

Über Bestimmung und Extraktion der Phenole in den Abwässern der Braunkohlenschwelereien.

Von Professor Dr.-Ing. P. ROSIN, Dresden, und Dr.-Ing. H. JUST, Dresden.

(Eingeg. 24. Mai 1929.)

(Fortsetzung und Schluß aus Heft 41, S. 987.)

Inhalt: Prüfung der Wascheffekte verschiedener Extraktionsmittel hinsichtlich Entphenolung von Braunkohlen-Schwelwässern. Benzol erweist sich als ungeeignet, ein Zusatz von 20% Anilin erhöht jedoch den Wascheffekt erheblich. — Betrachtungen über die technische Anwendbarkeit einer Schwelwasserentphenolung mit Anilin-Benzol.

2. Extraktionsversuche.

Ein so vorzügliches Extraktionsmittel für Phenole das Chinolin-Benzol-Gemisch im Laboratorium ist, für die Technik kommt es, des unerschwinglichen Chinolinpreises wegen, nicht in Frage. Dort wird bisher einzig und allein Benzol, evtl. im Gemisch mit Benzolhomologen, verwandt. Nach Mitteilungen von Hoening^{a)} erzielt man bei der Phenolgewinnung aus den Gaswässern der Kokerei mit 30% Benzol einen Wascheffekt von rund 75% bei einer Wassertemperatur von 62–65°. In erster Linie hatten wir also die Extraktion des Schwelwassers mit Benzol zu untersuchen. Lediglich um diese mit den Ergebnissen der Chinolin-Benzol-Extraktion vergleichen zu können, nahmen wir vorher eine Reihe von Waschversuchen mit verschiedenen Chinolin-Benzol-Mischungen vor, die Tabelle I zeigt. Es wurden nur die Reinphenole nach Methode I durch Bromierung bestimmt.

Tabelle I.

Extraktion mit Chinolin-Benzol, 50 ccm neutrales Schwelwasser und Zimmertemperatur.

Versuchs-Nr.	Extraktions-Mittel			Extr. Reinphenol	Wasch-effect
	Zusammensetzung	Ges. Menge auf Schwelw.	Teil-mengen		
		o/o	ccm		
1	{ 80 Vol.-o/o Benzol 20 " " Chinol. }	40	{ 1×10 2×5 1×20 3×10 }	5,14	92,5
2	do.	100	{ 1×20 3×10 4×20 }	5,36	97,5
3	do.	160	{ 1×10 2×5 1×20 3×10 }	5,50	100,0
4	{ 90 Vol.-o/o Benzol 10 " " Chino ^l . }	40	{ 1×10 2×5 1×20 3×10 }	4,77	56,7
5	do.	100	{ 1×10 2×5 1×20 3×10 }	5,14	92,5
6	{ 95 Vol -o/o Benzol 5 " " Chinol. }	40	{ 1×10 2×5 1×20 3×10 }	3,97	72,3
7	do.	100	{ 1×10 2×5 1×20 3×10 }	4,41	80,2

Tabelle II.

Extraktion mit Benzol bei Zimmertemperatur und 50–60° C.

Versuchs-Nr.	Benzolmenge, bez. auf Schwelw. Vol.-%	Teilmengen Benzol ccm	Schwelw.-Menge ccm	Temp. des Schwelw. °C	Extr. Reinphenol g/l	Wascheffekt %
8	40	1×10; 2×5	50	50–60	2,08	37,9
9	40	1×10; 2×5	50	18	1,83	33,3
10	80	1×40; 2×20	100	50–60	3,00	54,6
11	80	1×40; 2×20	100	18	2,80	50,9
12	100	1×20; 3×10	50	18	2,97	54,0
13	120	1×40; 4×20	100	50–60	3,51	63,9
14	200	5×20	50	18	3,91	71,1
15	300	5×30	50	18	4,10	74,7
16	700	7×50	50	18	3,96	72,0
17	1000	5×100	50	18	4,13	75,0
18	1500	7×100; 1×50	50	18	4,02	73,1

Die Versuche zeigen einerseits den großen Einfluß selbst geringer Zusätze von Chinolin zum Extraktions-

^{a)} l. c.

Benzol: 40% Benzol-Chinolin mit 5% Chinolin extrahieren (nach Versuch 6) 72%, 40% Benzol ohne Zusatz dagegen (nach Versuch 9) nur 33% der Reinphenole. Andererseits ist festzustellen, daß der Wascheffekt bei Benzol ohne Zusatz derart ungünstig ist — praktisch kommt er ähnlich wie oben bei Extraktion mit Äther über 70% auch bei größten Mengen nicht hinaus —, daß wir uns nach besseren Extraktionsmitteln umsehen mußten.

In Tabelle III bringen wir, nach der Güte des Waschmittels geordnet, die Ergebnisse der Extraktionsversuche, die wir mit einer größeren Anzahl von Stoffen vornahmen. Bestimmung des Reinphenolgehaltes erfolgte nach Methode I.

Tabelle III.

Verschiedene Extraktionsmittel. Angewandt 100% Waschmittel auf je 50 ccm Schwelwasser in Teilmengen von 1mal 20 ccm und 3mal 10 ccm. Zimmertemperatur.

Versuchs-Nr.	Extraktionsmittel	Extrah. Reinphen. g/l	Wascheffekt %
19	{ 80 Vol.-% Benzol 20 Vol.-% Chinolin }	5,36	97,5
20	Xylol	3,09	56,2
21	Toluol	2,97	54,0
22	Benzol	2,97	54,0
23	{ 80 Gew.-% Benzol 20 Gew.-% Naphthalin }	2,90	52,7
24	Tetrachlorkohlenstoff	1,88	34,2
25	Tetralin	1,70	30,9
26	Petroläther	1,20	21,8
27	Leuchtpetroleum	1,01	18,3
28	Paraffinöl	0,66	12,0
29	{ 80 Vol.-% Benzol 20 Vol.-% Pyridin }	4,79	87,1
30	{ 80 Vol.-% Benzol 20 Vol.-% Anilin }	4,50	81,8

Von den zwei zu unterst stehenden Benzolgemischen abgesehen, übertrifft also lediglich Xylol mit einem Wascheffekt von 56,2% das Benzol um ein geringes. Die meisten Waschmittel extrahieren weit schlechter als Benzol.

