

# Die Untersuchung des Steinkohlenteerpeches. I<sup>1)</sup>

Von A. LISSNER u. H.-G. SCHÄFER

Mit 1 Abbildung

## Inhaltsübersicht

Zwickauer Steinkohlenteerpech wurde nach der Methode von BROCHE und WEDELMANN aufgetrennt und die Löslichkeit der einzelnen Fraktionen in verschiedenen organischen Lösungsmitteln bestimmt. Der in Benzin bzw. Benzol lösliche Anteil konnte mit Hilfe der Fällungsmethode, der Papier- und Säulenchromatographie in einzelne Fraktionen zerlegt werden. Von den einzelnen Pechbestandteilen wurden auch die basischen und sauren Stoffe bestimmt.

Auf dem Gebiete der Untersuchung des Steinkohlenteerpeches wurden zwar zahlreiche grundlegende Arbeiten veröffentlicht, doch blieben noch viele Fragen ungelöst.

Nach der Definition von H. MALLISON<sup>2)</sup> versteht man unter dem handelsüblichen Brikkettpoch einen hochviskosen Teer, der bei der Destillation von Steinkohlenteer bis 350° zurückbleibt. Dieses Pech richtet sich in seiner Härte und seiner Zusammensetzung ganz nach den öligen Anteilen, die während der Destillation abgenommen wurden, und weiterhin auch nach dem endgültigen Verwendungszweck. Die Beschaffenheit des Teeres und Peches ist selbstverständlich auch von den Destillationsbedingungen wie Temperatur, Druck und Destillationszeit abhängig. Unter dem Einfluß der Destillationstemperatur werden polymere Harze abgebaut. Gewisse Inhaltsstoffe erleiden eine Kondensation unter Bildung von größeren Molekülen. So ist z. B. die Phenolharzfraktion des Steinkohlenteeres sehr reaktionsfähig. Infolgedessen bilden sich bei der Destillation zu Pech höhermolekulare Verbindungen unter Vergrößerung des Gesamtanfalles der Harze im Pech. Auch erklärt sich daraus das Schäumen des Teeres während der sogenannten Anthracenölperiode, das man auf Wasserbildung infolge von Kondensationsvorgängen zurückführt. Bei der Destillation des Teeres treten also Abbau- und Aufbaureaktionen nebeneinander auf. Im Steinkohlen-

<sup>1)</sup> Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

<sup>2)</sup> H. MALLISON, Brennst.-Chem. **33**, 172 (1952).

teerpech sind daher die nichtflüchtigen Bestandteile des Harzes, also insbesondere die unlöslichen Stoffe und die Teerharze angereichert. Das Pech ist eine Fundgrube für vier- und mehrkernige carbo- und heterocyclische Aromaten, jedoch enthält es keine Phenole und Verbindungen mit Seitenketten. Als funktionelle Gruppen konnten nur alkoholische Hydroxyle nachgewiesen werden, so daß der Rest des Gesamtsauerstoffes in Äther- und Epoxybindungen vorliegt. Zur physikalisch-chemischen Struktur des Peches sei festgestellt, daß sich die carbocyclischen Verbindungen des Teeres und Peches auf Grund der von ihnen ausgehenden zwischenmolekularen Kräfte zu höheren Aggregaten, zu Micellen, orientieren, und zwar gehen von einem Molekül mit einem höheren Molekulargewicht auch größere zwischenmolekulare Kräfte aus, so daß im Mittelpunkt der Micelle sich das Molekül mit dem höchsten Molekulargewicht befindet. Das Molekulargewicht nimmt daher vom Micellkern nach außen hin stufenweise ab. So ist es möglich, durch Lösungsmittel das Pech in mehrere Anteile aufzuteilen. Zum weiteren Verständnis sei darauf hingewiesen, daß Konstitution, Reaktivität und Farbe miteinander im engen Zusammenhang stehen. Mit wachsender Molekülgröße nimmt die Farbvertiefung zu.

