

dieser Quelle war 20,2 M.-E. Noch viel stärker radioaktive Quellen fanden sich aber beim Teiche des Schlosses Tannbach, hier wurden 47—52 M.-E. gemessen. Das Trinkwasser aus dem Ziehbrunnen des Schlosses hatte 12,6 und 13,4 M.-E. Beim unteren Zaunerhaus im Mühlviertel dieses Schlosses wurden Aktivitäten von 22,3 und 27,0 M.-E. gefunden.

In Guttad in Oberösterreich fand Bamberger Aktivitäten von 1,6—8,5 M.-E., in Hundersdorf und Kefermarkt solche bis zu 14,2, in Bad Bründl bei St. Oswald 17,5 M.-E. Hier ist jedenfalls vorzugsweise Radiumemanation der aktivierende Bestandteil.

Erhebliche Aktivitäten zeigten dann die Granite jener Gegend und besonders ein dunkler, fetter Letten, aufliegend auf zersetzttem Granit aus der Nähe von Schloß Tannbach. 125 g davon zerstreuen in einer Stunde 127—162 Volt netto; trockner Fango bekanntlich nur etwa 30 Volt.

Aus einer Studie von J. von Sury<sup>27)</sup> über die Radioaktivität einiger schweizerischer Mineralquellen sei dann noch hervorgehoben, daß Wässer, die in schwarzem Dolomit, Muschelkalk, Keuper, Trias, Molassesandstein entspringen, nur relativ geringe Aktivitäten zeigten, höchstens 1,12 M.-E. Die St. Placidiusquelle zu Disentis in der Schweiz, die aus Diorit austritt, hat dagegen eine Aktivität von 11,37 M.-E.

## Über seltenere und Reinpräparate aus Steinkohlenteer.

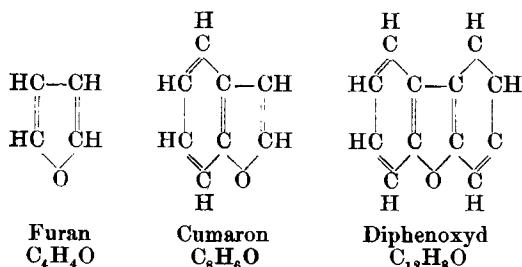
Von Dr. MAX WEGER.

(Eingeg. den 9.1. 1909.)

(Schluß von Seite 347.)

Wenden wir uns den sauerstoffhaltigen Körpern neutraler Natur, bei denen der Sauerstoff also im Kern sitzt, zu, so ist zunächst zu konstatieren, daß der Sechsring im Teer, wenigstens in seinen einfachsten Formen noch nicht mit Sicherheit nachgewiesen ist.

Mit Fünfring ist die Reihe



vertreten. Die beiden ersten Körper sind vermöge der Doppelbindung im Fünfring polymerisations- und reaktionsfähig, ähnlich wie die Körper der Cyclopentadienreihe, wogegen sich das Biphenoxyd als ziemlich indifferent erwiesen hat.

<sup>27)</sup> Über die Radioaktivität einiger schweizerischer Mineralquellen, Dissertation. Freiburg, Gebr. Fragnière 1907.

Furan, vom Kp. 32°, ist bisher nur im Fichtenholzteer nachgewiesen worden.

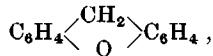
Cumaron wurde zuerst von Fittig und Ebert (Liebigs Ann. 216, 168) aus Cumarsäure dargestellt und später von Kraemer und Spilker im Steinkohlenteer entdeckt (Berl. Berichte 23, 78). Es ist eine Flüssigkeit vom Kp. 172° (korrig.) und vom spez. Gew. 1,096. Man stellt es durch Fällen einer von 165—175° siedenden Schwerbenzolfraktion mit Pikrinsäure und Zerlegen des Pikrates dar (vgl. das D. R. P. 53 792 der A.-G. für Teer- und Erdöl-Industrie.) Das Cumaron reagiert mit Brom, konz. Schwefelsäure usw., ähnlich wie das Inden. Durch konz. Schwefelsäure wird es in das tetramolekulare „p-Cumaron“ übergeführt, welches ein gelbbraunes, sprödes Harz vorstellt. Das Cumaronharz des Handels, das meist etwas weicher ist, wird betriebsmäßig bei der Wäsche des Schwerbenzols gewonnen und enthält natürlich p-Inden und geringe Mengen anderer Körper. Es kann, besonders da es vollkommen neutral ist, als Grundstoff für Lacke dienen und auch in manchen anderen Fällen das teurere Kolophonium ersetzen, welch letzteres bekanntlich sauren Charakter hat.