Nach diesen Mißerfolgen hielten wir nach Stoffen Umschau, die, ähnlich wie das Chinolin, basischen Charakter besitzen, da darauf offenbar dessen gute Waschwirkung für die sauren Phenole beruht. Solche Verbindungen schieden wir von vornherein aus, die infolge ihres seltenen Vorkommens oder allzu hohen Preises keinerlei Aussicht boten. Am meisten versprachen wir uns vom Anilin, da dieses technisch in großem Maßstab hergestellt wird. Der Preis für das technische Produkt beträgt zwar immerhin rund das Dreifache des Benzolpreises, doch liegt er weit unter dem Chinolinpreis. Wesentlich teurer, und wegen seiner Wasserlöslichkeit auch weniger geeignet, ist offenbar das Pyridin, das wir nur deshalb interessehalber anwandten, weil es eine Verbindung von genau gleichem Typ wie das Chinolin darstellt.

Versuch 29–30 der Tabelle III zeigen einen günstigen Wascheffekt der Gemische von Benzol mit Pyridin bzw. Anilin. Derselbe liegt bedeutend über dem Wasch-

effekt des Benzols und nähert sich mehr dem des Chinolin-Benzols.

Bei denjenigen untersuchten Extraktionsmitteln, die selbst bromierbar sind, ergeben sich zunächst bei der Phenolbestimmung zu hohe Werte, da entweder durch Lösung oder durch Emulsion mehr oder weniger große Mengen Waschmittel stets in die Phenolatlaugung gelangen. Dieser Fall trat ein beim Tetralin, Tetrachlorkohlenstoff und auch beim Anilin.

Nach Waschen der Phenolatlaugung mit Benzol, dessen hinreichende Menge in Blindversuchen ermittelt wurde, konnten stets zuverlässige Werte erhalten werden. Bei Anilin erweist es sich z. B. als völlig ausreichend, die Phenolatlaugung mit 3×30 ccm Benzol zu waschen.

Tabelle IV.
Extraktionen von je 50 ccm Schwelwasser.

Versuchs-Nr.	Extraktionsmittel					Extr. Reinphen.	Wasch- effekt
	80 Vol.-% Benzol		20 Vol.-% Anilin		Ges. Menge		
	Reinbenzol		0/0	Teilm. ccm			
	0/0	Teilm. ccm				0/0	g/l
31	160	4×20	--	—	160	5,10	93,0
32	100	{ 1×20 3×10 }	--	—	100	4,50	81,8
33	40	2×10	60	3×10	100	3,88	70,7
34	20	1×10	80	4×10	100	3,45	63,7

Die in Tabelle IV zusammengefaßten Versuche zeigen analog den Versuchen 1—3 in Tabelle I den Wascheffekt von Anilin-Benzol in Abhängigkeit von der angewandten Menge. Bei Versuch 33 und 34 wird mit verhältnismäßig wenig Anilin-Benzol vorextrahiert. Die Nachextraktion mit Reibenzol soll im Schwelwasser gelöstes Anilin zurückgewinnen, wobei wir hofften, daß gleichzeitig an Anilin irgendwie gebundene Phenole vom Benzol aufgenommen würden. Das erwartete Ergebnis trat jedoch nicht ein. Die folgende Tabelle V enthält die Ergebnisse einer größeren Anzahl von Extraktionen mit Anilin-Benzol, die uns den Weg für ein gangbares Verfahren zeigen sollten. Vor allem kam es uns darauf an, mit möglichst wenig Extraktionsmittel, insbesondere Anilin, auszukommen. Wir untersuchten den Extraktionsverlauf aus dem neutralen und schwach mit H_2SO_4 bzw. SO_2 angesäuerten Schwelwasser. Hierbei fanden wir, daß das Ansäuern mit Schwefelsäure den Wascheffekt für Reinphenole nur wenig, den für Rohphenole dagegen erheblich günstiger gestaltet. Bedeutend geringer war der Einfluß des Ansäuerns mit schwefliger Säure. In anderen Versuchen ermittelten wir den Verlauf der Entphenolung des Schwelwassers durch stufenweise Waschung und Untersuchung der Extrakte. Wieder andere Versuche zeigen den Einfluß der Schwelwassertemperatur auf den Wascheffekt, wobei wir für Anilin-Benzol im Gegensatz zu Benzol einen günstigen Einfluß erhöhter Temperatur nicht feststellen konnten. Endlich kombinierten wir in einer Anzahl von Versuchen verschiedene Arbeitsweisen, einerseits, indem wir stufenweise neutral und schwefelsauer extrahierten, andererseits, indem wir in der ersten Stufe mit Benzol, dann mit Benzol-Anilin extrahierten. Wo es uns von Interesse schien, führten wir zum Vergleich der Wascheffekte Parallelversuche aus, in denen lediglich mit Benzol extrahiert wurde. Von einem näheren Eingehen auf den Zweck jedes einzelnen Versuchs sehen wir ab. Die Tabelle bringt die Wascheffekte für Reinphenole und Rohphenole, bezogen auf den durch Chinolin-Benzol-Extraktion aus schwach schwefelsaurer Lösung bestimmten Ge-

halt des Schwelwassers von 6,42 g Reinphenolen und 11,1 g Rohphenolen im Liter. In Versuch 29—35 wurden für jede Extraktion 100 ccm, in Versuch 40—47 je 500 ccm Schwelwasser verwandt. Am Fuße der nächsten Seite bringen wir die nach den Werten der Tabelle gezeichneten Waschkurven von Benzol und Anilin-Benzol, aus denen die überlegene Wirkung des Anilin-Benzols deutlich hervorgeht.

