

# Die neuesten Methoden zur Aufklärung der Zusammensetzung des Steinkohlenteers

Von Dr. H. G. FRANCK, Duisburg-Meiderich\*)

Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H., Duisburg-Meiderich

Es werden die in jüngster Zeit zur Erforschung des Steinkohlenteers angewandten Verfahren wie Destillation über hochwirksame adiabatische Kolonnen, azeotrope Destillation, Selektivextraktion, Tiefkühlung, partielle Chlorierung und auswählende Sulfurierung, sowie die durch Anwendung dieser Verfahren erzielten Fortschritte beschrieben.

Die Gesamtzahl der im Steinkohlenteer vorhandenen Verbindungen schätzen wir auf etwa 10000. Davon sind bisher 222, also etwa 2%, mit Sicherheit nachgewiesen. Wenn dieser Prozentsatz auch gering erscheint, so dürfte er doch den weit aus größten Teil derjenigen Verbindungen enthalten, die in reiner Form praktischer Nutzung zugeführt werden können; denn es ist zu bedenken, daß die Inhaltsstoffe des Steinkohlenteers in den verschiedensten Mengen vorkommen. Bei weitem am stärksten vertreten ist Naphthalin, das etwa 7% des Teeres ausmacht; es folgen Phenanthren und Anthracen mit 3,5 bzw. 1%, während etwa Indol oder Isochinolin nur zu wenigen hundertstel Prozenten im Teer enthalten sind. Insgesamt werden die bisher bekannten Verbindungen etwa 25–30% der Gesamtmenge des Teeres ausmachen.

Völlig weiße Flecken in der Karte des Steinkohlenteers finden sich in den mittel- und tiefesiedenden Fraktionen heute eigentlich kaum noch. Es sind die charakteristischsten und mengenmäßig am stärksten vertretenen Verbindungen bekannt, so daß man sich ein ungefähres Bild von der Zusammensetzung der einzelnen Fraktionen machen kann. In den Anfängen steht dagegen die Erforschung der höhersiedenden Teer-Fraktionen, insbes. des Steinkohlenteerpechs, des mengenmäßig bei weitem wichtigsten Teerbestandteiles.

Von den über 400° siedenden Steinkohlenteer-Verbindungen sind bisher nur 25 mit Sicherheit nachgewiesen. Die bisherigen Arbeiten haben gezeigt, daß das Pech eine Fundgrube für vier- und mehrkernige carbocyclische und heterocyclische Aromaten darstellt. Phenole, sowie Verbindungen mit aliphatischen Seitenketten sind im Gegensatz zu den tiefer-siedenden Fraktionen nicht mehr vorhanden.

Wenn auch eingehende Untersuchungen der niederen Fraktionen des Steinkohlenteers keine grundsätzlichen Überraschungen mehr zu liefern versprechen, so haben sich neben der Untersuchung der höheren Fraktionen solche Arbeiten aus praktischen Gründen häufig doch als recht nützlich erwiesen. Verbesserungen bestehender bzw. Entwicklungen neuer Aufarbeitungsverfahren auf dem Gebiete des Steinkohlenteers lassen sich wesentlich vereinfachen, wenn man über die genaue Zusammensetzung der betreffenden Spezialfraktion orientiert ist. Deshalb sind auf Veranlassung und unter persönlicher Leitung von Gen.-Direktor Dr. Moehrle in den Laboratorien der Gesellschaft für Teerverwertung auf breiter Basis Versuche in Angriff genommen worden, um die bestehenden Methoden zur Aufklärung der Zusammensetzung des Steinkohlenteers so weit zu verbessern bzw. durch neue zu ergänzen, daß mit ihrer Hilfe im Bedarfsfalle eine nach Möglichkeit quantitative Untersuchung von Fraktionen des Steinkohlenteers jederzeit durchgeführt werden kann. Gleichzeitig sollte durch diese Methoden die Isolierung und Gewinnung solcher Stoffe erreicht werden, die bisher schwer zugänglich waren, oder deren Anwesenheit im Steinkohlenteer überhaupt nur vermutet werden konnte.

Neue Aufarbeitungsverfahren ermöglichen die Entdeckung mehrerer neuer Verbindungen. Auch chemische Methoden trugen dazu bei. Insbes. wurde in der partiellen Chlorierung ein wertvolles Hilfsmittel zum Entfärbeln und Entschwefeln von Teerkohlenwasserstoffen entdeckt.

\*) Nach einem Vortrag auf der Hauptversammlung 1950 der GDCh in Frankfurt. Die in dieser Arbeit beschriebenen Verfahren sind Gegenstand einer Reihe von Schutzrechten bzw. entsprechenden Anmeldungen. Ihre gewerbliche Nutzung ist nur nach vorheriger Vereinbarung mit der Patentinhaberin, der Gesellschaft für Teerverwertung mbH., Duisburg-Meiderich, statthaft.