Bei der destruktiven Destillation verhält sich das Cumaronharz ganz ähnlich wie das p-Inden; ein Teil wird unter Regenerierung von Cumaron depolymerisiert, ein anderer Teil wird unter einem Übergang von Polyinden in Truxen und Hydrinden entsprechenden Wasserstoffwanderung einerseits in kohlenstoffreichere, andererseits in wasserstoffreichere Verbindungen umgewandelt, und ein dritter Teil schließlich erleidet tiefere, d. h. unter Aufspaltung des Fünfrings vor sich gehende Zersetzung, wobei, da das Cumaronharz sauerstoffhaltig ist, zum Unterschied von Indenharz neben Äthylbenzol auch saure Öle, in der Hauptsache Phenol, dann aber auch o-Äthylphenol, gebildet werden. In den Zersetzungspräprodukten, und zwar in den hochsiedenden, zuletzt und schwer mit Wasserdämpfen übergehenden, dickflüssigen Ölen sind auch mit großer Wahrscheinlichkeit Dicumaron, und Diinden vorhanden. In den Rückständen finden sich nach im hiesigen Laboratorium angestellten Versuchen truxenartig konstituierte, aber sauerstoffhaltige Körper, die in Gestalt eines zarten, schwarzbraunen, sehr schwerlöslichen Pulvers beim Behandeln des Cumaronpechs mit Xylo u. dgl. zurückbleiben, und die in ihrer Zusammensetzung zu dem sogen. Kohlenstoff des gewöhnlichen Pechs nahe Beziehungen haben dürften.

Das dem Hydrinden entsprechende Hydrocumaron ist ohne Zweifel sowohl im Harzdestillat als auch im Schwerbenzol vorhanden, es ist aber bisher noch nicht aus demselben isoliert worden, sondern nur synthetisch nach H. Alexander (Berl. Berichte 25, 2409) aus Cumaron, Natrium und Äthylalkohol erhalten worden, wobei als Nebenprodukt o-Äthylphenol entsteht. Die Reduktion mit Natrium verläuft jedoch nur unter sorgfältigster Einhaltung ganz bestimmter Bedingungen in der angegebenen Weise; meist sind die Ausbeuten an Hydrocumaron dabei sehr schlecht; dagegen ist es mir mit Leichtigkeit gelungen, das Hydrocumaron nach der Methode von Sabatier und Senderens herzustellen. Auch hierbei bildet sich übrigens o-Äthylphenol als Nebenprodukt.

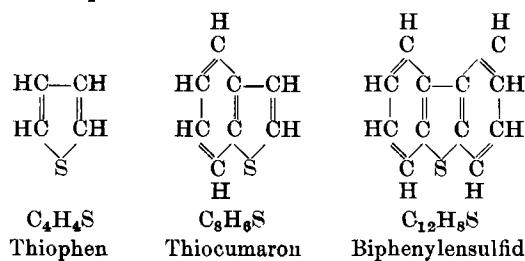
**B i p h e n o x y d.** Das Biphenoxyd ist ein in weißen Blättchen krystallisierender Körper vom F. 86—87°, der bei 276° (unkorr.) unzersetzt siedet. Er wurde auf sehr verschiedene Weise synthetisch dargestellt und von Kraemer und Weißgerber (Berl. Berichte 34, 1662) im Teer aufgefunden. Da das Biphenoxyd keine sauren Eigenchaften hat, also von Laugen nicht aufgenommen wird, ist es sehr schwer als solches vom Fluoren und ähnlich siedenden Kohlenwasserstoffen zu trennen. Man stellt es daher am besten aus seinem leicht und in größerer Menge zugänglichen Spaltungsprodukt, dem o-Biphenol (o-o-Dioxydiphenyl) dar. Letzteres bildet sich aus Biphenoxyd (aber nicht, wie früher angenommen, aus Fluoren) bei der Gewinnung des Fluorens mittels der Kalischmelze (D. R. P. 124 150 der A.-G. für Teer- und Erdölindustrie) und bei der Kalischmelze des Anthracens (D. R. P. 111 359 der A.-G. für Teer- und Erdölindustrie) und verbleibt beim Zersetzen des Fluorenkalis und Carbazolkalis mit Wasser in der alkalischen Lauge, aus der es dann durch Säuren abgeschieden werden kann; vgl. auch D. R. P. 130 679 der A.-G. für Teer- und Erdölindustrie. Das o-Biphenol siedet bei 315° (unkorr.), es krystallisiert in derben Prismen vom F. 109°, die schwer vollkommen farblos zu erhalten sind. In Alkohol und Äther ist es leicht, in kaltem Benzol und Wasser schwer löslich. Aus letzterem kann es auch in wasserhaltigen Blättchen vom F. 73—75° gewonnen werden. Als mehrwertiges Phenol wird es selbst von kalter Sodalösung aufgenommen; mit Eisenchlorid gibt es eine rotviolette Färbung.

