

über die Polymerisationsgeschwindigkeiten und mittleren Molekulargewichte etwas aussagen, so muß man auch die Geschwindigkeiten der verschiedenen Start- und Abbruchreaktionen mit ins Auge fassen. Nennen wir J die Geschwindigkeit, mit der in unserem System freie Radikale durch den Zerfall irgendeines geeigneten Katalysators erzeugt werden, und nehmen wir wieder für alle existierenden Radikale die *Bodensteinsche* Bedingung als gültig an, so kann man nach *Melville*, *Noble* und *Watson*¹⁵⁾ im stationären Zustande schreiben:

$$J - k_{A11} M_1^2 + k_{A12} M_1 M_2 + k_{A22} M_2^2 \quad (5)$$

wo M_1 und M_2 die beiden Radikalkonzentrationen und k_{A11} , k_{A12} und k_{A22} die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die drei möglichen Abbruchreaktionen sind. Die Geschwindigkeit, mit der beide Monomere aus gegebener Mischung verbraucht werden, stellt die gesuchte Gesamtgeschwindigkeit der Mischpolymerisation dar; sie ist gegeben durch

$$- \frac{d(M_1 + M_2)}{dt} = \frac{(r_1 M_1^2 + 2 M_1 M_2 + r_2 M_2^2) J^{1/2}}{(r_1^2 \delta_1^2 M_1^2 + 2 \Phi r_1 r_2 \delta_1 \delta_2 M_1 M_2 + r_2^2 \delta_2^2 M_2^2)^{1/2}} \quad (6)$$

Als Abkürzungen wurden hier gebraucht:

$r_1 = k_{11}/k_{12}$, $r_2 = k_{22}/k_{21}$, welche die vier möglichen Wachstumsgeschwindigkeitskonstanten enthalten und

$$\delta_1^2 = k_{A11}/k_{11}^2, \quad \delta_2^2 = k_{A22}/k_{22}^2, \quad \Phi = k_{A12}/(k_{A11} k_{A22})^{1/2}$$

welche die drei möglichen Abbruchkonstanten enthalten. Durch Messung der absoluten Geschwindigkeiten der beiden getrennten Polymerisationen können k_{11} , k_{22} , k_{A11} und k_{A22} gefunden werden. Sie sind in einer Reihe von Arbeiten in der letzten Zeit für einige wichtige Monomere tatsächlich bestimmt worden. Tabelle 3 enthält für vier Monomere die Absolutwerte der Wachstumsgeschwindigkeiten bei 60° C, während Tabelle 4 die entsprechenden Abbruchgeschwindigkeiten wiedergibt¹⁶⁾. Durch che-

Monomer	Wachstumsgeschw. konst.	Aktivierungsenergie in Cal.	Polymerisationswärme in Cal.
Styrol	$2,2 \times 10^7$	7,8	17,5
Methylmethacrylat ..	$5,1 \times 10^6$	6,3	13,0
Methylacrylat	$1,0 \times 10^6$	7,1	18,7
Vinylacetat	$2,4 \times 10^6$	7,3	21,3
CCl_3^+	$1,2 \times 10^6$	7,7	—

Tabelle 3

Wachstumsgeschwindigkeitskonstanten einiger wichtiger Monomere bei 60°C

¹⁵⁾ J. Polymer Sci., 2, 229 [1947]; 4, 629 [1949].

¹⁶⁾ Vgl. M. S. Matheson u. E. J. Hart, Vortrag auf dem ACS-Meeting in Chicago; September 1950.

Monomer	Durchschnittlicher Polymerisationsgrad	Abbruchgeschw. konstante	Aktivierungsenergie
Styrol	4000	$2,6 \times 10^9$	2,4
Methylmethacrylat ..	6500	$1,4 \times 10^9$	2,8
Methylacrylat	10000	$3,0 \times 10^{10}$	5,0
Vinylacetat	2000	$4,2 \times 10^{11}$	5,2
CCl_3^+	—	$8,8 \times 10^{11}$	5,7

Tabelle 4

Abbruchgeschwindigkeitskonstanten bei 60° C

mische Analyse des Mischpolymerisates kann man k_{12} und k_{21} bestimmen, so daß nur noch k_{A12} als Unbekannte übrigbleibt. Diese Größe gibt an, mit welcher Wahrscheinlichkeit zwei ungleiche Radikale M_1 und M_2 an den Enden zweier wachsenden Ketten miteinander reagieren, und bringt die Abwechslungstendenz der Abbruchreaktion zum Ausdruck. Wenn Φ gleich Eins ist, dann besteht keine besondere Bevorzugung einer solchen gegenseitigen Abbruchreaktion, ist es größer als Eins, dann ist gegenseitiger Abbruch bevorzugt, ist es kleiner als Eins, dann ist er gegenüber dem normalen Abbruch benachteiligt. Durch Messung der absoluten Geschwindigkeit einer Mischpolymerisation bei einer gegebenen Konzentration der Monomeren kann man diese letzte Unbekannte bestimmen und ein abgerundetes Bild des gesamten Verlaufs einer Mischpolymerisation erhalten. *Walting*¹⁷⁾ und *Melville*¹⁸⁾ haben folgende Ergebnisse erhalten: für Styrol-Methakrylsäuremethylester wurde Φ zwischen 15 und 30 gefunden, für Styrol-p-Methoxystyrol war es nahe an Eins und für Methakrylsäuremethylester-p-Methoxystyrol betrug es etwa 20. Die Bevorzugung der gegenseitigen Abbruchreaktion dürfte auf dieselben Gründe zurückzuführen sein, wie die Tendenz zur Abwechslung in den verschiedenen Wachstumsprozessen, nämlich in erster Linie auf die durch den „e“-Wert der Radikale bedingte Polarität. Es eröffnet sich also hier die Möglichkeit, die *Alfrey-Pricesche* Theorie auch auf die Reaktionsgeschwindigkeiten und nicht nur auf die chemische Zusammensetzung von Mischpolymerisaten anzuwenden. Im Augenblick liegen noch zu wenig Daten vor, um eine wirkliche Prüfung der Theorie zu ermöglichen; die drei bisher bekannten Fälle entsprechen der Erwartung.