Um die Erforschung der chemischen Zusammensetzung des Teeres haben sich KRUBER<sup>3)</sup>, WINTERSTEIN<sup>4)</sup>, WIELAND<sup>5)</sup> und andere verdient gemacht. Während diese Autoren mit Hilfe der Destillation, durch Chromatographie, durch Dehydrierung, mit Hilfe der Ausfällung mit Maleinsäureanhydrid einzelne Bestandteile des Steinkohlenteerpeches isoliert haben, arbeiteten andere Forscher Gruppentrennungen des Steinkohlenteerpeches mit Hilfe der Extraktion, Fällungsmethode, Papier- und Säulenchromatographie, Destillation und chemischen Fällung aus, jedoch zeigen fast alle diese Methoden den Nachteil, daß kaum eine quantitative Trennung der Stoffklassen möglich ist. Die Auftrennung von Teeren und Pechen mittels selektiv wirkender Lösungsmittel fand ihren Ausgangspunkt in der von KRÄMER und SPILKER vorgeschlagenen Bestimmung des „freien Kohlenstoffes“ mittels Pyridin/Anilin. Spätere Autoren haben dann versucht, durch Kombination von verschiedenen selektiven Lösungsmitteln das Pech in weitere Fraktionen aufzutrennen. So benutzten BROCHE und NEDELMANN<sup>6)</sup> Benzin und Benzol als selektive Lösungsmittel. Ähnliche Verfahren wurden von anderen Forschern bei weiteren Pechuntersuchungen angewendet.

---

<sup>3)</sup> O. KRUBER, Bitumen Teere Asphalte Pech 1, 177–179 (1950).

<sup>4)</sup> A. WINTERSTEIN, Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. **230**, 158–169 (1934).

<sup>5)</sup> H. WIELAND, Liebigs Ann. Chem. **564**, 199 (1949).

<sup>6)</sup> H. BROCHE u. H. NEDELMANN, Glückauf **69**, 258 (1933).

W. DEMANN<sup>7)</sup>, S. J. GREEN und S. M. MUKHERJI<sup>8)</sup> fällten die Bitumenanteile aus Lösungen mittels schwächerer Lösungsmittel. Röntgenographisch untersuchten B. G. ŠIMEK<sup>9)</sup>, H. L. RILEY und S. F. GHOSH<sup>10)</sup> die Feinstruktur von Teerpechen. GREEN und MUKHERJI stellten fest, daß für die Säulenchromatographie Magnesiumoxyd als Adsorbens ungeeignet ist, dagegen sind Aluminiumoxyd und Silikagel brauchbar. Sie erhielten zwar keine kristallisierten und definierten Verbindungen, jedoch einige Fraktionen, die einen charakteristischen Geruch (z. B. nach Terpenen) besaßen. Die Papierchromatographie von Steinkohlenteerpechlösungen nahm ihren Anfang mit Beobachtungen von S. J. BRUCKNER und P. MEINHARD<sup>11)</sup>, die das Lösungsmittel auf Filtrierpapier abdunsten ließen und so neben gefärbten Flächen anders gefärbte Ränder erhielten. Auch H. SCHMIDT<sup>12)</sup> wendet zur Untersuchung bituminöser Stoffe die Papierchromatographie und die UV-Fluoreszenzanalyse an. GREEN und HUGUES<sup>13)</sup> trennten saure und basische Bestandteile des Steinkohlenteerpeches mit Hilfe der organischen Gruppenanalyse ab.

### Experimenteller Teil

Um einen noch genaueren Einblick in die Zusammensetzung der Pechе zu gewinnen, untersuchten wir Zwickauer Steinkohlenteerpech systematisch mit Hilfe der Extraktion, Säulen- und Papierchromatographie sowie mit Hilfe der Fällungsmethode.