Zur Gruppe der Oxyde gehört ferner das Anhydrid des o-Dioxydiphenylmethans, also das Biphenylmethanoxyd, das Xanthen



und zwar ist dieser Körper der einzige Vertreter des sauerstoffhaltigen Sechsringes im Teer. Xanthen ist allerdings noch nicht direkt aus Teer isoliert worden, für sein Vorhandensein spricht aber die mit ziemlicher Sicherheit nachgewiesene Existenz des o-Dioxydiphenylmethans, eines Begleiters des eben besprochenen o-Dioxydiphenyls.

Die den obengenannten Oxyden entsprechenden Thiokörper sind das



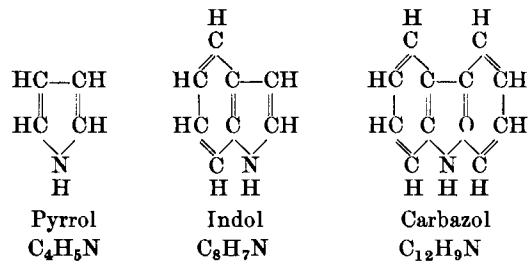
Nur das Thiophen und seine Homologen besitzen eine gewisse Bedeutung. Thiocumaron oder Thionaphthen vom F. 31° ist bisher nur auf synthetischem Wege dargestellt worden, kommt aber wahrscheinlich als Begleiter des Naphthalins, mit dem es im Siedepunkt vollkommen übereinstimmt, im Naphthalinöl vor. Biphenylsulfid ist ebenfalls noch nicht in Substanz aus Teer isoliert worden,

dürfte aber ein Begleiter des entsprechenden Oxyds sein, da in der Kalischmelze des Fluorens stets Schwefel vorhanden ist.

**T h i o p h e n**, eine dem Benzol sehr ähnliche, bei 84° siedende Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,06, wurde von V. Meyer im Teerbzol entdeckt (Berl. Berichte 16, 1465) und kann dem Benzol durch konz. Schwefelsäure (V. Meyer, Berl. Berichte 17, 2641) oder durch basisches Quecksilbersulfat entzogen werden (vgl. Vohard, Liebigs Ann. 267, 72). Man gewinnt es am besten nach K. E. Schulze (Berl. Berichte 18, 497), indem man die bei der Benzolwäsche entfallende konz. Schwefelsäure sofort verdünnt und sogleich mit Wasserdämpfen abblässt. Nimmt man hierbei die doppelte bis dreifache Menge Wasser zum Verdünnen, so erhält man reineres Thiophen, als wenn man nur mit der gleichen Menge Wasser arbeitet, da im ersten Falle die neben der Thiophensulfosäure vorhandenen Sulfosäuren der Trimethylbenzole und besonders der Xylole (Toluolsulfosäure scheint überhaupt nicht gebildet oder sehr schwer zersetzt zu werden) bei solch starker Verdünnung nicht mehr gespalten werden. Über die im Benzol vorhandenen Mengen Thiophen und seine quantitative Bestimmung ist schon oben die Rede gewesen.

Die Homologen des Thiophens, das Thiotolen und Thioxen begleiten das Toluol und das Xylole und werden nach K. E. Schulze (Berl. Berichte 17, 2852) aus der Toluol- und Xyloleinigungssäure auf gleiche Weise hergestellt wie das Thiophen selbst.

Zu den bisher besprochenen „neutralen“ Bestandteilen des Steinkohlenteers gehört schließlich noch eine Gruppe stickstoffhaltiger Körper, und zwar ist der den Stickstoff oder die Imidgruppe enthaltende Ring ein fünfgliederiger, während der stickstoffhaltige Sechsring, der ebenfalls im Teer vorkommt, ausgesprochen basische Eigenschaften hat.



Pyrrol, vom Kp. 133°, ist von Runge (Poggendorfs Ann. 31, 67) im Steinkohlenteer aufgefunden worden; Indol ist bisher noch nicht nachgewiesen worden, dagegen ist Carbazol in großer Menge vorhanden und auch in technischer Beziehung von gewisser Bedeutung.