## 1. Destillation

Die Aufarbeitung des Steinkohlenteers erfolgt im wesentlichen durch Fraktionierung. Laboratoriumskolonnen zur Vakuum-Destillation höher siedender Gemische, die etwa zwischen 200 und 500° sieden und die zudem noch die unangenehme Eigenschaft haben, bei 80° und darüber zu ersticken, sind in brauchbarer Ausführung wenig bekannt. Es wurden daher von der Gesellschaft für Teerverwertung zur Untersuchung derartiger Teer-Fraktionen geeignete Spezialkolonnen entwickelt<sup>1)</sup>.

Bild 1 zeigt einen Ausschnitt aus einem Destillationsstand, der für unsere Arbeiten verwendet wurde. Die Beheizung der Destillationsblasen erfolgt elektrisch. Die mit 4 mm Siebringen gefüllten Kolonnen ( $\varnothing$  50 mm, Höhe der Füllkörpersechicht 1,3 m) arbeiten adiabatisch und sind zum Ausgleich des Wärmeverlustes mit einem elektrischen Heizmantel versehen. Die Regulierung der Mantelbeheizung erfolgt hauptsächlich nach der am Kopf und Boden der Kolonne gemessenen Rücklaufgeschwindigkeit.

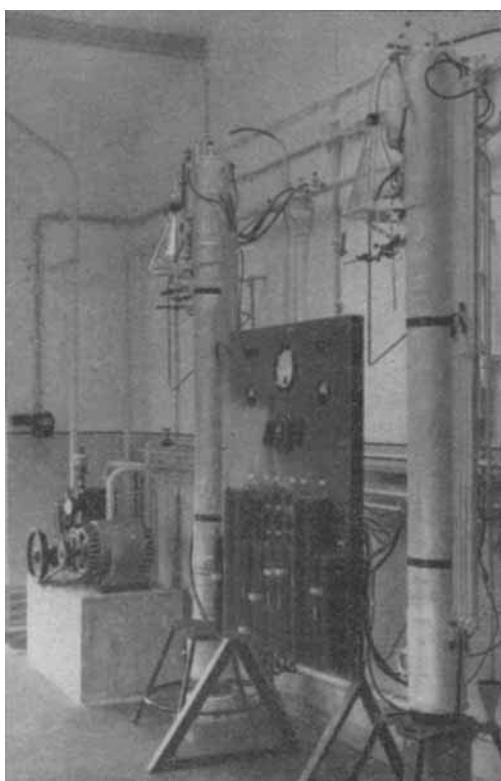


Bild 1. Ausschnitt aus einem Destillationsstand

Mit unseren adiabatischen Kolonnen wurden zunächst bei besonders interessierenden Fraktionen die Grenzen festgestellt, die der destillativen Aufarbeitung gesetzt sind.

Ein bemerkenswertes Ergebnis brachten die Destillationsversuche bei der Untersuchung der Naphthalin-Fraktion des Steinkohlenteers. Der Hauptbegleiter des Naphthalins ist das etwa 3° höher siedende Thionaphthen. Es wurde schon 1920 von Weißgerber und Kruber im Steinkohlenteer entdeckt<sup>2)</sup>. Da sich der Schwefel-Gehalt des Naphthalins bei manchen Weiterverarbeitungen, insbes. bei der katalytischen Hydrierung, als störend erwies, wurden Verfahren zur Darstellung von thionaphthen-freiem Reinnaphthalin entwickelt. Weitere Naphthalin-Begleiter waren bisher nicht bekannt. Die Destillationsversuche mit der adiabatischen Kolonne zeigten, daß im

<sup>1)</sup> Patentanmeldung Ges. f. Teerverwertung, W. Fischer u. F. Bauerfeld.

<sup>2)</sup> R. Weißgerber u. O. Kruber, Ber. dtsch. chem. Ges. 53, 1551 [1920].