Zunächst wurde das Pech insgesamt mit verschiedenen Lösungsmitteln wie Pyridin, Cyclohexanon, Dekalin zur Untersuchung der Löslichkeit des Gesamtpeches behandelt. Bei der Behandlung von Rohpech mit Pyridin erhielten wir nach 183 Stunden 82% eines spröden, schwarzen Peches, zurück blieb ein schwarzes Pulver. Bei der Behandlung von Rohpech mit Dekalin erhielten wir nach 123 Stunden 66% Extrakt. Schließlich wurden nach 142 Stunden dauernder Extraktion mit Cyclohexanon 43% brauchbares Weichpech erhalten. Die Gewinnung von  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Bitumen erfolgte nach der Vorschrift von BROCHE und NEDELMANN<sup>6)</sup>. Dabei machten die Ausbeuten an  $\alpha$ -Bitumen etwa 30% der Pechmenge aus. Dieser pulverige Bestandteil des Peches zeigte bis 300° keine Erweichungserscheinungen. Ferner enthält er weniger Wasserstoff als das  $\beta$ - und  $\gamma$ -Bitumen und fast die gesamte Menge der aus dem Pech stammenden Asche (2–2,5%) und gibt eine hohe Ausbeute an Koks von guter Beschaffenheit. Das Molekulargewicht nimmt entsprechend der Micellstruktur des Steinkohlenteerpeches in Richtung vom  $\alpha$ - zum  $\gamma$ -Bitumen ab.

7) W. DEMANN, Krupps Forschungsberichte 1940, S. 26; 1943, S. 57–61.

8) S. J. GREEN u. S. M. MUKHERJI, J. Soc. chem. Ind. Japan 67, 438–441 (1948).

9) B. G. ŠIMEK, Brennst.-Chem. 17, 389 (1936).

10) H. L. RILEY u. S. P. GHOSH, Fuel 27, 56 (1948).

11) S. J. BRUCKNER u. P. MEINHARD, Petroleum 29, Nr. 13, 8–10 (1933).

12) H. SCHMIDT, Bitumen 16, 4–9 (1954).

13) F. HUGUES, Chimie et Industrie 66, 62–66 (1951).

Zur Untersuchung des  $\alpha$ -Bitumens wurde zunächst die Löslichkeit dieses Pechanteiles in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht. Auf Grund der Ergebnisse der Lösungsversuche haben wir die einzelnen Lösungsmittel entsprechend ihrem Lösungsvermögen in verschiedene Gruppen eingeteilt.

## Lösevermögen:

Tabelle 1  
Lösungsmittel für  $\alpha$ -Bitumen, geordnet nach dem Lösevermögen

schwach	schwach bis mäßig	mäßig	mäßig bis gut	gut	vollkommen
Äther	Chloroform	Tetralin	Triäthanol-	Naphtha-	Anthracen
Tetrachlor-	Äthanol	Phenol	amin	lin	Phenan-
kohlen-	Kampfer	Chinolin			thren
stoff	Dekalin	Äthylen-			
Cyclohexan	Toluol	chlorid			
Eisessig	Xylol	Diaceton-			
	Trikresol	alkohol			
	Benzylalkohol	Diäthylen-			
	Amylalkohol	glycol			
	Dioxan	Isobutyl-			
	2,4-Dimethyl-	acetat			
	phenol	Aceton			
	1,2,4-Trimethyl-	Anilin			
	benzol	Pyridin			

Man sieht daraus, daß das mehrkernige Anthracen das beste Lösungsvermögen für das aus mehrkernigen carbocyclischen Aromaten bestehende Steinkohlenteerpech besitzt. Infolgedessen konnten auch Phenanthren und Chrysen als Lösungsmittel zur Molekulargewichtsbestimmung nach der Methode von Rast verwendet werden. Die Extraktion mit Anilin und Pyridin ergibt nach tagelanger Behandlung über 20% eines spröden Hartpeches unter Hinterlassung eines schwarzen, pulvrigen Rückstandes. Von den niedrig siedenden Lösungsmitteln besitzt der Schwefelkohlenstoff das beste Lösungsvermögen für  $\alpha$ -Bitumen. Bei einem zur Zeit laufenden Versuch wurden bisher 31,5% extrahiert. Bei früher durchgeführten Extraktionen von Steinkohlen mit Anilin wurde dieses Lösungsmittel in gebundener Form vom Extrakt zurückgehalten. Dies konnte auch bei Extraktionen von  $\alpha$ -Bitumen festgestellt werden. So zeigen Anilin-Extrakte einen relativ hohen Stickstoffgehalt von 7,4%,  $\alpha$ -Pikolinextrakte einen von 4,8%, Pyridinextrakte einen von 4,6%. Nach den bisherigen Ergebnissen scheint eine Zerlegung von  $\alpha$ -Bitumen nur durch Behandlung mit selektiv wirkenden Lösungsmitteln z. B. möglich zu sein.