**C a r b a z o l**, ein in weißen Blättchen krystallisierender Körper vom Kp. 355° und F. 238°, ist ein sehr intimer Begleiter des Anthracens und von diesem durch Lösungsmittel, ausgenommen Pyridinbasen, nur schwer zu trennen, vgl. oben unter Anthracen. Dagegen gelingt die Trennung vom Anthracen leicht durch die Kalischmelze. Die Kaliverbindung des Carbazols ist übrigens schon sehr lange bekannt (Graebe 1880, Liebigs Ann. 202, 22). Das Carbazol gibt wie ein Kohlenwasserstoff Sulfosäuren und Nitroverbindungen (cfr. z. B. D. R. P.

128 853, E. Wirth). Von dem Dinitrocarbazol leitet sich das p-Diamidocarbazol  $C_{12}H_7(NH_2)_2$  ab, aus welchem durch Paarung mit Salicylsäure der substantive Farbstoff Carbazolgelb entsteht. Di-jodcarbazol  $C_{12}H_7J_2N$  ist ein Antipyreticum (Classen, D. R. P. 81 929). Auch Hydroverbindungen und Nitrosoverbindungen sind bekannt.

Wie bei den reinen Kohlenwasserstoffen, so beschränkt sich auch bei den sauerstoff-, stickstoff- und schwefelhaltigen Körpern das Vorkommen im Teer nicht nur auf das Zusammentreten von drei Ringen, sondern der Benzolkern kann wieder durch einen Naphthalinkern usw. ersetzt sein (z. B. Naphthylphenylbenzol). Diese sehr hochsiedenden Körper sind im Pech zu finden.

Gehen wir dann zu den Substanzen saurer Natur, zu den Phenolen über, die den Sauerstoff in der Seitenkette tragen, so sind Phenole neben zahlreichen Homologen und die beiden Naphthole, nicht aber die Anthrole im Teer nachgewiesen worden. Mehrwertige Phenole mit einem Benzolring, wie Brenzatechin, sind im Steinkohlenteer noch nicht, oder doch nur in besonderen Sorten, die von Vergasungen bei niedriger Temperatur herührten (Börnestein, Berl. Berichte 35, 4324), aufgefunden worden.

Die sogen. sauren Öle, die Phenole, können in manchen Teerölfaktionen bis zu 40% ausmachen; sie fehlen nur in den niedrigsten Anteilen ganz, weil ihr erster Repräsentant, die Carbolsäure, erst bei  $184^\circ$  siedet, erstrecken sich aber bis in die höchsten Fraktionen. Technisch sind die Phenole von außerordentlich großer Wichtigkeit und gehören zu den wertvollsten Bestandteilen des Steinkohlenteers. Man gewinnt sie zunächst in rohem Zustande durch Extraktion der mehr oder weniger eng einfraktionierten Teeröle — Carbolöle — mittels Natronlauge und Ausfällen mit Kohlensäure oder Schwefelsäure. Die Trennung des Phenols von den Kresolen geschieht unter Ausnutzung der stärkeren Acidität des ersten gegenüber seinen Homologen (vgl. H. Müller, Zeitschrift für Chemie 1865, 270, und ausführlicher Lunge-Köhler, Industrie des Steinkohlenteers, 4. Aufl., 515 ff), durch fraktionierte Destillation und durch partielle Erstarrenlassen.

Das Phenol siedet bei  $183-184^\circ$  korrig. und zeigt, wenn es sich im Zustande großer Reinheit befindet, einen E. von  $40,5^\circ$  im Shukoff'schen Apparat. Es ist sehr schwierig, chemisch reines Phenol herzustellen; ein solches hält sich dauernd farblos und zerfließt nicht. Aber schon minimale Mengen von Verunreinigungen sind imstande, eine Verfärbung nach Rot und ein Feuchtwerdern beim Stehen an der Luft, zumal bei Sommertemperatur, hervorzurufen. Der Erstarrungspunkt des Phenols, welcher der wichtigste Maßstab für den Handelswert ist, wird schon durch geringe Mengen Wasser oder Kresol außerordentlich gedrückt. Reines Phenol muß natürlich in Natronlauge vollkommen klar löslich sein, und seine Lösung muß sich beliebig verdünnen lassen, ohne eine Trübung zu geben. Die Pharmakopoe schreibt vor, daß Acidum carbolicum einen F. von  $40-42^\circ$  besitzt und in 15 Teilen Wasser zu einer klaren Flüssigkeit löslich ist. Auch eine verflüssigte Carbolsäure, Acidum carbolicum liquefactum, ist offizinell; sie besteht aus 100 Teilen Phenol und 10 Teilen Wasser. Das schärfste Re-

