$  und  $k_4$ , d. h. die Werte für die Oxydation des Anthracens. Die Tabelle enthält auch Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung, die sich aus der Umrechnung des Zeitfaktors  $t_f$  auf die nach Gleichung (9) definierte Kontaktzeit  $t$  ergeben:

$$t = \frac{V_b \cdot \varepsilon}{V_K^*} \quad (9)$$

$V_b$  = Schüttvolumen

$\varepsilon$  = Leervolumen

$V_K^*$  = Volumendurchsatz bei Reaktionsbedingungen

Der Zusammenhang zwischen Zeitfaktor  $t_f$  und Kontaktzeit  $t$  ist durch Formel (10) gegeben:

$$t = \left[ \frac{3600 \cdot \varepsilon \cdot X_{\text{Ae},0}}{V_M \cdot \rho_b} \right] \cdot t_f \quad (10)$$

$V_M$  = Molvolumen

$X_{\text{Ae},0}$  = Anfangsmolenbruch

$\rho_b$  = Schüttdichte

<sup>5</sup> L. F. FIESER, *J. Amer. Chem. Soc.* 50 (1928) 439, 465.

<sup>6</sup> I. I. IOFFE, *Kinetics and Catalysis* (USSR, English translation) 3/2 (1962) 148.

Ausgehend von der Temperaturabhängigkeit der Bruttoreaktionsgeschwindigkeitskonstanten soll nachfolgend versucht werden, detailliertere Erkenntnisse über den Ablauf der Anthracenoxydation zu gewinnen. Die Darstellung nach *ARRHENIUS* ergibt keine einfache Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten (Abb. 3). Der untere lineare Bereich, entsprechend einer Bruttoaktivierungsenergie von 35 kcal/Mol, geht oberhalb von 400°C in eine schwächer geneigte Kurve über, um sich zwischen 455 und 470°C sprunghaft zu verändern.

Wie aus den Abbildungen 3 bis 5 hervorgeht, ändert sich in diesem Gebiet auch die Selektivität sprunghaft, und die Anthrachinonausbeute steigt von rund 80% auf 92 bis 95% an. Katalysatorchargen, die bei 470°C oder 486°C gebraucht worden waren, zeigten nach dem Entfernen aus dem Reaktionsrohr nicht mehr, wie dies bei Temperaturen unterhalb 455°C der Fall war, eine gräulichgrüne, sondern eine rotbraune Farbe. Der Kontakt lag demnach bei hohen Temperaturen in einem höheren Oxydationsgrad vor als bei niedrigen Temperaturen. Im weiteren zeigte eine bei 470°C gebrauchte Katalysatorcharge bei einem direkt anschließenden Versuch

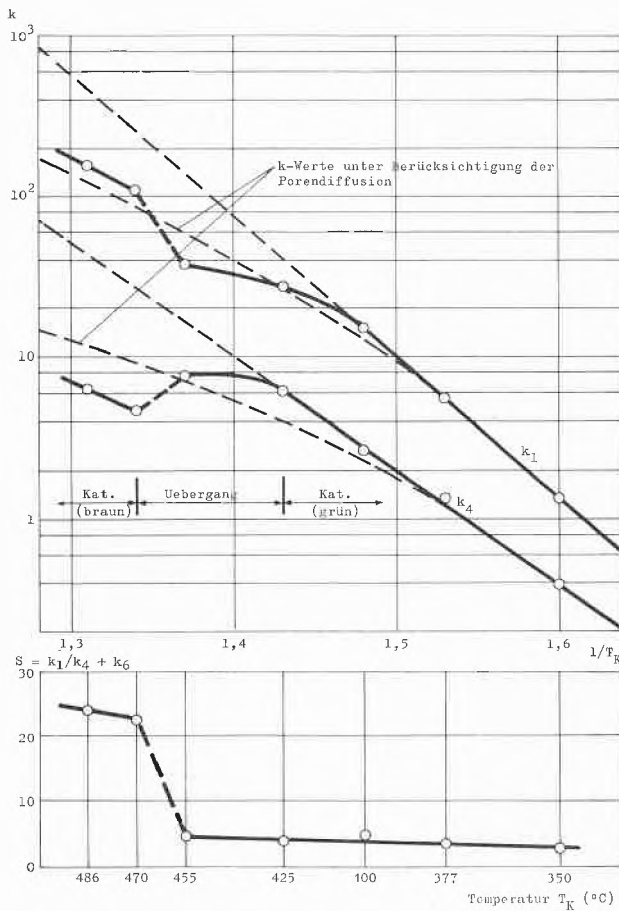


Abb. 3. Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  und  $k_4$  sowie Selektivität in Abhängigkeit von der Temperatur