Eingeg. am 13. April 1951

[A 357]

¹⁷⁾ J. Amer. Chem. Soc. 7J, 1930 [1949].

¹⁸⁾ J. Polymer Sci., im Druck.

Reinerzeugnisse aus Steinkohlenteer

Von Dr. K. F. LANG, Rütgerswerke A.-G., Frankfurt a. M. *)

In einer Übersicht über die Bestandteile des Steinkohlenteers und die Hilfsmittel zu ihrer Trennung werden die heute üblichen Verfahren zur Reingewinnung von Phenolen, Basen, Naphthalin und insbes. die Untersuchung der Chrysen-Fraktion beschrieben. Neu gefunden wurde das 1,2-Benzpicen, für das der Name Fulminen vorgeschlagen wird.

Nach der Einführung des Leuchtgases, das 1826 in Berlin und Hannover und 1828 in Dresden zuerst verwandt wurde, standen in Deutschland steigende Mengen Rohteer zur Verfügung. Die Teererzeugung stieg be-

sonders, als um die Mitte des vorigen Jahrhunderts die wachsende Eisen-Erzeugung eine vermehrte Kokserzeugung auslöste, weil nicht mehr genügend Holzkohle zu beschaffen war.

Der Teer war als lästiges Nebenerzeugnis zunächst eine Quelle un-aufhörlicher Unannehmlichkeiten, erst die Imprägnierung von Eisenbahnschwellen mit Teeröl, die Herstellung von Teerdaehappen und die Anwendung des Peches zur Kohlebrikettierung erschlossen nutzbringende Verwendungsmöglichkeiten. Damit wurde die Aufarbeitung des Teeres wirtschaftlich lohnend. 1860 wurde die erste größere Teerdestillation des Kontinents in Erkner bei Berlin errichtet. In diesem Betrieb wurde alsbald auch die Gewinnung der im Teer vorhandenen wichtigen chemischen Grundstoffe, wie Benzol, Naphthalin, Anthracen und Phenol, aufgenommen und mit der wissenschaftlichen Erforschung des Teeres begonnen.

Zusammensetzung des Steinkohlenteeres

Die Entwicklung der organisch-chemischen Industrie in der Mitte des vorigen Jahrhunderts führte zu der Gewinnung wichtiger Rohstoffe aus Steinkohlenteer in technischem Maßstab. Mit der Bereitstellung von Ausgangsmaterialien in ausreichenden Mengen und gewünschter Reinheit hat die Teerindustrie einen erheblichen Beitrag zu dem Ausbau der chemischen Industrie geleistet.

	Gaswerksteer	Kokereiteer	Summe
1850	5		5
1860	12		12
1870	30		30
1880	70		70
1883	80	1	81
1890	95	23	118
1900	180	163	343
1910	350	823	1.173
1920	260	831	1.091
1930	321	1.209	1.530
1940	371	1.858	2.229
1942	405	1.967	2.372
1945	Westdeutschland		200
1949	„		1.000

Tabelle 1

Deutsche Steinkohlenteer-Erzeugung (in 1000 t)

*) Vorgetr. auf d. Hauptversammlung der GDCh Frankfurt/M., am 13. 7. 1950.

	In 1 Mill. t Steinkohlenteer sind enthalten: t	Aus können gewonnen werden: t
Phenol	5.300	5.300
Kresole	13.200	10.000
Xylenole	1.800	1.300
Pyridinbasen	1.100	800
Naphthalin	61.200	35.000
Acenaphthen	13.400	4.500
Diphenylenoxyd	4.500	1.500
Fluoren	15.400	5.000
Phenanthren	35.700	18.000
Anthracen	12.400	8.000
Carbazol	9.200	4.500
Gesamt mengen	173.200	93.900
	17,32%	9,39%

Tabelle 2

Reinerzeugnisse aus Steinkohlenteer (Gehalte und Ausbeuten)

Für die Zusammensetzung des Teeres sind nicht nur Art und Sorte der Kohlen, sondern auch die Bauart der Koksöfen, sowie die Verkokungsbedingungen maßgebend. Bei der Verkokung der Steinkohle treten Temperaturen von 1000° und darüber auf, wodurch thermisch unbeständige Verbindungen weitgehend zerstört oder umgewandelt werden. Stoffe mit beachtlicher thermischer Beständigkeit treten hervor und erleichtern damit die Aufarbeitung.

Nach Schätzungen besteht der Rohteer aus ca. 10000 Verbindungen. Von diesen sind bis heute etwa 230 nachgewiesen worden. Die moderne Teerchemie ist mit Namen wie: *Kraemer, Spilker, Weger, Weißgerber, Kahl, Sielisch, Moehle* und *Kruber* verbunden. Im Laufe von hundert Jahren wurden mehr als 200 Verbindungen isoliert, von denen zur Zeit nur etwa zwei Dutzend technisch Verwendung finden. Trotzdem werden die Forschungsarbeiten auch heute fortgesetzt. Immer wieder wird von Seiten der Teerchemiker darauf hingewiesen, daß gerade in Deutschland weitere Verwendungsmöglichkeiten für die heute noch ungenutzten Reinerzeugnisse aus einheimischer Rohstoffquelle erschlossen werden sollten.