agens für Phenole ist Bromwasser oder salpetrig-säurehaltige Quecksilbernitratlösung (Millions Reagens); eine charakteristische Reaktion zur Unterscheidung des Phenols von den Kresolen gibt es jedoch nicht. Die quantitative Bestimmung des Phenols geschieht durch Überführung in Tribromphenol nach der Koppescharen Methode (Zeitschr. anal. Chem. 1876, 233), die verschiedene Modifikationen erfahren hat. Bei Anwesenheit von Kresol, d. h. dem alle drei Isomeren enthaltenden Handelskresol, ist die Methode jedoch nicht anwendbar, wie es überhaupt noch keine solche gibt, welche ermöglicht, die drei Kresole nebeneinander, oder neben Phenol quantitativ zu bestimmen. Über Versuche, mittels der Bromtitration zu diesem Ziele zu gelangen, siehe insbesondere Ditz und Cedivoda (diese Z. 1899, 873).

Die Verwendung des Phenols zu Desinfektionszwecken ist allgemein bekannt. Außerdem dient es zur Herstellung von Farbstoffen von Mono- und Dinitrophenol sowie Pikrinsäure, wenngleich man hierfür auch vom Benzol ausgehen und beispielsweise vom Dinitrochlorbenzol zum Dinitrophenol gelangen kann. Eine bedeutende Menge Phenol findet auch zur Fabrikation von Salicylsäure Verwendung.

Im Handel kommt sowohl Teer carbolsäure als auch das synthetisch aus benzolsulfosaurem Natron hergestellte Produkt vor.

Das Kresol des Handels, vielfach auch 100%-ige flüssige Carbolsäure genannt, ist das Gemisch der drei isomeren Kresole, welches noch mehr oder weniger Phenol, ferner Äthylphenol und Xylenol enthält. Aber auch die einzelnen Isomeren, o-, m- und p-Kresol sind Handelsprodukte.

Das o-Kresol ist bei gewöhnlicher Temperatur fest; es schmilzt bei  $30^\circ$  und siedet bei  $191^\circ$  (korrig.); m-Kresol ist flüssig; es ist nur schwierig zum Erstarren zu bringen und schmilzt dann bei  $4^\circ$ ; sein Kp. liegt bei  $203^\circ$  (korrig.); p-Kresol ist fest; es schmilzt bei  $36^\circ$  und siedet bei  $202^\circ$  (korrig.).

Zur Trennung der drei Kresole aus Teer — nur diese interessiert uns hier, nicht aber die Darstellung aus Toluolsulfosäuren, oder aus Toluidinen — ist eine sehr große Anzahl von Verfahren vorgeschlagen worden, und zwar handelt es sich hierbei meist um die Trennung von m- und p-Kresol, da die o-Verbindung durch fraktionierte Destillation leidlich gut entfernt werden kann.

Die wichtigsten dieser Verfahren sind in den folgenden Reichspatenten niedergelegt: das D. R. P. 53 307 von Riehm bezieht sich auf die verschiedene Löslichkeit der Barytsalze. Das D. R. P. 79 514, von Lederer, beruht auf der Behandlung mit Chloressigsäure. Das D. R. P. 100 418, von Bock, besteht in der Behandlung mit verschiedenen Salzen. Nach dem D. R. P. 112 545 von Rascig wird das Gemisch von m- und p-Kresol sulfuriert und die Sulfosäure des p-Kresols, als solche oder in Gestalt ihres Natriumsalzes, durch Krystallisation zur Abscheidung gebracht. Das D. R. P. 114 975 von Rascig beruht darauf, daß das Gemisch der Sulfosäuren mit überhitztem Wasserdampf bei  $120-135^\circ$  behandelt wird, wobei unter Spaltung der m-Kresolsulfosäure das m-Kresol überdestilliert, während die p-Kresolsulfosäure unzersetzt bleibt. Nach dem D. R. P. 137 584 und 141 421, von R.

Rütggers, trennt man p-Kresol von der m-Verbindung mittels wasserfreier Oxalsäure; das erstere wird in Gestalt des festen Oxalesters abgeschieden. Das D. R. P. 148 703 von Ladenburg bezieht sich auf die Trennung mit Hilfe von pyrosulfathaltigem Natriumbisulfat, und das D. R. P. 152 652 von Ladenburg hat die Herstellung von m-Kresol aus Rohkresol unter Benutzung der schwereren Löslichkeit des neutralen m-Kresolcalciums zum Gegenstand. Schließlich kann man nach dem D. R. P. 156 761 und 157 616 von Gentsch die Kresole mittels Pottasche trennen.