Zur weiteren Überprüfung der Brauchbarkeit der Methode von BROCHE und NEDELMANN extrahierten wir das nach dieser Methode erhaltene  $\beta$ -Bitumen nach und erhielten weitere Extrakte. Dabei herrschte, abgesehen vom Molgewicht der ersten Fraktion, eine klare Tendenz der Zunahme des Molgewichtes mit fortschreitender Extraktion. Zuerst werden die niedrig molekularen klebrigen Anteile extrahiert. Erst von der fünften Behandlung an sind die Produkte spröde. Das anscheinend anormale höhere Molekulargewicht der ersten Fraktion kann auf das teilweise Auflösen der schweren Bestandteile in Gegenwart von leichtlöslichen Anteilen zurückgeführt werden.

Zur säulenchromatischen Trennung von  $\beta$ -Bitumen wurden die verschiedensten Lösungsmittelgemische verwendet. Ebenso waren auch die Längen der Säulen verschieden. Zur Auftrennung gelangten sowohl Benzol als auch Chloroformlösungen des Bitumens. Bei den orientierenden Vorversuchen wurden die Eluate in Abständen von 2 ml refraktometrisch kontrolliert und dabei wurde festgestellt, daß die erhaltenen Kurven (Brechungsindex gegen Eluatmenge) in dem Augenblick Knickpunkte aufweisen, wo gelöste Substanz, die anfänglich aus farblosen Kohlenwasserstoffen besteht, im Eluat auftritt. Als weitere Bestätigung diente die Kontrolle der Eluate unter der UV-Lampe, wobei die Lösungen mehr oder weniger blaue Fluoreszenz zeigten. Durch Tüpfelversuche mit Fitrierpapier und Besprühen mit verdünnter Pikrinsäurelösung wurde ein weiterer Beweis für das Vorhandensein von gelösten, farblosen Kohlenwasserstoffen erbracht, die sich durch rotbraune Ringe auf dem Papier zu erkennen gaben. Als Hauptzonen bei der Säulenchromatographie, von unten nach oben gerechnet, fand man gelb, orange, dunkelbraun, braun, dunkelbraun. Bei einem Versuch an einer langen Säule wurden sogar 10 Zonen erhalten. Die Eluate der gelben Zone stellen im trockenen Zustand eine salbenähnliche Masse dar. Es sind Anteile vom  $\gamma$ -Bitumen. Ähnliche Ergebnisse wie beim  $\beta$ -Bitumen konnten auch beim  $\gamma$ -Bitumen erhalten werden. Hier wurden Bitumenlösungen in Benzin unter Zugabe von wenig Benzol angewandt. Das Chromatogramm wurde dann mit Benzol/Benzin-Gemischen verschiedener Zusammensetzung entwickelt. Interessante Beobachtungen konnten wir in bezug auf die Einwirkung von Licht auf Chromatogramme machen. So wurden photochemische Einflüsse in geringem Maße beim  $\beta$ -Bitumen, im erhöhten Maße jedoch beim  $\gamma$ -Bitumen bei einer chromatographischen Säule mit aktiviertem Aluminiumoxyd festgestellt. Ausgehend von diesen säulenchromatographischen Untersuchungen wurden die Versuche auf die Methode der Papierchromatographie übertragen.