Vakuum, bei größerem Dampfdruckquotienten Thionaphthen/Naphthalin als bei Atmosphärendruck und nicht zu geringem Rücklaufverhältnis, eine quantitative Trennung von Naphthalin und Thionaphthen gelingt. Es wurde allein durch Destillation völlig schwefel-freies Reinnaphthalin mit einem Erstarrungspunkt über 80,1° erhalten. Das so gewonnene Naphthalin zeigte bei manchen Verarbeitungen andere Eigenschaften als das durch Natriumschmelze chemisch gereinigte. Dies zwang zu dem Schluß, daß außer Thionaphthen im Steinkohlenteer in äußerst geringer Menge noch weitere Naphthalin-Begleiter enthalten sind, die sich im Unterschied zum Thionaphthen durch Destillation vom Naphthalin nicht trennen lassen. Die Suche nach diesen Begleitern wurde durch die recht gute Kenntnis, die man heute über die Zusammensetzung des Leicht- und Carbolöles besitzt, erleichtert. Auf Grund von Analogieschlüssen waren p-Tolunitril und Phenyl-äthyl-keton in der Naphthalin-Fraktion zu erwarten. Beide Verbindungen haben etwa den gleichen Siedepunkt wie Naphthalin. p-Tolunitril siedet 0,4° tiefer, Phenyl-äthyl-keton 0,3° höher als Naphthalin.

#### Siedepunkte von Naphthalin und seinen Begleitern:

	Kp/760
p-Tolunitril .....	217,6
Naphthalin .....	217,96
Phenyl-äthyl-keton .....	218,3

Die niederen Homologen Benzonitril bzw. Acetophenon sind im Steinkohlenteer schon lange bekannt. Tatsächlich gelang der Nachweis der beiden vermuteten Verbindungen ohne Schwierigkeiten.

p-Tolunitril wurde nach Verseifung als p-Toluylsäure identifiziert, während die Isolierung des Phenyl-äthyl-ketons über das Oxim erfolgte, nachdem das Keton zuvor unter Ausnutzung seiner schwach basischen Eigenschaften durch Wasserdampfbehandlung der bei der Schwefelsäure-Wäsche des Naphthalins anfallenden ersten Waschsäuren angereichert und durch Kühlung des erhaltenen Öles das Thionaphthen und Naphthalin weitgehend abgetrennt worden war.

Es war naheliegend, in der entspr. Naphthalin-Vorlauf-Fraktion auch nach dem bei 210° siedenden m-Tolunitril zu suchen. Der Nachweis gelang in der gleichen Weise wie beim p-Tolunitril. Nachdem von O. Kruber schon früher das bei 205° siedende o-Tolunitril gefunden wurde<sup>3)</sup>, sind nunmehr alle Tolunitrile im Steinkohlenteer nachgewiesen.

In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß sich Nitrile – wenn auch meist nur in geringer Menge – bis hinauf zum Pech in fast allen Fraktionen des Steinkohlenteers finden. So ist uns bei der Untersuchung der Chrysen-Fraktion des Steinkohlenteerpechs durch Ätzkalischmelze und Decarboxylierung der erhaltenen Carbonsäuren der Nachweis von Nitrilen des 2,3-Benzofluorens gelungen.

Während verfeinerte Destillationsmethoden einerseits die Festlegung der Grenzen gestatten, die der destillativen Aufarbeitung gesetzt sind, erleichtern sie andererseits die Suche nach bisher noch unbekannten Inhaltsstoffen des Steinkohlenteers. Eine Untersuchung der Chinolin-Fraktion war begonnen worden, um das von Ahrens durch Fraktionierung in oberschlesischen Steinkohlenteeren entdeckte vic. Tetramethylpyridin<sup>4)</sup>, das in den bei der Gesellschaft für Teerverwertung verarbeiteten Teeren bisher nicht gefunden werden konnte, zu isolieren. Die Wiederentdeckung des Tetramethylpyridins gelang nicht. Auf die hauptsächlich aus primären Basen (Xylidinen) bestehende, bis etwa 225° siedende Chinolin-Vorlauf-Fraktion, deren Zusammensetzung schon von Kruber und Rappen<sup>5)</sup> aufgeklärt wurde, folgte vor dem Chinolin eine kleine neutralöhlhaltige Fraktion, in der der Nachweis eines sekundären Amins gelang, das über das Benzoat als 1,2,3,4-Tetrahydro-chinolin identifiziert wurde. Daß das etwa 10° höher als Chinolin siedende Tetrahydrochinolin in einer Chinolin-Vorlauf-Fraktion entdeckt wurde, kann nur durch die Bildung eines azeotropen Gemisches erklärt werden.

Wie sehr die Untersuchung des Steinkohlenteers durch unsere hochwirksamen Kolonnen erleichtert wird, zeigte auch kürzlich die Isolierung des Biphenylsulfids aus Phenanthren-Mutterlaugenrückständen, die O. Kruber, dem Leiter des Wissenschaftlichen Laboratoriums der Gesellschaft für Teerverwertung, gelang. Biphenylsulfid, ein Schwefel-Begleiter des Phenanthrens, war bisher nur über das Sulfon im Steinkohlenteer nachgewiesen worden<sup>6)</sup>.