K. E. Schulze, Lindenhof, welcher Teerkresol durch fraktionierte Sättigung, oder Darstellung der sulfosauren Kaliumsalze in die drei Isomeren schied (Berl. Berichte 20, 410), schätzte den Gehalt an o-, m- und p-Verbindung auf 35, 40, 25%. Diese Zahlen sind im speziellen Falle durchaus nicht anzuzweifeln; es wäre jedoch falsch, anzunehmen, daß sie allgemein für Handelskresol Gültigkeit besitzen, sie variieren vielmehr je nach Herkunft des Teers, nach Arbeitsmethode und Siedepunkt.

Die 100%ige, flüssige Carbolsäure, also das technische Gemisch der Kresole, findet fast ausschließlich zu Desinfektionszwecken Verwendung. Den Übelstand der Schwerlöslichkeit in Wasser hat man durch zahlreiche Zusätze zu beseitigen gesucht. Als solche sind Leinölseife (Liquor kresoli saponatus), Harzseife, Schwefelsäure, salicylaure Salze, sulfosaure Salze und vieles andere mehr in Anwendung oder doch in Vorschlag gebracht worden. Über die verschiedene Giftigkeit einerseits und die verschiedene Desinfektionskraft andererseits ist schon außerordentlich viel gearbeitet und geschrieben worden, ohne daß bisher eine Übereinstimmung der Ansichten erzielt werden konnte.

Es ist auch versucht worden, Kresol nach der Methode von Sabatier und Senderens mit Wasserstoff und Nickel zum Cyclohexanol oder Cyclohexanon zu reduzieren und diese als Campherersatz zu verwenden (Raschig, D. R. P. 174 914) oder als Lösungsmittel zu benutzen, indessen durfte sich die Reduktion doch wohl zu teuer stellen.

In größerer Menge wird eine an m-Kresol reiche Kresolfraktion in der Sprengstoffindustrie zur Darstellung von Cresylit, Trinitrometakresol, benutzt. Eine sehr gute Bestimmungsmethode des m-Kresols ist von Raschig angegeben worden (diese Z. 1900, 759). Sie besteht in der Behandlung der schwefelsauren Kresollösung mit konz. Salpetersäure, wobei die m-Verbindung in das Trinitroprodukt übergeführt, während sowohl o- wie p-Kresol zu Oxalsäure verbrannt wird. Die Ausführungsform der Raschig'schen Methode ist der segen. französischen Methode, die auf dem gleichen Prinzip beruht, entschieden vorzuziehen.

Neuerdings benutzt man das Kresol wie auch das Phenol, indem man es mit Formaldehyd kondensiert, zur Herstellung von künstlichen Harzen, Ebonitersatz u. dgl. Ein solches Produkt dient unter dem Namen Metakalin z. B. als Schellackersatz. Nachdem sich die Präparate aus gewöhnlichem Kresol für diesen Zweck als mit zu starkem Geruch behaftet erwiesen hatten, ging man zur Verarbeitung des schwächer riechenden, reinen o-

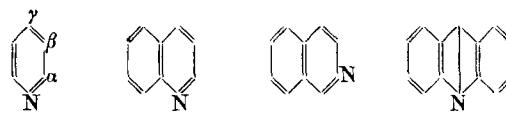
Kresols über, womit man in der Tat ein sehr brauchbares Resultat erzielte. (D. R. P. 201 261, Bayer & Co.).

Von den Dimethylphenolen ist das 1,3,5- und das 1,2,4-Xylenol im Teer nachgewiesen.

Auch  $\alpha$ -sowohl wie  $\beta$ -Naphthalol findet sich im Teer — vgl. die beachtenswerte Arbeit von K. E. Schulze, Liebigs Ann. 227, 143 — doch werden beide natürlich viel billiger synthetisch aus Naphthalin dargestellt.

Was die basischen Bestandteile des Steinkohlenteers anlangt, so sind solche in allen Fraktionen vorhanden. Sie werden mit verd. Schwefelsäure extrahiert und aus der Sulfatlösung mittels Ammoniak oder Natronlauge abgeschieden.

Mit im Kern sitzendem Stickstoff ist die folgende Gruppe vertreten:



Pyridin Chinolin Isochinolin Akridin  
C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>N

Es kommen jedoch auch Basen im Steinkohlenteer vor, welche den Stickstoff in der Seitenkette haben, z. B. Anilin.