Dazu diente die Ringpapierchromatographie nach der Tropfmethode von G. ZIMMERMANN<sup>14)</sup>. Als Lösungsmittel wurden Gemische in wechselndem Verhältnis von Benzol/Benzin und Propanol benutzt und die Tropfzeiten der verwendeten Kapillaren so bemessen, daß 20 Tropfen in 15–40 Sekunden abliefen. Bei diesen hydrophoben Stoffen, wie sie die Pechbestandteile darstellen, konnte selbstverständlich keine wäßrige Phase benutzt werden, wie sie sonst in der Papierchromatographie üblich ist. Es entfiel deshalb auch die Sättigung des Papiers mit dem Dampf dieser Phase vor der Entwicklung. Dazu kommt, daß Propanol infolge seiner hygroskopischen Eigenschaften immer wasserhaltig ist, so daß unseres Erachtens das Wasser aus dieser Mischungskomponente ausreichend ist. Im Augenblick sind Versuche im Gange, die das Problem der Papierchromatographie dieser hydrophoben Stoffe auf andere Weise lösen sollen, worüber zur gegebenen Zeit später berichtet wird. Bei allen Versuchen, mit Ausnahme derjenigen, die einen hohen Propanolgehalt aufweisen, zeigte sich folgendes Bild. In der Mitte befand sich ein brauner runder Fleck, der die nichtverteilten hochmolekularen Pechbestandteile enthält. Im geringeren oder größeren Abstand davon befand sich eine rot- bis violettbraune schmale Zone, an die sich eine breite, gelbe Zone anschloß. Zur Kennzeichnung der Wanderungsgeschwindigkeit dient bekanntlich bei der Papierchromatographie der sogenannte  $R_f$ -Wert. Dieser gibt das Verhältnis der Wanderungsstrecke der Substanz zu der des Lösungsmittels wieder, und zwar ist er für einen bestimmten Stoff bei Anwendung desselben Lösungsmittels und des gleichen Papiers reproduzierbar. In allen Fällen war die Front des Lösungsmittels zugleich auch die Front der gelben Substanz; das bedeutet also, daß der  $R_f$ -Wert der gelben Substanz gleich 1 ist. Die gelbe Zone besteht aus den im  $\beta$ -Bitumen

<sup>14)</sup> G. ZIMMERMANN, Chem. Techn. 4, 149–152 (1952); Angew. Chem. 63, 556 (1951).

enthaltenen Anteilen des  $\gamma$ -Bitumens. Die rotbraune Zone enthält das  $\beta$ -Bitumen, dessen höhermolekulare Anteile noch in der Innenzone verblieben sind. In einem Koordinatensystem wurden die ausgemessenen  $R_f$ -Werte der rotbraunen Zone als Ordinate und die dazugehörigen Benzol-Gehalte des Lösungsmittelgemisches als Abszisse aufgetragen, und zwar jeweils bei einem bestimmten Propanolgehalt, so daß auf diese Weise eine ganze Reihe von Kurven erhalten wurde. Das geeignetste Gebiet für die Auftrennung ist das im Bereich der  $R_f$ -Werte zwischen 0,6 und 0,8. Das entspricht einem Propanolgehalt von etwa 11–18% und einem Benzolgehalt zwischen 30 und 60% im Lösungsmittelgemisch. Zur Feststellung der Abhängigkeit des  $R_f$ -Wertes vom Propanolgehalt wurden die durchschnittlichen  $R_f$ -Werte bei den jeweiligen Kurven gleichen Propanolgehaltes errechnet und in einem Koordinatensystem: Prozente Propanol gegen  $R_f$ -Werte eingetragen. Durch die erhaltenen Punkte wurde eine Gerade gelegt, von der diese Punkte nicht mehr als die zulässige Fehlergrenze von  $\pm 5$  bis 10% abweichen, vgl. Abb. 1. Diese Gerade entspricht der Gleichung

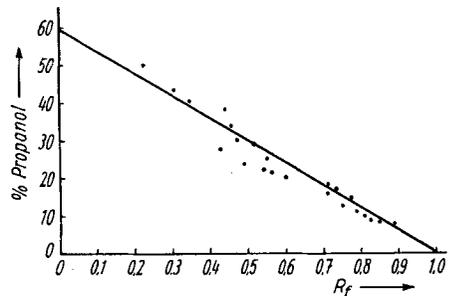


Abb. 1. Abhängigkeit der  $R_f$ -Werte vom Propanolgehalt. (Durchschnittswerte der einzelnen Kurven)

$$R_f = 1 - 0,01684 \cdot \% \text{ Propanol}$$

$$R_f = 1 - 0,01684 \cdot \% \text{ Propanolgehalt.}$$

Aus der Gleichung folgt, daß Gemische, die nur aus Benzol/Benzin bestehen, überhaupt keine Trennung, sondern eine einheitliche braune Fläche geben. Dies zeigt, daß zur Ausbildung einer charakteristischen Zone eine weitere Komponente zugesetzt werden muß, für die sich Propanol als geeignet erwiesen hat.