Tabelle V

Versuchs-Nr.	Extr.-Mittel	Extr.-Mittel	Extr. Reinphenol		Extr. Rohphenol		Reinphenol-gehalt d. Rohphenols o/o	Bemerkung
		auf Schmelzwasser ber. 0/o	g/Ltr.	Wascheffekt o/o	g/Ltr.	Wascheffekt o/o		
35a	A.-B.	50	4,80	74,8	6,66	60,0	70,5	n.
b	"	50	0,85	13,2	2,47	22,2	21,1	s.
35	"	100	5,65	88,0	9,13	82,2	57,1	zus.
36a	Benzol	50	3,40	53,0	3,56	32,1	81,0	n.
b	"	50	0,70	10,9	2,60	23,4	28,4	s.
36	"	100	4,10	63,9	6,16	55,4	58,7	zus.
37	A.-B.	50	5,06 (4,84)	78,8 (75,3)	8,83	79,5	55,5	s. (SO ₂)
38	A.-B.	100	5,50	85,5	nicht bestimmt			s.
39	Benzol	50	3,04 (2,92)	47,3 (45,5)	5,64	50,8	56,9	s. (SO ₂)
40a	A.-B.	25	3,96	61,7	4,38	39,5	78,5	n.
b	"	25	1,00	15,6	2,34	21,0	28,2	s.
c	Benzol	25	0,00	0,0	0,20	1,8	25,0	
40	A.-B.	50	4,96	77,3	6,92	62,3	63,0	zus.
	Benzol	25						
41a	Benzol	25	2,25	35,0	2,19	19,9	92,5	n.
b	"	25	0,84	13,1	2,11	19,0	31,4	s.
41	"	50	3,09	48,1	3,30	38,9	63,7	zus.
42	A.-B.	25	4,06	63,3	6,03	56,8	59,4	s.
43	A.-B.	25	3,73	58,5	4,75	42,8	72,5	(SO ₂)
44	A.-B.	25	3,87	59,8	6,27	56,5	57,2	s. 50—60°
45	A.-B.	25	3,51	54,7	4,80	43,3	67,1	SO ₂ 50—60°
46a	Benzol	25	2,62	40,8	4,47	40,3	52,0	s. 50—60°
b	"	25	0,72	11,2	0,90	8,1	73,3	50—60°
c	"	25	0,37	5,8	0,36	3,2	80,3	50—60°
d	"	25	0,24	3,7	0,24	2,2	66,7	50—60°
46	"	100	3,95	61,5	5,97	53,8	57,5	zus.
47a	Benzol	25	2,74	42,7	4,28	38,5	54,8	s. 50—60°
b	A.-B.	25	1,66	25,8	1,88	17,0	68,5	50—60°
47	Benzol	25	4,40	68,5	6,16	55,5	58,0	zus.
	A.-B.	25						

Erklärung zu Tabelle V. A.—B. ist die hier und im folgenden stets verwendete Abkürzung für ein Gemisch aus 80 Vol.-% Benzol und 20 Vol.-% Anilin. In der letzten Spalte bedeutet n Extraktion aus neutraler, s Extraktion aus 0,15%iger schwefelsaurer Lösung. SO_2 bedeutet Ansäuern des Schwelwassers vor Extraktion mit schwefliger Säure bis Lackmussauer.

Ein Vergleich zwischen Versuch 42 und Versuch 46 zeigt, daß mit 25% Anilin-Benzol hinsichtlich der Reinphenole wie auch der Rohphenole der gleiche Wascheffekt erzielt wird wie mit 100% Benzol. Dieses vermag dem zu 75% entphenolten Schwelwasser überhaupt nichts mehr zu entziehen, wie Versuch 40c deutlich zeigt. Aus allen Versuchen aber geht hervor, daß eine 75—80%ige Entphenolung, die uns praktisch erforderlich schien, mit weniger als 50% Anilin-Benzol nicht erreicht wird. Diese Menge erschien uns für ein erfolgversprechendes Verfahren recht hoch. Vor allem aber war festzustellen, ob das bisher verwandte Anilin für analytische Zwecke ohne Nachteil durch das praktisch allein in Frage kommende technische Anilinöl ersetzt werden konnte. Diesem Zweck dienen die folgenden Versuche.

Tabelle VI.

Vergleich des Wascheffektes von Anilin für analytische Zwecke und Anilinöl technisch in benzolischer Lösung (100 ccm Schwelwasser je Extraktion).

Extraktionsmittel	Extr.-Mittel auf Schw.wass. ber. %	Extr. Reinph.		Extr. Rohph.		Reinphen.-gehalt d. Rohphen.	Bemerkung
		g/Ltr.	Wascheffekt %	g/Ltr.	Wascheff. kt %		
80 Vol.-% Benzol 20 „ „ Chinolin	160	6,37	100,0	10,38	100,0	n.best.	s
80 Vol.-% Benzol 20 „ „ Chinolin	50	6,08	95,4	9,18	88,4	53,5	s
80 Vol.-% Benzol 20 „ „ Anilin für anal. Zwecke	50	4,96	77,9	6,54	63,0	62,8	s
80 Vol.-% Benzol 20 „ „ Anilinöl techn.	50	4,92	77,2	6,50	62,6	65,0	s

Es zeigt sich keinerlei Unterschied im Wascheffekt zwischen Anilin für analytische Zwecke und Anilinöl technisch. Das Ergebnis der Extraktion mit 160% Chinolin-Benzol aus schwefelsaurem Schwelwasser ist wie früher gleich 100 gesetzt. Der Reinphenolgehalt des verwandten Schwelwassers ist gegenüber der letzten, etwa einen Monat zurückliegenden Bestimmung unverändert, dagegen hat sich der Rohphenolgehalt von 11 g/l auf 10,38 g/l vermindert. Bei den folgenden Versuchen wird stets Anilinöl technisch verwandt. Die 20%ige Lösung in Benzol wird wie bisher mit Anilin-Benzol bezeichnet.

Versuch 52: Es soll festgestellt werden, bei wieviel Gramm Reinphenol- bzw. Rohphenol/l eine Anilin-Benzol-Lösung gesättigt ist.