Die Teeranalyse

Die Zusammensetzung von Rohteeren wird großtechnisch durch die exakte Teeranalyse ermittelt. Sie dient Bewertungszwecken und zur Überwachung des betrieblichen Ausbringens.

Tabelle 3 zeigt die Zusammensetzung von zwei Teeren verschiedener Herkunft, die trotz weitgehender Übereinstimmung

	Teer I		Teer II	
Reinbenzol	0,06		0,15	
Reintoluol	0,06		0,21	
Ger. Lösungsbenzol I ...	0,20		0,51	
Ger. Lösungsbenzol II ...	0,33		0,86	
Schwerbenzol	0,45		0,92	
Cumaronharz	0,38		0,21	
Benzoessäure	0,05	1,53	0,05	2,91
Phenol	0,53		1,16	
Kresole	1,32		2,46	
Xylenole	0,18	2,03	0,07	3,69
Pyridinbasen		0,11		0,25
Naphthalin	6,12		6,71	
Acenaphthen	1,34		1,29	
Diphenylenoxyd	0,45		0,24	
Fluoren	1,54		1,40	
Phenanthren	3,57		1,49	
Anthracen	1,24		0,44	
Carbazol	0,92		0,47	
Pyren	0,15		—	
Chrysen	0,10	15,43	—	12,04
Teeröle		24,40		24,45
Pech		56,50		56,66
		100,00		100,00

Tabelle 3

Zusammensetzung zweier Steinkohlenteere nach der exakten Teeranalyse

in den Gehalten an Pech und technischen Teerölen in den Gehalten an einzelnen wichtigen Reinerzeugnissen erheblich voneinander abweichen.

Eine solche Analyse läßt sich natürlich nicht im Laboratoriumsmaßstabe durchführen, da zur Erfassung von Einzelindividuen, die nur in $1/100$ oder gar $1/1000$ % im Teer enthalten sind, eine größere Menge Ausgangsmaterial notwendig ist. Die exakte Teeranalyse verwendet 200 t Rohteer. Die hierbei im Betriebe sorgfältig abgenommenen Einzelfractionen werden dann halotechnisch im Laboratorium weiter aufgearbeitet. Die Analysemethoden sind weitgehend dem Betrieb angeglichen. Die Reinerzeugnisse werden in den angegebenen Mengen tatsächlich in Substanz erfaßt.

Manche Verbindungen im Rohteer waren sehr schwer zu finden, da die Literaturangaben über ihre Konstanten häufig ungenau waren. Bei den höher siedenden Bestandteilen war es notwendig, zunächst Modellkörper mühselig synthetisch herzustellen und ihre physikalischen Konstanten exakt zu ermitteln. Wie ungenau die Angaben selbst bei bekannten Verbindungen waren, ersieht man z. B. daraus, daß bis in die 30er Jahre der Siedepunkt für Phenanthren mit 340°, für Carbazol mit 355° und für Anthracen mit 360° in der Literatur angegeben war. Bei reinen Präparaten wurden dagegen für Phenanthren 332°, Anthracen 340° und Carbazol 351,5° gefunden. Ähnlich sind die Verhältnisse bei den Schmelzpunkten und anderen Konstanten. Genaue Kenntnis dieser Werte ist für die Analyse (z. B. für die quantitative Bestimmung des Reingehaltes der hergestellten Erzeugnisse) und Identifizierung wichtig. Dutzende von neuen Analysemethoden wurden entwickelt. Nur wenige davon wurden bisher veröffentlicht, weil sie von entscheidender Bedeutung für die Entwicklung der Gewinnungsverfahren sind.

Apparative Trennungshilfsmittel

Für die Gewinnung im Betrieb haben chemische Methoden nur dort Bestand, wo mit physikalischen Methoden kein zufriedenstellender Erfolg erreicht werden kann. Typische Beispiele hierfür sind die Isolierung der Phenole und der Basen.

Von den physikalischen Arbeitsmethoden stehen die fraktionierte Destillation und die Kristallisation im Vordergrund. Die Teerindustrie mußte der fraktionierten Destillation von jeher besondere Aufmerksamkeit schenken. Die Güte der Fraktionierung ist entscheidend für Ausbeuten, Reinheitsgrad und Herstellungskosten. Es ist heute noch umstritten, ob Kolonnen mit Füllkörpern oder Kolonnen mit Böden besser zum Ziel führen. Während in Laboratoriums-Destillier-Kolonnen mit Füllkörpern bei geringem Durchsatz häufig sehr scharfe Trennungen erzielt werden, ist die Trennschärfe bei Füllkörpersäulen in technischen Anlagen meist wesentlich geringer als bei Glockenkolonnen. Die Ursache ist in erster Linie der mangelhafte horizontale Konzentrationsausgleich in der Flüssigkeit und die ungenügende Flüssigkeitsverteilung. Durch Verteilerböden kann man erfahrungsgemäß eine sehr große Verbesserung der Trennschärfe in Füllkörpersäulen erreichen. Die Bodenkolonnen gestatten im allgemeinen einen größeren Durchsatz als Kolonnen mit Füllkörpern. Auf Grund der einstellbaren, zwangsweisen Führung des Dampfes durch die Flüssigkeit kann man eine intensive Berührung zwischen den zwei Phasen und damit eine schnelle Annäherung an das Gleichgewicht und somit einen guten Bodewirkungsgrad erreichen. Nachteilig sind beim Vergleich mit Füllkörpersäulen ein hoher Anschaffungspreis, die Bauhöhe, der Druckverlust und die Korrosionsmöglichkeiten. Wir finden in der Teerindustrie beide Ausführungen.