Bei papierchromatographischen Versuchen mit  $\gamma$ -Bitumen und Essigester, Methanol, Tetrachlorkohlenstoff, Äther/Methanol, Benzin/Methanol/Äther als Entwickler war die Mitte des Chromatogrammes vollkommen ausgewaschen. Es bildete sich hier ein gelbbrauner Ring mit blaßgelber Umrandung. Bei der Benutzung von Propanol und einem Benzin/Methanol-Gemisch 1:4 als Entwickler schloß sich an die weiße Innenzone ein brauner Ring an. Der Rand war gelbgrün.

Ferner kann man, wie bereits erwähnt, Bitumen durch Anwendung von Fällungsmitteln in einzelne Stoff- bzw. Verbindungsklassen auftrennen. Bei der Fällung werden die in der Lösung vorhandenen Anlagerungsverbindungen von Lösungsmittel und gelöstem Stoff unter Bildung von Anlagerungsverbindungen von Lösungsmittel an Fällungsmittel gesprengt, wobei der ehemals gelöste Stoff assoziiert und ausfällt. Dabei fallen natürlich zunächst die schwerlöslichsten Stoffe aus, das sind zumeist diejenigen, die die größten Moleküle besitzen. Auf diese Weise kann eine Fraktionierung erfolgen. Bei unseren Versuchen wurde eine etwa 10proz. benzolische Lösung von  $\beta$ -Bitumen angewandt und durch Zugabe verschiedener Mengen Benzin einzelne Fraktionen ausgefällt. Die erste Fraktion enthielt noch Anteile, die sich nicht in Benzol lösten, deren Lösung also aus niedrig molekularen Anteilen des Bitumens bestand. Diese Fraktion stellte ein schwarzes Pulver dar. Die weiteren sechs Fraktionen fielen als braune Schmiere aus und ergaben nach dem Trocknen im  $\text{CO}_2$ -Trockenschrank, im Vakuum und nach Zerkleinern braune Pulver verschiedener Tönungen. Ab der achten Fraktion war das Fertigprodukt nicht

mehr fest, sondern blieb schmierig und klebrig. Man kann diese letzten Fraktionen als  $\gamma$ -Bestandteile ansprechen. Nach Abschluß unserer Arbeiten wurden wir auf die schon erwähnte Arbeit von S. J. GREEN und S. M. MUKHERJI<sup>8)</sup> aufmerksam. Diese Autoren lösten die Pechfraktion, die unserem  $\beta$ -Bitumen entspricht, in Chloroform und fällten mit Petroläther. Diesen Versuch wiederholten wir mit unserem Bitumen und erhielten ein ähnliches Ergebnis, wie bei den von uns durchgeführten Versuchen der Fällung aus benzolischer Lösung. Jedoch mußten wir feststellen, daß trotz Behandlung im Vakuum-trockenschrank bei erhöhten Temperaturen eine Aufnahme von Chloroform stattgefunden hatte.

Durch Ausschütteln der Lösungen von  $\beta$ -Bitumen mit Natriumcarbonatlösung, Natronlauge und Salzsäure sollten auch saure, phenolische und basische Stoffe entfernt und bestimmt werden. Hierbei wurden nur äußerst geringe Mengen derartiger Stoffe unter 1% des Ausgangsmaterials gefunden.

Aus den angeführten Ergebnissen ersieht man, daß eine weitere Trennung der Pechbestandteile gelungen ist, obgleich sie noch nicht völlig unseren Ansprüchen genügt. Wir benötigen die einzelnen Pechbestandteile als Zusatzstoffe für andere laufende Versuche, über die zu gegebener Zeit berichtet werden soll.

*Freiberg/Sa., Bergakademie, Institut für chemische Kohleveredelung.*

Bei der Redaktion eingegangen am 5. August 1954.