## 2. Azeotrope Destillation

### Verfahren zur Trennung von Indol und Diphenyl

Indol und Diphenyl lassen sich auch durch hochwirksame Kolonnen nicht trennen. Ihre Dampfdruckkurven schneiden sich, wie Bild 2 zeigt. D. h. bei Atmosphärendruck siedet Diphenyl höher als Indol, im Vakuum ist es umgekehrt. Die Aufarbeitung der Indol-Diphenyl-Fraktion erfolgte bisher durch chemische Abtrennung des Indols durch Ätzkalischmelze und anschließende Isolierung des Diphenyls aus dem verbleibenden Neutralöl durch Fraktionierung und Kristallisation.

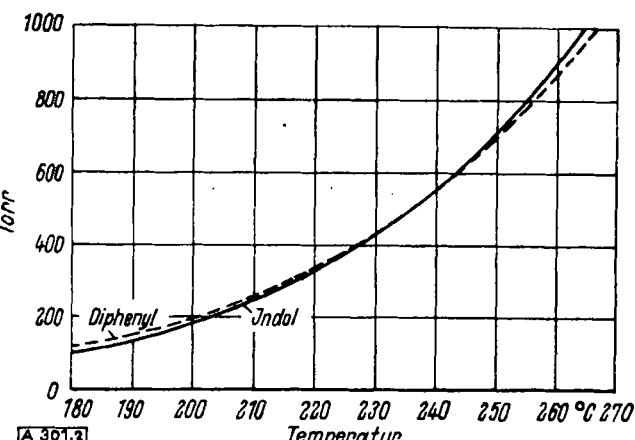


Bild 2. Dampfdruckkurven von Indol und Diphenyl

Das Auftreten azeotroper Gemische im Steinkohlenteer ist schon lange bekannt. Sie wurden erstmals von H. Wille näher beschrieben<sup>7)</sup>. Es wurde nun versucht, die Zerlegung von Fraktionen, deren Bestandteile durch Destillation nicht voneinander getrennt werden können, auf azeotropem Wege zu erreichen. In den angelsächsischen Ländern ist dies Verfahren auf dem Gebiete des Steinkohlenteers bereits mit Erfolg zur Trennung des β-Picolins von seinen Begleitern γ-Picolin und 2,6-Lutidin herangezogen worden<sup>8)</sup>. β-Picolin dient als Ausgangsstoff für die Gewinnung von Nicotinsäureamid.

Die Trennung nahe beieinander siedender Isomeren wie etwa β-Picolin und γ-Picolin durch azeotrope Destillation ist meist schwierig, da die Wirkung der azeotropen Hilfskomponente, des Schleppers, auf die Isomeren meistens ähnlich ist, d. h. der Schlepper bildet mit allen Isomeren azeotrope Gemische, deren Siedepunkte ebenfalls wieder nahe beieinander liegen. Stärkere Effekte sind dagegen bei Verbindungen zu erwarten, die sich in ihrer chemischen Konstitution wesentlich unterscheiden.

Unsere Suche nach einem geeigneten Schlepper ergab, daß Glycole besonders zur Bildung azeotroper Gemische mit Indol und Diphenyl neigen. Am besten geeignet ist Diäthylenglycol, das bei Atmosphärendruck die Differenz der Siedepunkte, die bei reinem Diphenyl und Indol 0,6° beträgt, auf 12,2° auseinanderzieht. Die bei 230,4 und 242,6° (unkorr.) siedenden azeotropen Gemische Diphenyl-Diäthylenglycol und Indol-Diäthylenglycol, die beide knapp 60% Diäthylenglycol enthalten, können auch mit wenig wirksamen Kolonnen und bei geringem Rücklaufverhältnis ohne Schwierigkeiten getrennt werden. Da Diphenyl im Gegensatz zu Indol in Diäthylenglycol kaum löslich ist, kommt man mit einer geringen Glycol-Menge aus, da das zunächst übergehende Azeotrop Diphenyl-Diäthylenglycol sich in der Vorlage entmischt und das Glycol kontinuierlich wieder in die Destillationsblase zurückgeführt werden

<sup>3)</sup> O. Kruber, unveröffentlicht.

<sup>4)</sup> F. B. Ahrens, Ber. dtsch. chem. Ges. 28, 795 [1895].

<sup>5)</sup> O. Kruber u. L. Rappen, ebenda 73, 1178 [1940].

<sup>6)</sup> O. Kruber, ebenda 53, 1565 [1920].

<sup>7)</sup> H. Wille, Brennstoff-Chem. 23, 271 [1942].