In jüngster Zeit gewinnen die azeotrope und extraktive Destillation für die Teerindustrie an Bedeutung. Sie sind bei der fraktionierten Destillation des Rohteeres oder der Teerfraktionen in größerem Maßstab anwendbar, als in der Vergangenheit angenommen wurde.

Neben der Destillation ist in den letzten 30 Jahren die fraktionierte Verteilung, d. h. das Waschen von Flüssigkeiten mit Flüssigkeiten, für Gewinnung und Isolierung von Reinprodukten wichtig geworden. Die üblichen Gewinnungsmethoden für die sauren Anteile aus Braunkohlenteeröl, für Phenole aus den Abwässern von Verkokung und Schwelung, und bestimmte

Raffinierungsverfahren von Erdölzeugnissen kann man in gewisser Hinsicht als rohe Verteilungen ansehen. Mit den vorhandenen Einrichtungen konnte man aber nur eine ungefähre Trennung von Stoffgruppen, nicht aber die Gewinnung einzelner chemischer Individuen erreichen. E. Jantzen¹⁾ und Mitarbeiter haben versucht, durch systematische Untersuchung die wissenschaftlichen Grundlagen für die Methodik der Verteilung einerseits und für die technische Vervollkommenung der Apparatur andererseits auszuarbeiten und Grundlagen für technische Verfahren zu schaffen.

Zu den Verfahren, die in der Teerindustrie mannigfache Verwendung finden, gehört auch die Kristallisation. Ursprünglich wurden große, flache Kühlkästen verwendet, die heute fast vollständig durch mechanische Kaltrührwerke ersetzt sind. Sämtliche Typen mußten in langwierigen Versuchen speziell für die besonderen Anforderungen der Teerverarbeitung erprobt werden. So konnten z. B. die in der Erdölindustrie bevorzugt verwendeten Kratzkühler nicht gebraucht werden, wohingegen die von dieser Industrie wieder verlassenen *Porger-Neumann-Kühler* mit Erfolg angewendet werden.

Die ursprüngliche apparative Ausstattung einer Teerdestillation war in erster Linie auf die Gewinnung der technischen Großprodukte Öl, Pech und Mischungen beider ausgerichtet. Später wurde in steigendem Maße bei der Entwicklung neuer Destillationsverfahren auf die Gewinnung der Reinerzeugnisse Rücksicht genommen. Die einfache Destillation aus Retorten machte es notwendig, die anfallenden rohen und sehr weit siedenden Fraktionen durch Redestillation in enger siedende Spezialfraktionen zu unterteilen. Es bedeutete einen großen Fortschritt, als *Kahl* vor etwa 30 Jahren die direkte Destillation des Rohteeres über Kolonnen einfuhrte.

Siedebereich °C	Fraktion	Menge %
bis 190	Leichtöl	1
180—200	Karbolöl	3
200—240	Naphthalin	13
230—260	Methylnaphthalin	4
250—280	Acenaphthen	3
270—300	Fluoren	6
300—340	Anthracen	7
340—370	Carbazol	6
	Pechdestillat	17
	Hartpech	40
	Summe	100

Tabelle 4
Fraktionen der Kolonnendestillation

Der Fortschritt beruhte nicht nur auf der Einsparung der Redestillation, sondern er lag vor allem in einer erheblichen Steigerung der Ausbeuten. Die komplizierten Verhältnisse, die bei der Fraktionierung dieses Vielstoffgemisches vorliegen, sind auch heute noch nicht vollständig aufgeklärt. Ihre Beherrschung spielt bei der Entwicklung der später eingeführten kontinuierlichen Teerdestillation eine besondere Rolle.

Großtechnische Gewinnungsverfahren

Gewinnung der Phenole: Das Verfahren hat sich seit seiner Einführung nicht grundsätzlich geändert. Selektive Extraktionsverfahren konnten die geforderten Reinheitsgrade der Phenole nicht erreichen. Die Phenole werden aus dem Karbolöl mit Natronlauge extrahiert und die Phenolat-Lauge zur Entfernung der neutralen und basischen Bestandteile klargedampft und dabei konzentriert. Dann wird die klargedampfte Lauge mit Kohlsäure ausgefällt und das Rohphenol entwässert und fraktioniert destilliert. Die beim Ausfällen gewonnene Sodalaugewird mit gebranntem Kalk kaustifiziert und als Natronlauge in den Kreislauf zurückgeführt. Die beim Brennen des Kalkes frei werdende Kohlsäure dient zum Ausfällen der Phenolat-Lauge. Bei diesem Verfahren beschränkte sich die Entwicklung auf die

¹⁾ E. Jantzen, Dechema-Monographie Nr. 48 Band 5; Wilhelm von Riegen, Dissert. Hamburg 1927; K. Tiedke, Dissert. Hamburg 1928; K. Düssel, Dissert. Hamburg 1930; J. Turowski, Dissert. Hamburg 1939; G. Steinkopf, Dissert. Hamburg 1939.

Schließung der Kreisprozesse bei den Hilfsstoffen Natronlauge und Kalk und auf die Einführung kontinuierlicher Arbeitsmethoden bei allen Stufen des Verfahrens.