Das Pyridin bildet den Hauptbestandteil der Denaturierungsbasen, die laut steueramtlicher Vorschrift von 90—160° zu 90% sieden. Ein innerhalb 3°, von ca. 115—118° siedendes Pyridin bildet Handelsware, aus der man auf dem Wege über das Zinkdoppelsalz zum chemisch reinen Produkt gelangen kann. Letzteres siedet bei 115°, wird bei —42° fest und besitzt ein spc. Gew. von 0,978.

Das Pyridin dient als Lösungsmittel, als säurebindende Substanz bei gewissen Reaktionen und zur Herstellung von Piperidin. Dieses läßt sich leicht auf elektrochemischem Wege erhalten (D. R. P. 90 308 und 104 664, Merek), dagegen ist die Reduktion des Pyridins zu Piperidin nach der Sabatierschen Methode nicht gelungen.

Die drei Methylpyridine, das  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Pikolin, sind sämtlich im Teer nachgewiesen und bilden einen Bestandteil der Denaturierungsbasen. Die  $\alpha$ -Verbindung kann durch fraktionierte Destillation annähernd rein erhalten werden.

Dimethylpyridine (Lutidine), ferner Kollidin und Parvolin sind ebenfalls im Steinkohlenteer vorhanden, aber nur schwierig in reinem Zustande zu erhalten.

Alle die genannten Körper werden von primären Basen, wie Anilin, Toluidin usw. begleitet, die man durch Diazotieren entfernen kann.

Chinolin. Das Chinolin kommt in nicht unbeträchtlicher Menge im Steinkohlenteer vor, hat aber mit dem synthetisch aus Nitrobenzol, Anilin, Glycerin und Schwefelsäure dargestellten zu konkurrieren. Es ist flüssig, siedet bei 238° und dient zur Darstellung der o- und p-Sulfosäure und des Oxychinolins.

Das Chinolin wird in Mengen von ca. 1% von dem fast gleichsiedenden Isochinolin begleitet, welches fest ist, bei ca. 20° schmilzt und einen sehr anhaftenden, gänzlich anderen Geruch aufweist als das Chinolin. Es wurde zuerst von

H o o g e w e r f und v a n D o r p im Steinkohleenteer aufgefunden (Recueil 4, 125; 5, 305), durch Umkristallisieren der sauren Sulfate vom Chinolin getrennt und stellt ein recht wertvolles Präparat dar. Das Isochinolin dient zur Fabrikation eines sehr ausgiebigen roten Farbstoffes, des Chinolinrots, der in der Photographie und zum Anfärben mikroskopischer Präparate Anwendung findet.

Auch  $\alpha$ -Methylchinolin (Chinaldin) und  $\beta$ -Methylchinolin (Lepidin) sind im Teer vorhanden.

Das A k r i d i n , eine feste Base vom F. 107° und Kp. über 360°, krystallisiert in schönen, klaren, gelben Prismen und bildet einen Begleiter des Rohanthracens. Es übt einen intensiven Reiz auf die Schleimhäute und auf die Epidermis aus, und seine Darstellung ist daher eine ziemlich unangenehme Operation. Das Akridin ist zurzeit ein verhältnismäßig kostbares Produkt, könnte aber bei größerem Bedarf unschwer wesentlich billiger hergestellt werden.

Außer den bisher besprochenen Körpern sind im Steinkohlenteer noch Ketone, Nitrile, Paraffine, Olefine und zahlreiche Hydrokörper vorhanden. Mit Ausnahme des Benzonitrils wird jedoch keine dieser Substanzen verwertet.

*Aceton* wurde von H e u s l e r (Berl. Berichte 28, 488), *Methyläthylketon* von K. E. S c h u l z e (Berl. Berichte 20, 411) und *Acetophenon* von W e i ß g e r b e r (Berl. Berichte 36, 754) gewonnen.

Benzonitril ist im Teer, nämlich im Carböl, von K r a e m e r und S p i l k e r (Berl. Berichte 23, 78) nachgewiesen worden. Man bringt es nach dem D. R. P. 109 122 der A.-G. für Teer- und Erdölindustrie durch Verseifen mit Natronlauge vom spez. Gew. 1,4 in Gestalt von Benzoesäure, die sich durch Freisein von Chlor auszeichnet, zugute.

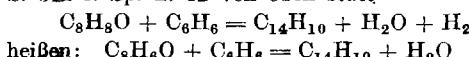
Von aliphatischen Kohlenwasserstoffen sind Pentan, Hexan, Heptan, Octan, Decan, ferner Amylen, Crotonylen, Hexen und Hepten, von Hydrokörpern außer den schon oben erwähnten Hydrobenzol, Hydronaphthalin und Hydroacridin isoliert worden. Neuerdings hat man sogar ein Naphthen, das Nononaphthen, aufgefunden (A h r e n s, diese Z. 1908, 1411).