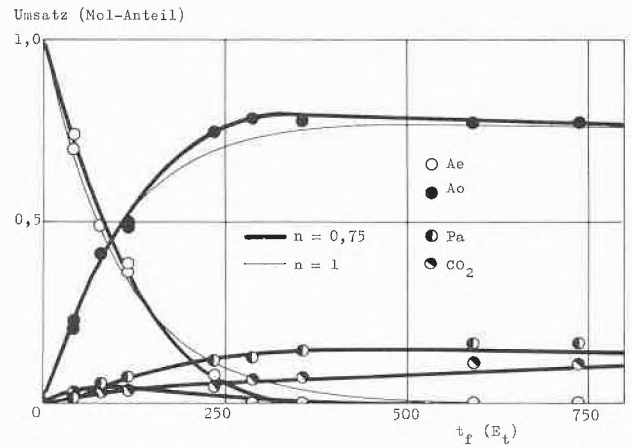


Abb. 4. Umsatz bei 455°C als Funktion des Zeitfaktors. Punkte: experimentelle Werte, Kurven: mit Analogrechnergerät bestimmt

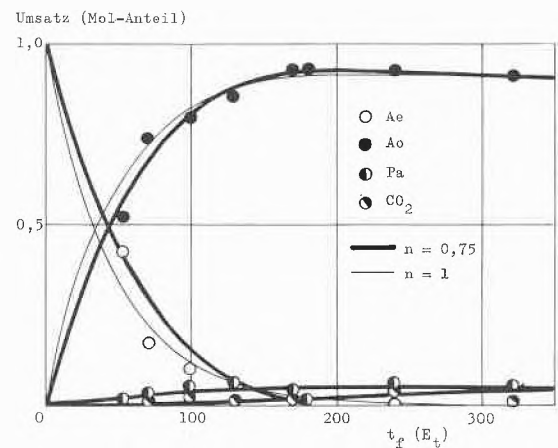


Abb. 5. Umsatz bei 470°C als Funktion des Zeitfaktors. Punkte: experimentelle Werte, Kurven: mit Analogrechnergerät bestimmt

bei 400°C anfänglich eine viel höhere Aktivität und Selektivität. Die dieser Temperatur entsprechende Aktivität und Selektivität bildeten sich aber langsam wieder zurück.

In Abb. 3 sind auch die nach den von A. WHEELER<sup>7</sup> und P. B. WEISZ und C. D. PRATE<sup>8</sup> entwickelten Kriterien für den Einfluß der Porendiffusion berechneten Umsatzwerte eingezeichnet. Da, wie experimentell festgestellt wurde, die Filmdiffusion im untersuchten Temperaturbereich den Reaktionsablauf nicht beeinflusste, vereinfachte sich die zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit  $r_{Ae \rightarrow Ao}$  gültige Gleichung zur Beziehung (11):

$$r_{Ae \rightarrow Ao} = k_1^* [Ae] \cdot \eta. \quad (11)$$

Die  $k_1^*$ -Werte ergaben sich als Näherung aus der Verlängerung der Arrhenius-Geraden.

<sup>7</sup> A. WHEELER, *Advances in Catalysis* 3 (1951) 249; *Catalysis* 2 (1955) 105.

<sup>8</sup> P. B. WEISZ und C. D. PRATER, *Advances in Catalysis* 6 (1954) 144.

## 2. Diskussion

Die Oxydation von Anthracen verläuft hauptsächlich über zwei Wege. Wird zuerst der mittlere Ring angegriffen, entsteht 9,10-Anthrachinon, das nur schwer weiterreagiert. Tritt der Sauerstoff aber mit einem der endständigen Ringe in Reaktion, bildet sich über ein instabiles 2-Hydroxy-1,4-anthrachinon oder 4-Hydroxy-1,2-Anthrachinon Phthalsäureanhydrid. Die beobachtete Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten dürfte eine Folge des Porendiffusionseinflusses und einer sprunghaften Änderung der katalytisch aktiven Komponente sein. Angefangen bei den unteren Temperaturen, ergeben sich folgende Bereiche in der Arrhenius-Darstellung:

- Bis etwa 400 °C bleibt der Einfluß der Porendiffusion gering. Die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten und die Aktivierungsenergien entsprechen den Werten der eigentlichen chemischen Reaktion.
- Über 400 °C wirkt sich die Porendiffusion immer stärker auf den Oxydationsablauf aus. Dies führt zu einer Abnahme der Neigung der Geraden sowie zu einer scheinbaren Parallelreaktion Anthracen-Kohlendi-oxid.
- Zwischen 455 und 470 °C steigen Aktivität und Selektivität des Katalysators sprunghaft an, um sich oberhalb dieses Gebietes wahrscheinlich wieder nach einer Arrhenius-Abhängigkeit, kombiniert mit Porendiffusionseinfluß, zu verändern.