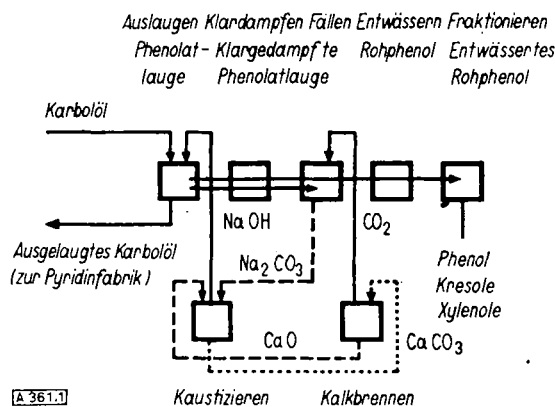


Bild 1
Gewinnung von Phenolen aus Karbolöl

Die Gewinnung der Basen ist ein weiteres Beispiel für die chemische Aufarbeitung. Zur Isolierung der Pyridinbasen werden die gleichen Fraktionen des Steinkohlenteeres, die auf Phenole verarbeitet werden, mit Schwefelsäure extrahiert. Die Pyridin-Schwefelsäure wird klargedampft, d. h. von neutralen

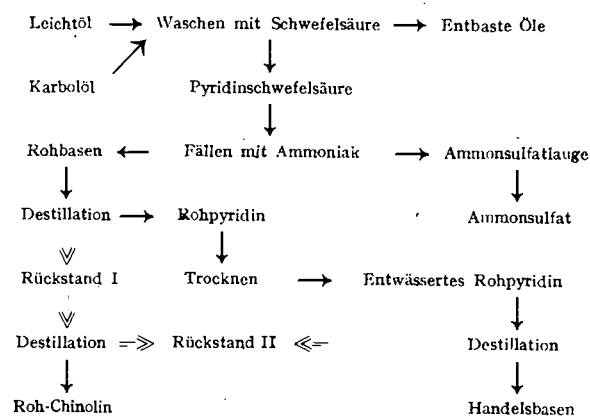


Tabelle 5
Die Gewinnung der Pyridinbasen

Ölen befreit, und darauf mit Ammoniak zur Freisetzung der Basen neutralisiert. Die rohen, wasserhaltigen Basen werden getrocknet und auf Reinpyridin, 2-Methylpyridin und Denaturierungs-Basen fraktioniert. Auch Anilin und Chinolin werden aus dem Basen-Gemisch gewonnen. Soll Chinolin in größeren Mengen hergestellt werden, so wird die Methylnaphthalin-Fraktion zur Entbasung herangezogen.

Ein erheblicher Teil der bei der Verkokung der Steinkohlen anfallenden Basen, vorwiegend Pyridin und seine niederen Homologen, finden sich im Rohbenzol und Ammoniak-Wasser der Kokereien. Sie gehen meist verloren, da nur auf wenigen Kokereien Einrichtungen zu ihrer Gewinnung vorhanden sind. Der Arbeitsgang der Basen-Gewinnung hat sich im Laufe der Jahrzehnte wenig geändert. Die technischen Einrichtungen wurden vervollkommen und auf kontinuierlichen Betrieb abgestellt.

Für die Gewinnung von reinen Kohlenwasserstoffen ist das Naphthalin ein interessantes Beispiel. Bis Ende des vorigen Jahrhunderts wurde das Naphthalin aus dem rohen Teeröl durch Kühlung ausgeschieden und das dabei gewonnene Kristallgut durch Zentrifugieren vom Begleitöl getrennt. Dieses Kristallgut wurde in Tücher eingeschlagen und mit hydraulischen Pressen kaltgepreßt. Das Kaltpreßgut wurde aufgeschmolzen und in Tafeln gegossen. Erst nachdem diese Tafeln nochmals bei etwa 50° ausgepreßt waren, konnte ein Rohnaphthalin mit einem Schmelzpunkt von etwa 79° gewonnen werden. Es bedeutete einen gewaltigen technischen Fortschritt, als 1895 die bisher nur für das Verpressen von Ölsaaten verwendete *Koebersche* Topfpresse zur Gewinnung von Warmpreßgut in einem einzigen Arbeitsgang eingesetzt wurde.

Bild 2 zeigt das Jahrzehnte hindurch übliche Verfahren zur Gewinnung von Rein-Naphthalin. Verwendet wird eine Fraktion, die einen Gehalt von mindestens 65–80% Naphthalin aufweist. Sie wird in Kühlkästen ausgekühlt, das Öl nach Beendigung der Kristallisation weitgehend abgezogen und das zu

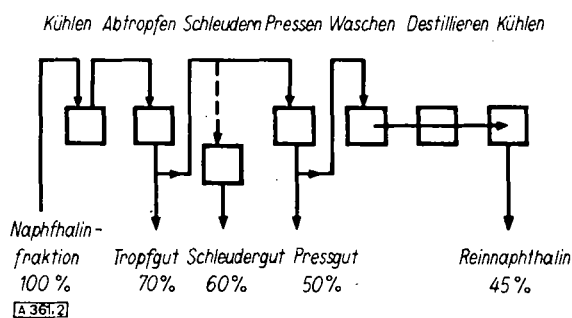


Bild 2
Die Gewinnung des Naphthalins (altes Verfahren)