Ausführung: 50 ccm A.-B. werden mit 100 ccm Schwelwasser ausgeschüttelt: Extrakt E₁. Hierauf werden weitere 50 ccm A.-B. mit 2mal 100 ccm Schwelwasser ausgeschüttelt: Extrakt E₂. Dann werden neue 50 ccm A.-B. mit 3mal 100 ccm Schwelwasser ausgeschüttelt usw. Das Schwelwasser wird stets

in Teilmengen von 100 ccm zum A.-B. zugesetzt. Vor Zusatz der frischen Teilmenge wird die extrahierte aus dem Scheidetrichter abgelassen. Je 100 ccm Schwelwasser werden mit 1 ccm 15%iger Schwefelsäure versetzt. Die Extrakte werden wie üblich untersucht. Die auf 1 l A.-B.-Extrakt umgerechneten Gehalte zeigt Tabelle VII.

Tabelle VII.

Phenolaufnahme von 1000 ccm A.-B. beim Schütteln mit der 2–20fachen Menge Schwelwasser.

Extrakt	Reinphenole		Rohphenole		1 A.-B. 1 Schwelw.
	Im 1 A.-B. enthalten	Zunahme je 1 extr. Schwelwass.	Im 1 A.-B. enthalten	Zunahme je 1 extr. Schwelwass.	
	g	g	g	g	
E ₁	8,58	—	11,32	—	1 : 2
E ₂	15,06	3,24	21,64	5,16	1 : 4
E ₃	21,42	3,18	31,28	4,82	1 : 6
E ₄	25,70	2,14	38,96	3,84	1 : 8
E ₅	28,97	1,63	46,52	3,78	1 : 10
E ₆	32,33	1,68	49,16	1,32	1 : 12
E ₁₀	36,44	0,51	61,04	1,48	1 : 20

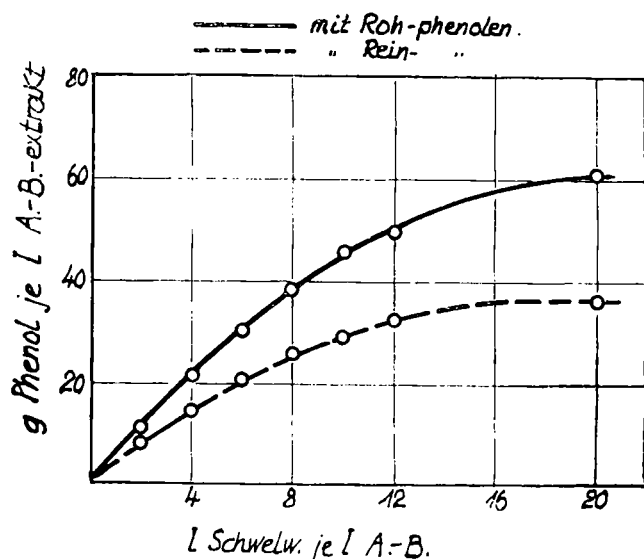


Abb. 2. Sättigungskurven des A.-B.

Abb. 2. Sättigungskurven des A.-B.

Tabelle VII sowie die Kurven nach Tabelle VII zeigen, daß 1 Liter Anilin-Benzol beim Schütteln mit 20 Liter Schwelwasser daraus 36,4 g Reinphenol bzw. 61 g Rohphenol aufnimmt. Eine völlige Sättigung des Anilin-Benzols ist wohl auch dann noch nicht erreicht. Die Sättigung erfolgt bedeutend schneller mit Reinphenolen als mit Rohphenolen, wie ein Vergleich der Kurven nach Tabelle VII zeigt. 1 Liter Anilin-Benzol nimmt nach Extraktion der zehnfachen Menge Schwelwasser aus jedem weiteren Liter durchschnittlich 1,5 g Rohphenol, dagegen nur noch 0,5 g Reinphenol auf.

Versuch 53. Stufenweise Extraktion von 500 ccm Schwelwasser, 0,15%ig an Schwefelsäure, mit 50% A.-B.

Versuchs-Schema.

Stufe	A.-B.-Extrakt				
1.	(1)	(1)	(1)	(1)	(1) E ₁ (50 ccm)
2.	(2)	(2)	(2)	(2)	(2) E ₂ (50 ccm)
3.	(3)	(3)	(3)	(3)	(3) E ₃ (50 ccm)
4.	(4)	(4)	(4)	(4)	(4) E ₄ (50 ccm)
5.	(5)	(5)	(5)	(5)	(5) E ₅ (50 ccm)

1.–5. — 500 ccm Schwelwasser

E₁–E₅ (250 ccm)