<sup>8)</sup> E. A. Coulson u. I. J. Jones, J. Soc. Chem. Ind. 65, 169 [1946].

kann. Aus dem zum Schluß übergehenden Gemisch Indol-Diäthylenglycol wird das Indol mit Wasser ausgefällt. Aus dem Filtrat kann das Diäthylenglycol durch Fraktionierung wieder gewonnen und dem Prozeß erneut zugeführt werden. Schon aus recht weit siedendem Indolöl mit einem Indol-Gehalt von etwa 13% kann mit Hilfe dieses Verfahrens durch einmalige azeotrope Destillation praktisch reines Diphenyl und Indol gewonnen werden. Es empfiehlt sich nicht, die Destillation im Vakuum durchzuführen, da sich die Azeotropen dann schlechter trennen lassen.

### Verfahren zur Gewinnung von Cumaron

Cumaron kann durch Destillation allein von seinen Begleitern, deren mengenmäßig bei weitem wichtigster das nur 2,5° tiefer siedende Pseudocumol ist, praktisch nicht getrennt werden.

#### Siedepunkte von Cumaron und seinen Begleitern:

	Kp/758 (unkorr.)	Kp/758 (unkorr.)	
Mesitylen	162,6	Hemellitol	173,2
Pseudocumol	166,4	Hydrinden	174,8
Cumaron	168,9		

Als beste azeotrope Zusatzkomponente fanden wir 1.2-Propylenglycol. Nachstehend sind die Siedepunkte der azeotropen Gemische von Cumaron und seinen Begleitern mit 1.2-Propylenglycol bei Atmosphärendruck angeführt. Die einzelnen Gemische enthalten etwa 20% Propylenglycol. Die Siedendifferenz von Cumaron und Pseudocumol wird durch 1.2-Propylenglycol von 2,5° auf 4,9° auseinandergezogen.

	Kp/758 (unkorr.)	Kp/758 (unkorr.)	
Mesitylen	155,2	Hemellitol	163,4
Pseudocumol	158,0	Hydrinden	163,5
Cumaron	162,9		

Da die Glycole mit Cumaron und besonders seinen Begleitern nur wenig mischbar sind, kommt man bei kontinuierlicher Rückführung des Schleppers in die Destillationsblase mit geringen Mengen aus. Durch einmalige azeotrope Destillation mit 1.2-Propylenglycol über eine adiabatische Kolonne gelang bei siebenfachem Rücklauf eine Steigerung des Cumaron-Gehaltes des Ausgangsmaterials von 20% auf etwa 60%. Die Cumaron-Ausbeute, bezogen auf den Cumaron-Gehalt des Ausgangsmaterials, betrug über 90%. Da das so erhaltene Cumaron-Konzentrat nur noch wenig Pseudocumol enthält, kann es durch Destillation leicht weiter angereichert, d. h. vom azeotrop nicht entfernbaren Hemellitol und Hydrinden getrennt werden.

### 3. Selektiv-Extraktion

Zwischen azeotroper Destillation und selektiver Extraktion besteht eine nahe Verwandtschaft. So war z. B. von den von uns gefundenen azeotropen Komponenten zur Gewinnung von Cumaron bekannt, daß sie als Lösungsmittel für die Selektivextraktion geeignet sind<sup>9</sup>). Analoge Verhältnisse ergaben sich beim Indol-Diphenyl. Die zur azeotropen Trennung geeigneten Glycole erwiesen sich auch brauchbar als Lösungsmittel für die Selektivextraktion und ermöglichen die Entwicklung eines einfachen Verfahrens zur Gewinnung von Indol und Diphenyl.

Der Löslichkeitsunterschied von Indol und Diphenyl in Glycole ist recht beachtlich. So löst bei Zimmertemperatur Diäthylenglycol etwa 130% Indol, aber nur 1% Diphenyl. Setzt man Indolöl mit Äthylenglycol oder Diäthylenglycol, so fällt praktisch reines Diphenyl aus. Zur Erhöhung der Ausbeute ist es zweckmäßig, das Gemisch einige Zeit auf -10° zu kühlen. Aus dem Filtrat kann das Glycol mit Wasser wieder herausgelöst werden. Bei abermaliger Kühlung des verbleibenden Öles erhält man praktisch reines Indol. Das Verfahren ist einfach und liefert gute Ausbeuten. Aus 30proz. Indolöl gelang uns durch einmalige Extraktion mit Diäthylenglycol die Gewinnung von 55% Diphenyl und 25% Indol. Die angegebenen Prozentzahlen beziehen sich auf den Indol- bzw. Diphenyl-Gehalt des Ausgangsmaterials.

<sup>9</sup>) D. R. P. 713470, I. G. Farben-Ind. A. G.