einem zusammenhängenden Kristallskelett erstarrte Naphthalin aus den Kästen herausgehackt. Diese Kristallbrocken bleiben auf einer Abtropfbühne einige Tage zum Abtropfen liegen. Das Tropfgut wird dann zerkleinert und, auf 40–50° angewärmt, in der Koeberschen Presse verpreßt. Das so gewonnene Warmpreßgut wird aufgeschmolzen, bei etwa 95° mit Schwefelsäure und Natronlauge gewaschen und anschließend das Rein-Naphthalin durch fraktionierte Destillation gewonnen. Dieses Verfahren hat sich auf der ganzen Welt bis heute gehalten. Versuche, die Naphthalin-Gewinnung zu vereinfachen, hatten trotz jahrzehntelanger Bemühungen zunächst keinen Erfolg. Alle neueren Verfahren bedingten höhere Herstellungskosten, so daß sich lange niemand zu einer Änderung entschließen konnte. Bei Kriegsende waren jedoch sämtliche Naphthalin-Betriebe in Deutschland weitgehend zerstört. Der Naphthalin-Bedarf und die Notwendigkeit, das überschüssige Naphthalin aus gewissen Typen von Teerölen und Mischprodukten zu entfernen, waren groß. Der Wiederaufbau der umfangreichen Betriebe nach dem üblichen Verfahren hätte jedoch neben den hohen Kosten große Mengen Baumaterial, insbes. Eisen, erfordert, die bei weitem nicht zur Verfügung standen. So wurde in kurzer Zeit ein neues primitives Verfahren entwickelt. Mit einem mechanischen Rührwerk und einer Zentrifuge wird in einem Arbeitsgang Naphthalin, das in seinen Eigenschaften dem Warmpreßgut entspricht, erzeugt. Gleichzeitig konnten die Ausbeuten erheblich gesteigert werden. Eine andere Arbeitsweise strebt das gleiche Ziel ausschließlich durch destillative Aufarbeitung an.

Durch die Verbesserung der Fraktionierung konnten erhebliche Fortschritte in der Gewinnung vieler Reinerzeugnisse ge-

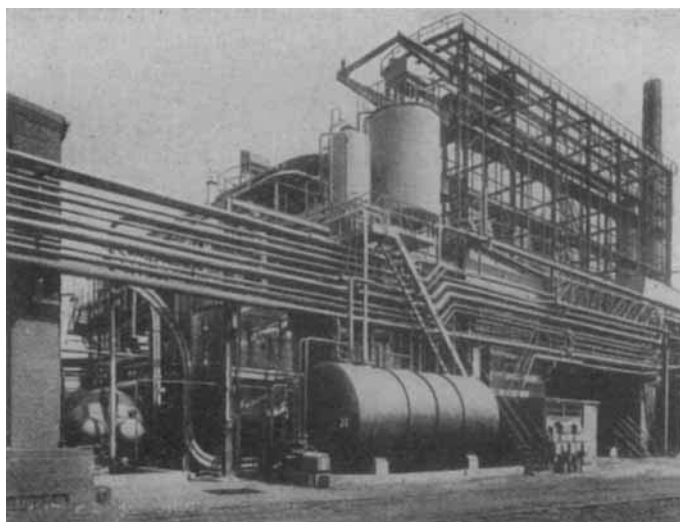


Photo: G. Karkoska, Castrop-Rauxel

Bild 3
Betriebsanlage für Reinerzeugnisse

schaffen werden. So weisen die heute erzeugten technischen Qualitäten von Acenaphthen, Diphenylenoxyd, Fluoren, Pyren, Chrysen u. a. einen höheren Reinheitsgrad auf als früher. Die Herstellung von Rein-Anthracen ist aus einer entsprechend abgenommenen Spezialfraktion in einem Arbeitsgang möglich.

Die großtechnische Herstellung von Carbazol bereitete trotz 50-jähriger Bemühungen die größten Schwierigkeiten. Lange Zeit konnte die Isolierung von den begleitenden Kohlenwasserstoffen nur durch Kalischmelze erreicht werden. Nachdem schon vor dem Kriege zwei Verfahren ohne Kalischmelze entwickelt wurden, gelang in den letzten Jahren die Herstellung etwa 97proz. Carbazols nach einem neuen Verfahren, dessen Durchführung in großtechnischem Maßstabe kürzlich aufgenommen wurde.

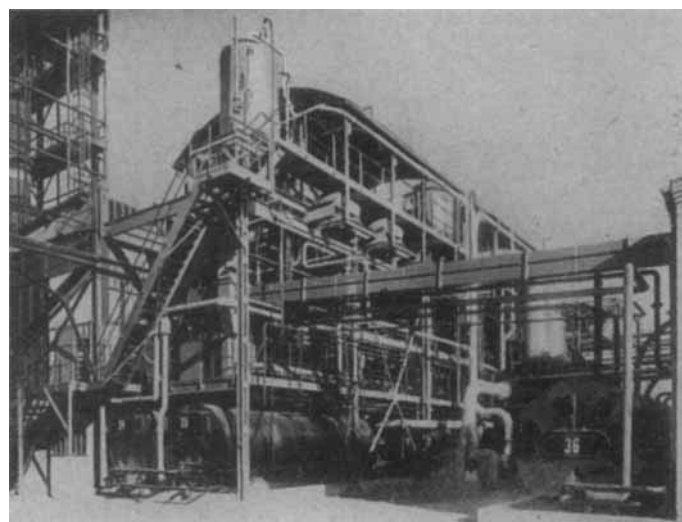


Photo: G. Karkoska, Castrop-Rauxel

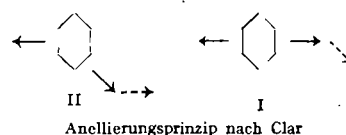
Bild 4
Carbazol-Betrieb

Zerlegung höhersiedender Fraktionen

Den höhersiedenden Fraktionen und insbes. dem Pech, die hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung am wenigsten aufgeklärt sind, wurde in den letzten beiden Jahrzehnten besondere Aufmerksamkeit geschenkt. Erstrebt war die Isolierung und Herstellung höhermolekularer Kohlenwasserstoffe, deren Konstitutionsaufklärung durch die Entwicklung spektralanalytischer Methoden entscheidend gefördert wurde.