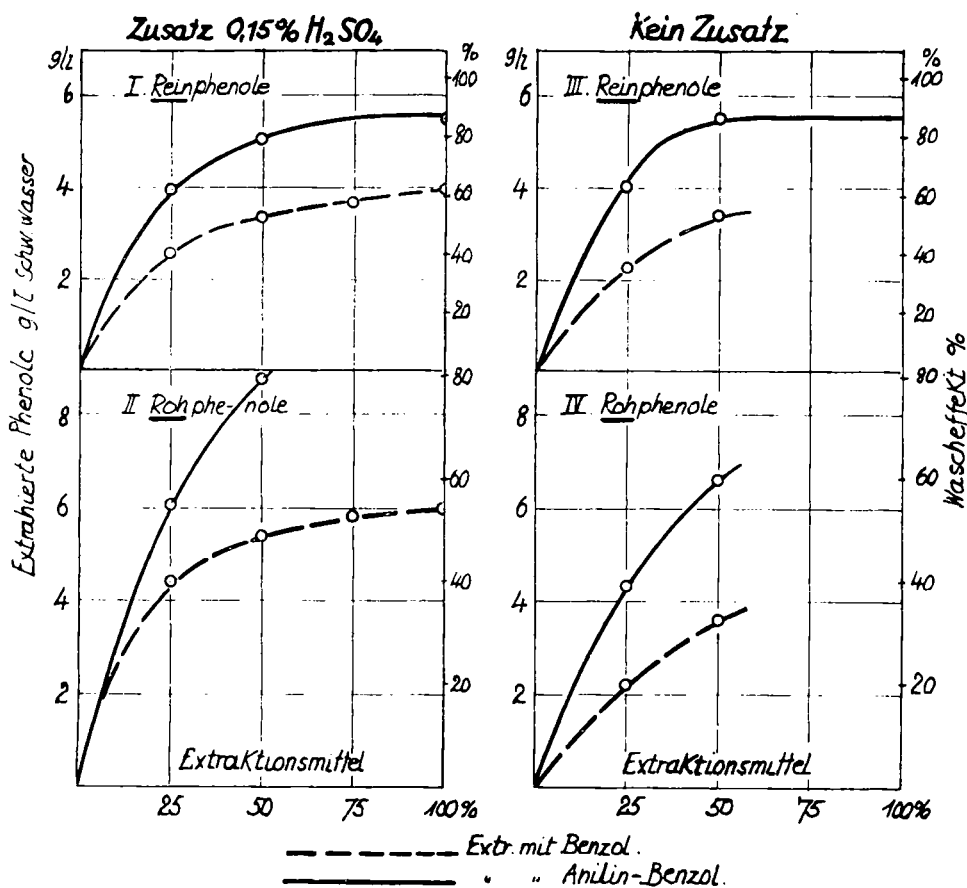


Abb. 1.

Erklärungen.

(1) - Scheidetrichter mit 100 ccm Schwelwasser + 1 ccm 15%ige Schwefelsäure, einmal extrahiert.

(2) - wie oben, ein zweites Mal extrahiert, usw.

In jeder Reihe werden die gleichen 5 mal 100 ccm Schwelwasser von links nach rechts mit 50 ccm frischem Anilin-Benzol = 10% durchextrahiert, so daß in fünf Reihen 500 ccm Schwelwasser mit insgesamt 250 ccm Anilin-Benzol = 50% gewaschen werden. Um Verluste zu vermeiden, wird so gearbeitet, daß das Extraktionsmittel immer im gleichen Trichter bleibt und das Schwelwasser in Teilmengen von 100 ccm zugegeben und nach dem Ausschütteln abgelassen wird. Da in jeder Reihe das in der vorangehenden Reihe an erster Stelle extrahierte, also phenolärmste Schwelwasser mit frischem Anilin-Benzol in Berührung kommt, während das an letzter Stelle extrahierte, also phenolreichste Schwelwasser auf das am meisten angereicherte Extraktionsmittel trifft, kann man hier bis zu einem gewissen Grade von Extraktion nach dem Gegenstromprinzip sprechen. Die Extrakte werden wie üblich einzeln untersucht.

Tabelle VIII.

Extrakt	Reinphenole		Rohphenole		Reinphenolgehalt des Rohphenols %
	Im A.-B.-Extr.	Aus dem Schwelwass. extr.	Im A.-B.-Extr.	Aus dem Schwelwass. extr.	
	g/l	g/l	g/l	g/l	
E ₁	29,0	2,9	46,53	4,65	59,3
E ₂	12,4	1,24	14,56	1,46	71,3
E ₃	5,4	0,54	7,02	0,70	57,2
E ₄	3,2	0,32	3,70	0,37	54,2
E ₅	3,2	0,22	2,64	0,26	53,9
E ₁ -E ₅	10,44	5,22	14,88	7,44	61,1

Entphenolung bei stufenweiser Extraktion mit 50% A.-B.

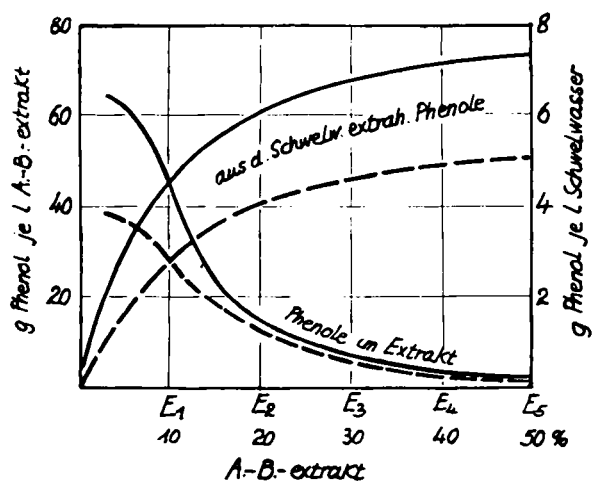


Abb. 3.

Der Versuch, dessen Verlauf die beigefügten Kurven veranschaulichen, läßt sich vergleichen mit Versuch 51 (Tabelle VI). Dort wurden mit 50% Anilin-Benzol dem Schwelwasser entzogen 4,92 g Reinphenole bzw. 6,5 g Rohphenole/l, entsprechend einem Wascheffekt von 77,2 bzw. 62,6%. Demgegenüber werden im Versuch 53 mit ebenfalls 50% Anilin-Benzol 5,22 g Reinphenol- bzw. 7,44 g Rohphenol/l extrahiert, entsprechend einem Wascheffekt von 81,8 bzw. 71,7%. Ein Fortschritt

wurde durch die teilweise Anwendung des Gegenstromprinzips erzielt. Tabelle VIII und die beigefügten Kurven lassen ferner erkennen, daß die Phenolgehalte der Extrakte von E₁ nach E₅ sehr rasch abnehmen, während E₁ weitgehend gesättigt ist, ist E₅ erst zu etwa $\frac{1}{18}$ an Reinphenolen bzw. $\frac{1}{23}$ an Rohphenolen gesättigt (siehe Tabelle VII). Der Gehalt der vereinigten Extrakte errechnet sich zu 10,44 g Reinphenol- bzw. 14,89 g Rohphenol/l Anilin-Benzol.

Wir sagten uns, daß eine konsequente Anwendung des Gegenstromprinzips zu besserer Ausnutzung des Anilin-Benzols und damit zu Ersparnissen an Extraktionsmitteln führen müsse.

Versuch 54. Extraktion von Schwelwasser mit 25% A.-B. nach dem Gegenstromprinzip.

Versuchs-Schema.

Reihe:	A.-B.-Extrakt									
1.	1	1	1	1	1	E ₁
	(x)	(x)	(x)	(x)	(x)	
2.	2	2	2	2	1	E ₂
	←	()	()	()	(x)	
3.		3	3	3	2	1	E ₃
		←	()	()	()	(x)	
4.			4	4	3	2	1	E ₄
			←	()	()	()	(x)	
5.				5	4	3	2	1	...	E ₅
				←	()	()	()	(x)	...	
6.					5	4	3	2	1	E ₆
					←	()	()	()	(x)	
						usw.				