Das Verhalten des Katalysators steht im Widerspruch zu einem Redox-Mechanismus. Die beobachtete Wirkungsweise entspricht eher einem Donator-Akzeptor-Modell<sup>2, 10, 11, 12</sup>. Die graugrüne, eine Wertigkeitsstufe des Vanadiums unter Fünf anzeigende Färbung des Katalysators nach Versuchen bei Temperaturen unter 455 °C weist auf einen stationären Oxydationszustand des Kontaktes hin, bei welchem die vom Anthracen abgegebenen Elektronen das Vanadium soweit reduziert halten, daß die höhere elektrische Leitfähigkeit der niedrigeren Oxide die Übertragung aller Elektronen gewährleisten. Oberhalb 470 °C nimmt der Sauerstoff die Elektronen schneller auf, als sie das Anthracen nachzuliefern vermag, und der Katalysator liegt danach in der höher oxydierten braunen Form vor. Inwiefern die bei Temperaturen über 470 °C festgestellte Selektivitätszunahme mit der geringeren Fähigkeit des Kontaktes, Sauerstoff zu adsorbieren, im Zusammenhang steht, bleibt noch eine offene Frage, und nähere Aufschlüsse über Einzelschritte des Reaktionsmechanismus können erst erhalten werden, wenn die Halbleitereigenschaften des eingesetzten Katalysators eingehender bekannt sind.

## 3. Experimentelles

## a) Katalysator

Der verwendete Katalysator setzte sich aus 12,4% Vanadium-V-Oxid, 25% Kaliumsulfat und 62,5% Silicat-Trägermaterial zusammen. Zum Formieren wurde der Kontakt während 16 Stunden auf 800 °C erhitzt. Vor jeder Messung wurde 3 bis 5 Stunden lang eingefahren. Aus Tabelle 2 ist die Textur der verwendeten Korngrößen von 2,0 bis 2,5 mm ersichtlich (Verhältnis Korn/Rohrdurchmesser = 0,15). Sämtliche Daten stellen Mittelwerte aus mehreren Messungen dar. Die scheinbare Partikeldichte  $\rho_p$  schließt Poren mit einem Radius  $r < 75000 \text{ \AA}$  nicht mit ein. Die spezifische Oberfläche wurde sowohl nach

Tabelle 2. Textureigenschaften des Katalysators

Schüttdichte im 15-mm-Rohr	$\rho_b = 0,600 \text{ g/cm}^3$
Wahre Dichte (mit He bestimmt)	$\rho_w = 2,414 \text{ g/cm}^3$
Scheinbare Dichte (aus $V_g$ [Drupo], $\rho_b, \rho_w$ )	$\rho_{p,1} = 1,117 \text{ g/cm}^3$
Scheinbare Dichte (Hg-Pyknometer)	$\rho_{p,2} = 1,093 \text{ g/cm}^3$
Leervolumenanteil	$\epsilon = 0,464 = 1 - \frac{\rho_b}{\rho_w}$
Porosität	$\theta = 0,537 = 1 - \frac{\rho_p}{\rho_w}$
Spezifisches Porenvolumen (Drupo)	$V_g = 0,441 \text{ cm}^3/\text{g}$
Spezifisches Porenvolumen (total)	$V_g = 0,552 \text{ cm}^3/\text{g}$
Spezifische Oberfläche (BET)	$S_g = 0,900 \text{ m}^2/\text{g}$
Spezifische Oberfläche (Drupo)	$S_g = 1,067 \text{ m}^2/\text{g}$
Äquivalenter Porenradius (Drupo)	$r_e = 8300 \text{ \AA} = \frac{2 V_g}{S_g}$

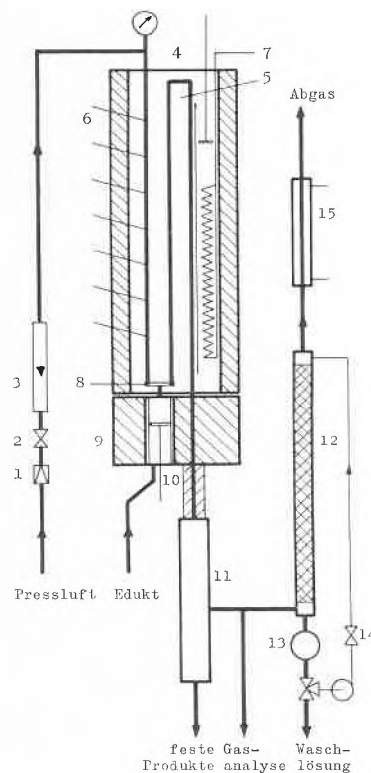


Abb. 6. Schema der Oxydationsapparatur. 1 Reduzierventil, 2 Nadelventil, 3 Rotameter, 4 Reaktor, 5 Salzbad, 6 Thermolementstutzen, 7 Heizspirale, 8 Verdampferteller, 9 Blockofen, 10 Eduktdosierung, 11 Abscheider, 12 Waschturm, 13 Auffanggefäß, 14 Nadelventil, 15 Kühler

<sup>9</sup> L. Y. MARGOLIS, *Advances in Catalysis* 14 (1963) 429.