Beim Suchen und Identifizieren von Kohlenwasserstoffen aus Steinkohlenteer hat sich das Anellierungsprinzip von Clar²⁾ bewährt.

Die Absorptionsbanden werden je nach ihrem Verhalten bei hohen und tiefen Temperaturen in drei Klassen eingeteilt: α -Banden, β -Banden und para-Banden.



Die Frequenzen der α -Banden und β -Banden stehen zueinander im festen Verhältnis 1:1,35, so daß man leicht feststellen kann, welche Bandensysteme zusammengehören und welche von Mischungen verschiedener Kohlenwasserstoffe herrühren. Die β -Banden sind etwa 50–100 mal so intensiv wie die α -Banden. Beide werden im gleichen Verhältnis bei der linearen Anellierung (nach I), d. h. beim linearen Verschmelzen von Benzolringen, nach Rot verschoben. Man kann also aus der Lage der Banden auf die Zahl der Benzolringe und π -Elektronen schließen. Bei der angularen Anellierung (nach II) tritt dieselbe Erscheinung ein, so daß hinsichtlich der α - und β -Banden Kohlenwasserstoffe mit gleicher Ringzahl dieser Art „isotop“ sind.

Bei der linearen Anellierung nach I werden die wenig intensiven α -Banden oft durch die intensiveren γ -Banden überlagert und sind dann nur durch geringfügige Deformationen der p-Bandenminima erkennbar. Doch kann man allein aus den β -Banden auf die Ringzahl und die Zahl

²⁾ E. Clar, Ber. dtsch. Chem. Ges. 69, 607 [1936]; 73, 81, 104, 596, 600 u. 603 [1940]; 82, 495 [1949]; J. Chem. Physics 17, 741 [1949].

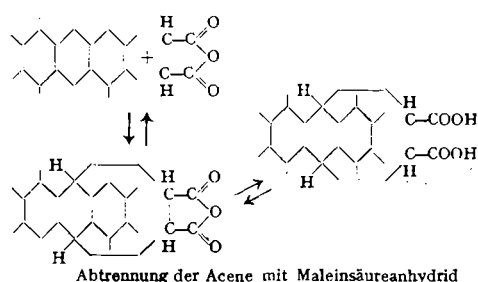
der π -Elektronen schließen. Tritt jedoch eine weitere Anellierung nochmals angular ein (in II und I mit gestricheltem Pfeil gekennzeichnet), z. B. beim Chrysen, dann ist die durch den hinzukommenden Ring bewirkte Rotverschiebung nur noch halb so groß wie die vorangehende.

Die p-Banden werden am stärksten mit der linearen Anellierung nach Rot verschoben, etwa 1000 Å pro Ring. Die angular Anellierung bringt hier eine Violettverschiebung (gestrichelter Pfeil in I).

Dieses verschiedene Verhalten der einmal klassifizierten Banden erlaubt, bestimmte Schlüsse auf die Ringzahl und die Art der Anellierung in unbekannten Kohlenwasserstoffen zu ziehen. Überzählige Banden werden mit Sicherheit erkannt.

An einem Beispiel sei die Aufarbeitung einer hochsiedenden Teerfraktion erläutert. Diese Arbeit wurde 1944 gemeinschaftlich mit E. Clar durchgeführt. Die höchste Fraktion, die bis jetzt mit gutem Vakuum aus dem Destillat der Pechverkokung gewonnen werden konnte, wurde in drei Fraktionen unterteilt. Bei ihrer Aufarbeitung wurden einige Kohlenwasserstoffe gefunden, die bisher im Teer noch nicht nachgewiesen wurden.

Das Prinzip der von uns angewandten Trennungsmethode besteht darin, aus diesen Fraktionen zunächst jene Kohlenwasserstoffe herauszuholen, die mindestens 3 Benzol-Kerne in linearer Anordnung enthalten.



Das geschieht am besten durch Einwirkung von Maleinsäureanhydrid³⁾. Das gebildete endocyclische Additionsprodukt läßt sich durch Extraktion mit verdünnter Natronlauge als Di-Na-Salz entfernen. Das Addukt wird nach dem Ansäuern als freie Dicarbonsäure auf 250–300° erhitzt, wobei wieder Spaltung in Maleinsäureanhydrid, Wasser und den ursprünglichen Kohlenwasserstoff eintritt.

Aus dem zurückgebliebenen Anteil der Fraktion lassen sich andere Kohlenwasserstoffe auf Grund ihrer von der Symmetrie abhängigen Löslichkeit abtrennen. Bei den am schwersten löslichen Kohlenwasserstoffen finden sich meist stickstoffhaltige Begleiter. Enthalten die Begleitstoffe das Carbazol-Skelett, so können sie mit Hilfe der in der Hitze entstehenden Kalium-Verbindungen entfernt werden. Das kann durch Sublimation oder am besten mit einem neutralen Lösungsmittel geschehen.