Erklärungen.

() = Scheidetrichter mit 100 ccm Schwelwasser + 1 ccm 15%ige H₂SO₄.

(x) = Scheidetrichter mit frischen 100 ccm Schwelwasser + 1 ccm 15%ige H₂SO₄.

← In der vorhergehenden Reihe an erster Stelle extrahierte 100 ccm werden fortgegossen, der Scheidetrichter mit neuen 100 ccm Schwelwasser an letzte Stelle gestellt. Hierauf Extraktion der Reihe.

Die Zahlen geben an, wie oft die betreffenden 100 ccm Schwelwasser extrahiert wurden. Jede Reihe wird mit frischen 25 ccm Anilin-Benzol von links nach rechts durchextrahiert, wobei jedesmal drei Minuten geschüttelt wird. Das Schema zeigt, daß von der fünften Reihe an ein stationärer Zustand eintritt. Das frische Extraktionsmittel trifft dann stets im ersten Scheidetrichter auf viermal extrahiertes, im zweiten Scheidetrichter auf dreimal extrahiertes Schwelwasser usw., schließlich im fünften Scheidetrichter auf frisches Schwelwasser. Im Endeffekt werden von da an in jeder Reihe 100 ccm Schwelwasser mit 25 ccm = 25% Anilin-Benzol extrahiert.

Tabelle IX.

Untersuchung der Extrakte E₁ bis E_{8/9}.

Extrakt	Reinphenole			Rohphenole			Reinphenolgeh. d. Rohphen. %
	Im A.-B.-Extrakt	extr. d. Schwelwasser	Wascheffekt	Im A.-B.-Extrakt	extr. d. Schwelwasser	Wascheffekt	
	g/l	g/l	%	g/l	g/l	%	
E ₁	36,44	—	—	61,04	—	—	51,7
E ₂	31,48	—	—	41,36	—	—	63,2
E ₃	25,02	—	—	32,72	—	—	68,3
E ₄	23,35	—	—	31,52	—	—	65,2
E ₅	21,32	5,33	83,7	30,80	7,70	74,2	65,8
E ₆	21,42	5,35	88,9	28,48	7,12	68,7	63,0
E ₇	21,28	5,32	83,6	28,32	7,08	68,3	63,3
E _{8/9}	20,84	5,21	81,8	29,52	7,38	71,2	63,7
(Mittel)							

Extraktion im Gegenstromprinzip bis zum stationären Zustand (Vers. 54, Tab. IX).

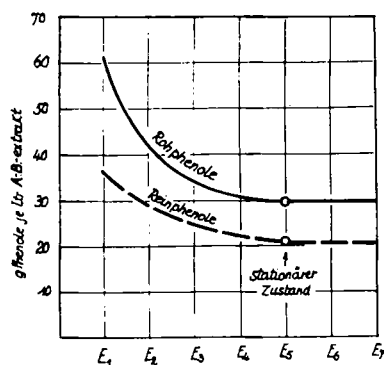


Abb. 4.

Der Erfolg des Versuches ist überraschend groß. Durch weitgehende Verwendung des Gegenstromprinzips konnte mit 25% Anilin-Benzol der gleiche Wascheffekt erzielt werden wie im vorangehenden Versuch bei nur teilweiser Verwendung des Gegenstromprinzips mit 50% Anilin-Benzol, wie ein Vergleich zwischen Tabelle VIII und Tabelle IX zeigt. Entsprechend steigt die Reinphenol- bzw. Rohphenol-Konzentration des Anilin-Benzol-Extraktes auf das Doppelte, von 10,44 g/l auf 20,84 g/l bei den Reinphenolen, von 14,89 g/l auf 29,52 g/l bei den Rohphenolen. Die Tabelle zeigt weiter, daß der nach dem Schema zu erwartende stationäre Zustand von der fünften Reihe ab tatsächlich eintritt.

Der Berechnung des Wascheffektes wird ein in Versuch 48 gefundener Reinphenolgehalt des Schwelwassers von 6,37 g/l bzw. ein Rohphenolgehalt von 10,38 g/l zugrunde gelegt.

Zur Kontrolle der Ergebnisse von Versuch 54 wird der Restphenolgehalt der nach diesem Versuch extrahierten Schwelwasser bestimmt. Zur Verwendung kommt natürlich nur entphenoltes Wasser, das nach Erreichen des stationären Zustandes erhalten wurde. Die Rein- bzw. Rohphenolbestimmung erfolgt aus dem Chinolin-Benzol-Extrakt bei Verwendung von 160% Chinolin-Benzol in Teilmengen von 4 mal 40% in üblicher Weise. Es werden in zwei verschiedenen Proben drei Bestimmungen gemacht.

Versuch 55: 100 ccm nach Versuch 54 entphenoltes Wasser.

Versuch 56/57: 400 ccm nach Versuch 54 entphenoltes Wasser.

Letztere Probe wurde bei vier aufeinanderfolgenden Extraktionen nach Versuch 54 erhalten und stellte einen besseren Durchschnitt dar als die Probe von Versuch 55.

Während bei Versuch 55 und 56 normal extrahiert wird, werden bei Versuch 57 250 ccm Schwelwasser zur Entfernung des gelösten Anilin-Benzols mit Wasserdampf destilliert, bis 10 ccm 20% übergegangen sind. Das zunächst milchige Destillat geht dann klar über. Der Rückstand von der Destillation wird wieder auf 250 ccm gebracht und untersucht.

Tabelle X.
Restphenolgehalt des extrahierten Schwelwassers.