E r k n e r bei Berlin.

Laboratorium der Rüterswerke-A.-G., Abteilung A.-G. für Teer- und Erdölindustrie.

#### Berichtigung.

Im ersten Teile dieses Aufsatzes muß es auf S. 342 r. Sp. Z. 12 von oben statt



## Über Konzentration von Schwefel-säure.

Von E. H A R T M A N N u. F. B E N K E R, Wiesbaden.

(Eingeg. d. 29.1.1900)

Wir veröffentlichten in den Jahren 1903<sup>1)</sup> und 1906<sup>2)</sup> Aufsätze über Konzentrationsanlagen von

<sup>1)</sup> Diese Z. 16, 1150 (1903).

<sup>2)</sup> Diese Z. 19, 564 (1906).

Schwefelsäure spez. auch über unsere Konzentration System „Benker“.

Da wir diese Einrichtung inzwischen in manchen Teilen verbessert haben, wozu uns namentlich die Darstellung eines säurebeständigen Gusses und die Erfindung des Quarzglases die Handhabe gaben, so möchten wir den damaligen Mitteilungen einige weitere folgen lassen, die allgemeines Interesse finden dürften.

Inzwischen hat auch der G a i l l a r d sche Konzentrationsapparat<sup>3)</sup>, den wir in unserer Abhandlung vom Jahre 1906 kurz berührten, Eingang gefunden; derselbe hat sich, wie uns von verschiedenen Seiten berichtet wird, gut bewährt. Die dieser Konstruktion anfänglich anhaftenden Übelstände, die namentlich in einer unreinen 66° Bé. Säure und in der großen Menge von resultierenden Destillaten beruhten, sind beseitigt, und es soll G a i l l a r d auch gelungen sein, höchstkonzentrierte Säuren von 97—98% Monohydrat zu erzeugen; ob die bisherigen Resultate bereits ein abschließendes Urteil über den G a i l l a r d schen Apparat gestatten, ob die Volviclavadauernd den Einflüssen der heißen 66° Bé. Schwefelsäure widersteht, namentlich insoweit es sich um die unteren Teile des von G a i l l a r d benutzten Turmes handelt, erscheint uns bei der Kürze der Zeit, in welcher dieser Apparat in Gebrauch ist, zweifelhaft, und ist weiteres abzuwarten.

Von den übrigen, in unserm letzten Aufsatze erwähnten Einrichtungen haben nur die K e b l e r - sche und die K r e l l s c h e Konzentration ihre Stellung behauptet; von einer weiteren Einführung des Z a n n e r s c h e n Konzentrationsverfahrens D. R. P. 134 661 ist uns nichts bekannt geworden.

Erwähnen möchten wir dann noch die neueren Verfahren von G r o s s e - L e e g e , Billaucourt<sup>4)</sup>, dann von R. E v e r s in Förde bei Grevenbrück<sup>5)</sup>, ferner dasjenige von O t t o D i e f e n b a c h in Darmstadt<sup>6)</sup>, sowie endlich das von L. L a n g e in Aachen<sup>7)</sup>. Diese zuletzt aufgeführten 4 Patente dürften bisher keinerlei Eingang in die Industrie gefunden haben.

Trotz der großen Vorzüge, die dem G a i l l a r d schen Apparat zweifelsohne anhaften, behauptet unsere Einrichtung, System „Benker“, ihren dauernden Platz, nachdem wir das früher von uns verwendete Porzellan gänzlich beseitigt haben und zu den oben erwähnten, durchaus säurebeständigen Materialien übergegangen und einige sonstige Verbesserungen eingeführt haben, die wir nachstehend berühren werden. Ja, das Benker-System hat vor allen Konzentrationsapparaten gewisse Vorzüge voraus, die ihm immer seine Stellung sichern werden; diese sind der geringe Brennmaterialverbrauch in seiner jetzigen Ausführung, ferner der Umstand, daß sich die Einrichtung schon für geringe Leistungen unter Aufwand eines geringen Anlagekapitals durchaus rentabel treffen läßt, und daß wir verhältnismäßig sehr geringe Mengen von

<sup>3)</sup> Diese Z. 21, 796 (1908).

<sup>4)</sup> D. R. P. 176 379; diese Z. 20, 893 (1907).

<sup>5)</sup> D. R. P. 176 369; diese Z. 20, 1066 (1907).

<sup>6)</sup> D. R. P. 189 863; diese Z. 21, 796 (1908).

<sup>7)</sup> D. R. P. 188 901; diese Z. 21, 796 (1908).