Ein bewährtes Mittel zur Abtrennung stickstoffhaltiger Begleikörper aller Art ist die Kristallisation aus technischem Pyridin. Die Stickstoff-Verbindungen verbleiben dabei in der Mutterlauge. Werden die eingedampften Mutterlauge dann aus einem Kohlenwasserstoff umkristallisiert, so ist jetzt der Begleit-Kohlenwasserstoff leichter löslich, so daß sich auf diese Weise stickstoff-haltige und stickstoff-freie Verbindungen trennen lassen.

Aus der Chrysen-Fraktion erhält man durch Behandlung mit Maleinsäureanhydrid und anschließende thermische Spaltung Tetrphen⁴⁾ (1.2-Benzanthracen). Der schwerstlösliche Teil besteht aus Chrysen⁵⁾, dem beträchtliche Mengen 2.3-Benzcarbazol⁶⁾ beigemengt sind, die sich leicht durch Kristallisation aus technischem Pyridin entfernen lassen. Die Mutterlauge der

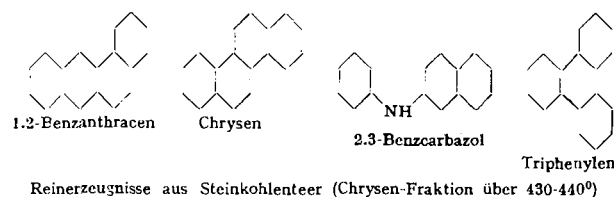
³⁾ E. Clar, Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 1676 [1931]; O. Diels u. K. Alder, Liebigs Ann. Chem. 486, 191 [1931].

⁴⁾ Synthetisch hergestellt von Elbs, Ber. dtsch. chem. Ges. 19, 2209 [1886].

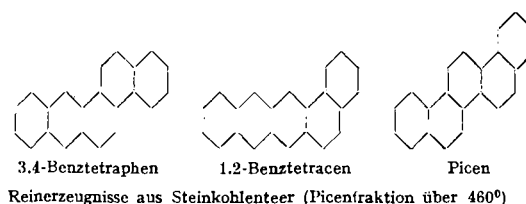
⁵⁾ Im Steinkohlenteer nachgewiesen von A. Laurent, Ann. Chimie (2) 66, 136 [1837].

⁶⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 12, 341 [1879].

ersten Kristallisation enthält Triphenylen, das durch wiederholte Tieftkühlung ausgeschieden wird.

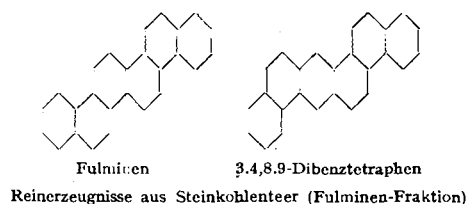


Aus der Chrysen-Fraktion werden bei der Behandlung mit Maleinsäureanhydrid neben Tetrphen höchstens Spuren von Tetracen erhalten, da Dihydro-tetracen, das in der vorhergehenden Fraktion erscheint, bei hoher Temperatur stabiler ist. Die Picen-Fraktion liefert zwei Kohlenwasserstoffe vom Acen-Typ, das schwerlösliche 3.4-Benz-tetrphen⁷⁾ und in geringerer Menge das leichter lösliche 1.2-Benz-tetrphen⁸⁾. Diese beiden Kohlenwasserstoffe lassen sich auf Grund ihrer verschiedenen Reaktivität gegenüber Maleinsäureanhydrid trennen. Verwendet man eine unzureichende Menge Maleinsäureanhydrid, so reagiert zuerst das reaktionsfreudigere Tetracen-Derivat.



Picen⁹⁾ ist der schwerstlösliche Teil der mit Maleinsäureanhydrid nicht reagierenden Kohlenwasserstoffe. Es ist noch mit geringen Mengen 2.3-Benzcarbazol und einem schwerer löslichen Stickstoff-Derivat verunreinigt. Auch hier ist die Kristallisation mit technischem Pyridin das Gegebene.

Aus den letzten im besten technischen Vakuum gerade noch übergehenden Anteilen des Steinkohlenteeres läßt sich ein nicht mit Maleinsäureanhydrid reagierender Kohlenwasserstoff isolieren, der sehr schwer löslich ist und erst bei 444–446° schmilzt. Er ist farblos und sein Absorptionsspektrum entspricht einem angularen Benzologen des Picens. Es ist das 1.2-Benzpicen, das in der Literatur noch nicht beschrieben ist. Wegen seiner zickzackartigen Konstitution wird der Name Fulminen vorgeschlagen.



Aus diesen höchst siedenden Anteilen hat sich weiterhin durch das Maleinsäureanhydrid-Verfahren das 3.4, 8.9-Dibenz-tetrphen isolieren lassen.

Eingeg. am 15. April 1951.

[A 361]

⁷⁾ Synthetisch hergestellt von E. Clar, Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 1574 [1929]. Nachweis im Steinkohlenteer: H. Wieland u. W. Müller, Liebigs Ann. Chem. 564, 199 [1949].

⁸⁾ Synthetisch hergestellt von E. Clar, Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 1574 [1929].

⁹⁾ Nachweis im Braunkohlenteer: Burg, Ber. dtsch. chem. Ges. 13, 1834 [1880]; Nachweis im Petroleum-Pech: Graebe u. Walter, ebenda 14, 175 [1881]; Gewinnung aus Braunkohlenteer: Bamberger u. Chattaway, Liebigs Ann. Chem. 284, 61 [1895]. Nachweis im Steinkohlenteer: Erstmals durch diese bisher unveröffentlichten Arbeiten. Später auch durch Frank, diese Ztschr. 63, 263 [1951].