Versuchs-Nr.	Reinphenole		Rohphenole		Reinphenolgehalt des Rohphenols
	Im 1 Schwelwasser g	Restgehalt %	Im 1 Schwelwasser g	Restgehalt %	
55	1,76	27,6	1,94	19,0	50,0
56	1,75	27,5	2,50	24,2	40,0
57	1,78	27,9	2,40	23,2	41,7

Tabelle X zeigt, daß der Restphenolgehalt des Schwelwassers durch Wasserdampfdestillation nicht weiter verringert werden kann. Aus dem Restphenolgehalt von Versuch 56 errechnet sich ein Wascheffekt von 72,5% Reinphenol bzw. 75,8% Rohphenol. Demgegenüber ergab Versuch 54 aus $E_{1/5}$ bei einer extrahierten Menge von 5,21 g Reinphenol/l bzw. 7,38 g Rohphenol/l einen Wascheffekt von 81,8 bzw. 71,2%.

Der aus dem Restphenolgehalt berechnete Wascheffekt erscheint hiernach etwas ungünstiger, der für Rohphenole etwas günstiger als bei Berechnung aus der extrahierten Phenolmenge. Es hat den Anschein, als ob im Laufe der Extraktion die bromierbaren Bestandteile auf Kosten der unbromierbaren eine Zunahme erfahren hätten, wobei eine Beteiligung des Anilins nicht ausgeschlossen erscheint. Ohne hierauf vorläufig näher einzugehen, können wir auf Grund der unbedingt zuverlässigen Restphenolgehalte sagen, daß aus einem Schwelwasser, dessen Phenolgehalt 6–7 g Reinphenol bzw. 10–12 g Rohphenol im Liter beträgt, bei Anwendung des Gegenstromprinzips mit 25% Anilin-Benzol rund 75% Rein- und Rohphenole ausgewaschen werden können. Dieses Ergebnis erscheint uns nicht ungünstig, wenn man bedenkt, daß die Emscher-Genossenschaft aus den Kokereiwässern mit 2–3 g Phenol/l mit 30% Benzol ebenfalls nur 75% auswäscht, mengenmäßig also nur ein Drittel bis ein Viertel der von uns mit 25% Anilin-Benzol extrahierten Menge. Weiter muß berücksichtigt werden, daß die Löslichkeitsverhältnisse bei den Phenolen der Braunkohlenschwelwasser erheblich ungünstiger sind wie bei den Phenolen der Kokereiwässer. Nach Hoening¹⁰⁾ ist dort die Carbonsäure das wasserlöslichste der vorkommenden Phenole. Die Löslichkeit bei 16° beträgt aber immerhin nur 1 Teil Carbonsäure auf 15 Teile Wasser, während 1 Teil Brenzkatechin bereits von drei Teilen Wasser bei gleicher Temperatur leicht gelöst wird. Ähnlich leicht löslich sind die anderen Dioxybenzole. Wir konnten auch feststellen, daß das untersuchte Edderitzer Schwelwasser nach Extraktion mit 25% Anilin-Benzol im Gegenstrom keine Carbonsäure mehr enthielt, da die Restphenole im Gegensatz zu den Phenolen des Anilin-Benzol-Extraktes bei der Bromierung keinen Niederschlag geben, der bei Anwesenheit von Carbonsäure sofort eintritt. Dagegen führt die Benzolextraktion der Kokereiwässer zu einer Carbonsäureanreicherung in den Restphenolen. Während die Phenole eines Rohwassers 33,63% Carbonsäure enthielten, betrug der Carbonsäuregehalt der Restphenole 75,71%¹¹⁾. Eine Extraktion der Kokereiwässer mit Anilin-Benzol scheint uns hiernach manche Vorteile zu versprechen: Man würde mit bedeutend weniger Waschmittel einen höheren Wascheffekt erzielen und dabei eine Anreicherung des wertvollsten Bestandteiles, der Carbonsäure, in den verlorengehenden Restphenolen vermeiden.

Zum Schlusse noch einige kurze Betrachtungen über die technischen Aussichten einer Schwelwasser-Entphenolung mit Anilin-Benzol. Eine direkte Phenolgewinnung durch Abdestillieren des Extraktionsmittels, die beim Benzol möglich ist, scheidet hier wegen des hohen Siedepunktes des Anilins (189°) aus. Der gegebene Weg ist das „Verfahren über Phenolatlaug“, welches nach den Erfahrungen der Emscher-Genossenschaft auch gegenüber dem Destillationsverfahren das wirtschaftlichere ist. Eine wichtige Frage ist die der

¹⁰⁾ l. c., S. 329.

¹¹⁾ Nach Hoening, l. c.

Verluste an Waschmittel. Hinsichtlich des im Schwelwasser gelösten bzw. suspendierten Benzols liegen die Verhältnisse ähnlich wie bei den Kokereiwässern, wenn eine Ammoniakgewinnung vorgenommen wird. Diese erscheint uns aber, wie bereits oben erwähnt, möglich, da das Schwelwasser bei geeigneter Arbeitsweise genügend Ammoniak enthält, um zum mindesten die Unkosten zu decken. Die Rückgewinnung des Benzols aus dem Schwelwasser könnte andererseits auch nach dem Verfahren der Koppers-A.-G., Essen, mit Rivasol, einem Braunkohlenteeröl, erfolgen¹²⁾. Anders liegen die Dinge beim Anilin, dessen Löslichkeit etwa 3 Teile auf 100 Teile Wasser beträgt. Diese Löslichkeit ist natürlich bedeutend geringer, wenn Anilin in Gestalt einer 20%igen Lösung in Benzol mit Wasser in Berührung kommt. Immerhin muß hier mit Verlusten gerechnet werden, von deren Rückgewinnung die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens abhängt, ganz abgesehen von der Giftigkeit des Anilins, die seine restlose Entfernung aus den Abwässern erfordert. Eine Wiedergewinnung durch Waschen mit einem geeigneten Waschöl scheint hier wegen des hohen Siedepunktes des Anilins aussichtslos, dagegen kommt die Eigenschaft des Anilins, mit Wasserdämpfen flüchtig zu gehen, zustatten. Es ergibt sich die Möglichkeit, das Ammoniak gemeinsam mit in Lösung gegangenen Benzol und Anilin aus dem mit Kalkmilch versetzten entphenolten Schwelwasser mit Dampf abzutreiben und ein konzentriertes Ammoniakwasser herzustellen. Nach unseren Laboratoriumsversuchen scheint die restlose Entfernung des Anilins sowie des Benzols aus dem entphenolten Wasser auf diesem Wege ohne weiteres möglich. Technisch liegen die Verhältnisse ähnlich bei den Anilinfabriken, denen die Reinigung ihrer Abwässer in entsprechender Weise gelingt. Die Trennung des übergegangenen Anilin-Benzols vom Ammoniakwasser erfolgt auf Grund des spezifischen Gewichtes. Sollte das konzentrierte Ammoniakwasser noch Anililmengen gelöst enthalten, deren Rückgewinnung lohnend bzw. erforderlich erscheint, so wäre daselbe vor Weiterverarbeitung mit Benzol zu waschen.