### 4. Tiefkühlung

Charakteristisch für fast alle Fraktionen des Steinkohleenteers ist ihre Neigung zur Bildung übersättigter Lösungen. Auch wenn durch Animpfen und beginnende Kristallisation die Übersättigung aufgehoben ist, dauert es infolge der geringen Kristallisationsgeschwindigkeit häufig Wochen, bis der Gleichgewichtszustand zwischen Bodenkörper und Lösung erreicht ist. Soll die Tiefkühlung, von der man in der Praxis z. B. bei der Gewinnung von Inden Gebrauch macht, bei der Untersuchung von Steinkohlenteer-Fraktionen eingesetzt werden, so ist es in vielen Fällen eine unumgängliche Voraussetzung, daß das zu untersuchende Material lange genug – im allgemeinen mindestens eine Woche – gekühlt werden kann.

Durch Tiefkühlung gelang uns die Entdeckung des im Steinkohlenteer schon lange gesuchten *a*-Methyl-anthracens. Es siedet – wie wir feststellten – 3° höher als das im Steinkohlenteer schon 1877 entdeckte *β*-Isomere (*β*-Methylanthracen, Kp 360,<sup>10</sup>). Zur Trennung von Carbazol und seinen Homologen mit Ätzkali verschmolzene Anthracen-Nachlauf-Fraktion zwei Wochen auf -10° gekühlt und das Filtrat zur Trennung von den von Kruber und Marx entdeckten homologen Phenanthrenen<sup>11</sup>) partiell sulfuriert. Die zuerst erhaltenen Sulfosäuren wurden in Gegenwart von 70 proz. Schwefelsäure mit überhitztem Wasserdampf abblasen und in dem erhaltenen Öl das *a*-Methyl-anthracen über sein Chinon nachgewiesen.

Ein weiteres Beispiel bietet die von Moehrle und Franck kürzlich beschriebene Entdeckung des 2,6-Dimethylphenols und o-Äthylphenols<sup>12</sup>). Ihre Entdeckung gelang durch Verbindung von Tiefkühlung, Fraktionierung und partieller hydrolytischer Spaltung. Die Identifizierung des *a*-Methyl-anthracens wurde möglich durch Verbindung von Tiefkühlung mit Ätzkalischmelze, partieller Sulfurierung und auswählender Oxydation. Die Beispiele zeigen, daß im allgem. keine reinen Stoffe erhalten werden. Mit geeigneten weiteren Aufarbeitungsverfahren zusammen ist die Tiefkühlung aber ein unentbehrliches, sehr praktisches Hilfsmittel zur Zerlegung von Steinkohlenteer-Fraktionen.

### 5. Partielle Chlorierung

Physikalische Aufarbeitungsverfahren wie Destillation und Kristallisation führen häufig zu Produkten, die noch einer chemischen Feinreinigung unterzogen werden müssen. Zum Entschwefeln und Entfärbeln von Teerpräparaten hat sich die partielle Chlorierung als sehr brauchbar erwiesen. Hochsiedende Teerpräparate fallen bei der Herstellung häufig gefärbt an. So weisen techn. Anthracen und Chrysen eine grüngelbe, Pyren eine zitronengelbe Farbe auf. Winterstein und Schön haben gefunden, daß die Färbung von Anthracen und Chrysen durch Tetracen verursacht wird<sup>13</sup>). Nun ist Tetracen wesentlich reaktionsfähiger als Anthracen bzw. Chrysen. Leitet man daher in die Xylo-Lösung dieser Kohlenwasserstoffe kurze Zeit Chlor ein, so wird nur das Tetracen angegriffen und Anthracen und Chrysen kristallisieren beim Erkalten farblos aus der Lösung aus. Auf gleichem Wege gelingt die Entfärbung von Pyren.

Nachteilig wirkt sich bei manchen Teerkohlenwasserstoffen die Anwesenheit von Schwefel-Verbindungen aus. Der mengenmäßig am stärksten vertretene Schwefel-Begleiter des Phenanthrens ist Biphenylsulfid. Es bildet bei Chlorierung in benzolischer Lösung primär Biphenylsulfidchlorid, das durch Wasser oder Alkalilauge unter Bildung von Biphenylsulfoxid zerersetzt wird. Biphenylsulfoxid oder ähnliche durch Zersetzung der Chlorierungsprodukte entstehende Verbindungen sieden höher als Phenanthren und können durch Destillation leicht von diesem getrennt werden. Durch kurze Chlor-Behandlung unter geeigneten Bedingungen, Wäsche mit Alkalilauge und anschließende Destillation, gelingt es daher, praktisch schwefelfreies Phenanthren darzustellen.