<sup>10</sup> V. A. ROILER und V. A. YUZA, *Kinetics and Catalysis* (USSR, English translation) 3 (1962) 302.

<sup>11</sup> G. L. SIMARD, J. F. STEGER, R. J. ARNOTT und L. A. SIEGEL, *Ind. Eng. Chem.* 47 (1955) 1424.

<sup>12</sup> V. J. LEE und D. R. MASON, *Proceedings of the Third International Congress on Catalysis* 1 (1964) 556.

der BET-Methode als auch mit dem Quecksilber-Druckporosimeter (Drupo-Werte) bestimmt<sup>13</sup>.

#### b) Apparatur

Die in Abb. 6 wiedergegebene Apparatur bestand im wesentlichen aus Dosiervorrichtung, Reaktor und Abscheidesystem. Die Luft gelangte über Reduzierventil (1) und Nadelventil (2) durch Rotameter (3) in das erste Reaktionsrohr. Von unten konnte mittels Dosierkolben (10) geschmolzenes Anthracen zugespiessen werden. Der Reaktor enthielt drei Rohre mit einem inneren Durchmesser von 15 mm. Je 7 seitliche Stützen (6) erlaubten das direkte Einführen von Thermoelementen in die Schüttschicht. Als Wärmeübertragungsmittel zirkulierte eine Mischung von Natriumnitrat/Kaliumnitrat 1:1 in einem vertikalen Kreislauf um das eingebaute Leitblech. Die eintretende Luft erwärmte sich im ersten Rohr annähernd auf Reaktionstemperatur, nahm über dem Teller (8) die zudosierte Menge Anthracen auf, mischte sich längs des nächsten, aufsteigenden Rohres mit dem Edukt und durchströmte schließlich von oben her das mit dem Katalysator beschickte Reaktionsrohr. Das Reaktionsgemisch wurde durch zwei unterschiedliche, in Serie eingebaute Systeme aufgefangen. Der größte Teil der schwerflüchtigen Substanzen schied sich im Trockenabscheider (11)

<sup>13</sup> A. GUYER jr., B. BÖHLEN und A. GUYER, *Helv. Chim. Acta* 42 (1959) 2103.

aus. Der Rest wurde im Waschturm (12) in Chloroform absorbiert.

#### c) Analyse

Anthracen wurde über eine Diels-Alder-Reaktion<sup>14,15</sup> mit Maleinsäureanhydrid bestimmt. Der Anthrachinongehalt wurde polarographisch<sup>16,17</sup> mit Hilfe eines Polarecord E-261 der Firma Metrohm AG, Herisau, ermittelt. Als Elektrolyt diente ein mit Kaliumchlorid gesättigter Borsäure-(0,1 m)-Natronlauge-(0,1 m)-Puffer in 64prozentigem, mit Toluol denaturiertem Äthanol. Bei einem pH-Wert von 11,75 zeigte Anthrachinon gegenüber einer Silberchloridelektrode ein Halbstepenpotential von  $-0,717 \pm 0,002$  V.

Phthalsäureanhydrid wurde durch Rücktitration der Natronlaugeauszüge bestimmt. Dies war insofern zulässig, als sich zeigte, daß Maleinsäure höchstens in Spuren im Reaktionsgemisch vorhanden war.

Die zur Kohlendioxidbestimmung abgezweigten Gase wurden, um in Spuren vorhandenes Kohlenmonoxid zu oxydieren, über Hopkalit geleitet und anschließend mit einem selbstregistrierenden Gerät E-0106 der Maihak AG, Hamburg, analysiert (Meßbereich 0 bis 5% CO<sub>2</sub>).

<sup>14</sup> I. UBALDINI, V. CRESPI und F. GUERRIERI, *Ann. Chim. Appl.* 39 (1949) 77.

<sup>15</sup> W. SCHMIDT, *Brennstoff-Chem.* 33 (1952) 176.

<sup>16</sup> K. SCHWABE, *Polarographie und chemische Konstitution, Sci. Chim.* 8 (1957) 116, 332.

<sup>17</sup> S. SIGGIA, *Trans. N. Y. Acad. Sci.* 22/5 (1960) 334.