Die Anwendung von Anilin-Benzol zur Schwelwasserextraktion scheint uns hiernach durch die Möglichkeit einer Ammoniakgewinnung bedingt zu sein, da eine (theoretisch mögliche) Rückgewinnung des gelösten Anilins durch Dampfdestillation ohne gleichzeitige Ammoniakgewinnung im allgemeinen eine für die Wirtschaftlichkeit des Schwelbetriebes untragbare Belastung darstellen wird.

Eine Wirtschaftlichkeitsrechnung für die Schwelwasserentphenolung mit Anilin-Benzol läßt sich natürlich auf Grund unserer Laboratoriumsversuche nicht

aufstellen. Hierzu wird es nötig sein, größere Betriebsversuche anzustellen, die auch erst die für das Studium der Weiterverarbeitung des extrahierten Phenolgemischs erforderliche Menge Phenolatlaugel liefern müssen. Es ist zu hoffen, daß das gewonnene Rohphenol in wirtschaftlicher Weise unter Gewinnung wertvoller Stoffe, in erster Linie des Brenzkatechins, verarbeitet werden kann, so daß die Schwelwasserphenole auf dem Markt einen Preis finden, der den Schwelereien die Gewinnung ermöglicht.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

Es werden drei Methoden zur Phenolbestimmung in Schwelwässern ausgearbeitet. Nach Methode 1 wird in Anlehnung an die Chinolinmethode von Ulrich und Kather aus dem Bromverbrauch der mit Chinolin-Benzol extrahierten Phenole eine Phenolzahl errechnet. Es wird nachgewiesen, daß diese Phenolzahl mit großer Annäherung die Gramm Reinphenol/l Schwelwasser angibt. Methode 2 bestimmt gewichtsanalytisch aus dem Chinolin-Benzol-Extrakt den Rohphenolgehalt des Schwelwassers, der sich aus den bromierbaren Reinphenolen und unbromierbaren Bestandteilen zusammensetzt, die größtenteils als Fettsäuren anzusprechen sind. Methode 3 bestimmt durch Bromierung des Rohphenols seinen Reinphenolgehalt.

Mit Hilfe von Methode 1 wird festgestellt, daß Äther nur etwa 75% der bromierbaren Phenole extrahiert, daß also die Äthermethode für gewichtsanalytische Bestimmung der Phenole im Schwelwasser ungeeignet ist. An Hand der neuen Phenolbestimmungsverfahren werden die Wascheffekte verschiedener Extraktionsmittel geprüft. Chinolin-Benzol (mit 20 Vol.-% Chinolin) hat den besten Wascheffekt, kommt aber des hohen Preises wegen nur für das Laboratorium in Frage. Alle anderen Extraktionsmittel zeigen ungenügenden Wascheffekt, auch das beim Kokereiwasser bewährte Benzol, dessen Extraktionsfähigkeit aber, wie schließlich gefunden wurde, durch einen Zusatz von 20% Anilin so gesteigert werden kann, daß bei Extraktion mit 25% der Mischung (berechnet auf Schwelwasser) der gleiche Wascheffekt erzielt wird, wie mit 100% Benzol allein. Bei Anwendung des Gegenstromprinzips werden mit 25% Anilin-Benzol rund 75% Rein- und Rohphenole ausgewaschen. Die Rückgewinnung des vom entphenolten Schwelwasser aufgenommenen Extraktionsmittels erfolgt durch Abtreiben mit Dampf, weshalb das Verfahren besonders dann aussichtsreich erscheint, wenn gleichzeitig eine Ammoniakgewinnung erfolgen kann. Die hierfür nötige Ammoniakkonzentration kann erreicht werden, wenn die Braunkohle vor der Verschmelzung völlig getrocknet wird. Hierüber soll an anderer Stelle berichtet werden. [A. 91.]

¹²⁾ Koch, Teer u. Bitumen 1928, 281.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

110. Jahresversammlung der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft.

Davos, 29. August bis 1. September 1929.

In der der ersten wissenschaftlichen Hauptversammlung vorangehenden ordentlichen Mitgliederversammlung unter Vorsitz von Prof. Ruebel, Zürich, wurden vier Ehrenmitglieder ernannt, darunter der deutsche Mathematiker Prof. Hilbert, Göttingen. Als Ort der nächsten Jahresversammlung 1930 wurde St. Gallen gewählt, als Jahrespräsident Dr. Rehsteiner, St. Gallen.

In der ersten wissenschaftlichen Hauptversammlung schilderte der jetzige Jahrespräsident Dr. W.

Schibler, Davos, die Wirkung des Höhenklimas auf die Pflanzen.

Dr. W. Mörikofer, Davos: „Probleme der meteorologischen Strahlungsforschung.“

Aus dem großen dem Physiker bekannten Strahlenbereich interessiert den Meteorologen nur ein kleiner Teil. Im wesentlichen kommen zwei Gebiete in Frage, einerseits die Sonnenstrahlung und andererseits die von der Erde und der Atmosphäre ausgehende Eigenstrahlung im langwelligen Ultrarot. Auch zwei andere Strahlungsbereiche an den beiden äußersten Grenzen des gesamten Wellenlängenbereichs haben in neuerer Zeit das Interesse der Meteorologen und Geophysiker erweckt. Der kosmischen durchdringenden Höhenstrahlung, die allem Anschein nach von außerhalb der Erde zu uns gelangt, wird eine Wellenlänge von etwa $\frac{1}{1000}$ Å-Einheit zugeschrieben.