Etwas anders gelingt die Entschwefelung von Naphthalin. Leitet man bei etwa 90° in techn. Naphthalin unter Röhren fein

<sup>10</sup>) F. R. Japp u. G. Schultz, Ber. dtsch. chem. Ges. 10, 1049 [1877].  
<sup>11</sup>) O. Kruber u. A. Marx, ebenda 71, 2473 [1938].

<sup>12</sup>) E. Moehrle u. H. G. Franck, Brennstoff-Chem. 30, 392 [1949].  
<sup>13</sup>) A. Winterstein u. K. Schön, Naturwiss. 22, 237 [1934].

verteiltes Chlor ein, so reagiert es zunächst hauptsächlich mit dem Thionaphthen unter Bildung von Monochlor-thionaphthenen. Da die Chlor-thionaphtene wesentlich höher sieden als Naphthalin –  $\alpha$ -Chlor-thionaphthen siedet bei 260°,  $\beta$ -Chlor-thionaphthen bei 265° –, wird bei der anschließenden Destillation nahezu schwefelfreies Naphthalin erhalten. Analog kann man Benzolkohlenwasserstoffe entschwefeln.

### 6. Auswählende Sulfurierung

Kruber und Rappen<sup>14)</sup> haben 1944 gefunden, daß Anthracen sich leichter sulfurieren läßt als Phenanthren und darauf ein Verfahren zur Gewinnung von anthracen-freiem Phenanthren aufgebaut.

Diese Versuche fortlaufend wurde festgestellt, daß sich ganz allgem. linear anellierte Kohlenwasserstoffe leichter sulfurieren lassen als angular anellierte. So läßt sich techn. durch Tetracen gefärbtes Chrysene durch Behandeln mit wenig konz. Schwefelsäure in Xylol-Lösung bei 90° leicht entfärbten und wird in silberweißen Blättchen erhalten.

<sup>14)</sup> Patentanmeldung Ges. f. Teerverwertung, O. Kruber u. L. Rappen.

Bei stufenweiser Sulfurierung einer über 480° siedenden, zuvor mehrfach aus Tetralin umgelösten Pechfraktion gelang uns aus dem nicht angegriffenen Material in recht guter Ausbeute die Darstellung von reinem Picen, der charakteristischen Verbindung dieser Fraktion. Aus den Mutterlaugen wurde 3,4-Benzettaphen isoliert, dessen Entdeckung im Steinkohlenteer durch chromatographische Adsorptionsanalyse kürzlich von Wieland und Müller beschrieben wurde<sup>15)</sup>.

Der kurze Überblick über einige unserer neuesten Forschungsarbeiten auf dem Gebiete des Steinkohlenteers zeigt, daß dieses Gebiet noch außerordentlich Entwicklungsfähig ist. Die Gesellschaft für Teerverwertung, die an dem Ausbau der Teerchemie seit jeher führend beteiligt war, wird es auch weiterhin als eine ihrer vornehmsten Aufgaben betrachten, den Ruf der Deutschen Steinkohlenteerforschung zum Nutzen der Deutschen Wirtschaft auszubauen und zu festigen.

Eingeg. am 28. Juli 1950. [A 301]

<sup>15)</sup> H. Wieland u. W. Müller, Liebigs Ann. Chem. 564, 199 [1949].

## Bewertung von Ionen-Austauschern unter bes. Berücksichtigung ihrer Austauschgeschwindigkeiten

Von Dr.-Ing. H. STACH, Bergschule Aachen

Leiter des Laboratoriums des Vereins der Steinkohlenwerke des Aachener Bezirks

Es wird über konstitutionschemische und reaktionskinetische Untersuchungen an Kationenaustauschern berichtet, deren Ergebnisse sich sinngemäß auf Anionenaustauscher übertragen lassen. In der „relativen Austauschkapazität“ und der „Halbwertzeit“ werden zwei neue kennzeichnende Größen eingeführt, die für die technische Bewertung von Austauschern geeignet erscheinen. Es ergeben sich neue Gesichtspunkte für die Synthese von Ionenaustauschern mit gesteigerter Austauschkapazität, erhöhter Alkalifestigkeit und Filterleistung.

**Einleitung.** In der neuzeitlichen Wasseraufbereitungstechnik tritt die wachsende Verwendung von Ionen-Austauschern auf organischer Grundlage hervor. Die Vorteile der vor etwa 15 Jahren entwickelten organischen Kationen- und Anionenaustauscher liegen in der Möglichkeit, die bisher nur im Fällungsverfahren durchgeführte Entcarbonisierung (Teilenthärtung durch Herausnahme der Carbonathärte) auch im betriebstechnisch einfachen Filterprozeß mittels säurefester H<sup>+</sup>-Ionen-Austauscher vorzunehmen. Hinzu kommt die gegenüber silicatischen Austauschern mehrfach gesteigerte Austausch-Kapazität bei gleichzeitig erheblich erhöhter Säure-, Alkali- und Temperaturfestigkeit des organischen Filtermaterials. Auch war es mit speziellen organischen Austauschern erstmalig möglich, Anionen-Austausch vorzunehmen. Mit ihnen gelingt es, die aus Bicarbonaten, Chloriden und Sulfaten sich zusammensetzenden Salze des Rohwassers in eine einheitliche Salzform, z. B. Bicarbonate, umzuwandeln. Derart modifizierte Rohwässer lassen sich durch Nachschaltung eines H<sup>+</sup>-Ionen-Austauscher-Filters in ein nur noch freie Kohlensäure enthaltendes Wasser umwandeln, aus dem im Zuge der stets erforderlichen Entgasung kondensatähnliches Wasser gewonnen werden kann. Diese, als Vollentsalzung bezeichnete Aufbereitungsmethode, kann mit den z. Zt. zur Verfügung stehenden Anionenaustauschern noch nicht restlos befriedigen. Aber die jüngste Entwicklung auf dem Gebiet der Synthese von Anionenaustauschern deutet darauf hin, daß für Hochdruckkessel allein geeignete Wasser in einem reinen zweistufigen Filterprozeß mittels Ionen-Austauscher zu gewinnen.

### Aufbau und Konstitution von Kationen-Austauschern<sup>1)</sup>

Die z. Zt. unter den verschiedensten Namen gehandelten und technisch bewährten organischen Ionen-Austauscher lassen sich nach der (stets hochmolekularen) Trägersubstanz für die austauschaktiven Gruppen in solche auf Kohlen- und solche auf

<sup>1)</sup> Vgl. Beihet Nr. 31 zu dieser Ztschr.: R. Grießbach: Über die Herstellung und Anwendung neuerer Austauschadsorbentien, insbes. auf Harzbasis [1939].

Kunstharzbasis unterscheiden. Die Kohle-Austauscher werden aus Humus-Kohlen (Lignite-, Braunkohlen- und Steinkohlen) durch Sulfonierung gewonnen. Sie enthalten daher Sulfo-Gruppen chemisch stabil an die hochmolekulare Humussubstanz gebunden. Mit der Sulfonierung ist gleichzeitig eine Oxydation der Humusmolekel verbunden, die je nach den Versuchsbedingungen und abhängig von der Kohlenart zu einer mehr oder weniger großen Zahl von Hydroxyl- und austauschaktiven Carboxyl-Gruppen führt. Eine Variation ist der von H. Stach<sup>2)</sup> entwickelte Pech- oder Glanzbraunkohlenaustauscher, welcher die in den natürlichen Pechkohlen enthaltenen und durch ein besonderes Verfahren aktivierten Carboxyl-Gruppen als die den Ionen-Austausch bewirkende Atom-Gruppierung enthält.

Die als Wofatite bezeichneten Austauscher gehören zu den Kunstharzen vom Typus der Phenoplaste, bei deren Herstellung aus ein- oder mehrwertigen Phenolen und Formaldehyd noch organische Phenol-Sulfonsäuren bzw. Phenol-carbonsäuren des Benzols oder Naphthalins mit einkondensiert werden.

Alle Kohlenaustrauscher und Wofatite enthalten herstellungs- oder rohstoffmäßig bedingt Phenol-Gruppen neben alkoholischen Hydroxyl-Gruppen, die beide normalerweise für den Ionen-Austausch nicht oder nur sehr beschränkt ausgenutzt werden können.

Es ist möglich, durch Einführung zusätzlicher negativer Substituenten den sauren Charakter eines Austauschers und damit zugleich auch seine Austauschkapazität zu verstärken. So wird z. B. durch Einbau einer größeren Anzahl von Sulfo-Gruppen der saure Charakter der phenolischen Hydroxyl-Gruppen im Austauscher so weit gesteigert werden können, daß auch diese sich am Ionen-Austausch beteiligen. Selbstverständlich muß der Einbau von austauschaktiven Gruppen, die die Hydrophilie und damit die Neigung des Austauscherkernes zum Quellen (insbes. im alkalischen p<sub>H</sub>-Bereich) und zur Peptisation steigern, in bestimmten Grenzen gehalten werden. Die Wasserunlöslichkeit und chemische Stabilität des Austauschers sollen gewährleistet oder zumindest im Rahmen noch zulässiger Grenzen bleiben. Nun ist die Erhöhung der Zahl der Sulfo-Gruppen in Kohle- und Harz-

<sup>2)</sup> DRP. 752396 vom 25. X. 1943.