

VERTEILUNG DER PYRIDINBASEN IN DEN PRODUKTEN DER HOCHTEMPERATUR-VERKOKUNG

Von

J. Sütő

Lehrstuhl für Chemische Technologie, Technische Universität, Budapest

(Eingegangen am 13. April 1967)

Einleitung

Das Pyridin wurde von ANDERSON zwar schon vor mehr als 100 Jahren isoliert, doch weiterte sich sein Anwendungsgebiet (bzw. das seiner Homologen) erst seit den 30er Jahren wirklich aus. Neben einem der wichtigsten Antituberculotica, dem Isonicotinsäurehydrazid, können aus Pyridin bzw. seinen Derivaten Nicotinsäure, Piperidin [1], basische Ionenaustauscher [2], Vinyl-Pyridin-Kopolymere, korrosionshemmende Stoffe, Sensibilisatoren zu Photoemulsionen [3, 4] usw. erzeugt werden.

Zufolge der großen Nachfrage nach Pyridinverbindungen rückte in letzter Zeit auch ihre synthetische Herstellung in den Vordergrund, was jedoch die wirtschaftliche Isolierung der bei der Hochtemperatur-Verkokung anfallenden Pyridinderivate nicht überflüssig machte.

Pyridinbasen bei der Hochtemperaturverkokung von Kohlen

Bekanntlich wird die Qualität und Menge der bei der Verkokung von Kohlen in die Produkte gelangenden stickstoffhaltigen Verbindungen teils durch den ursprünglichen Charakter der in den Kohlen befindlichen Stickstoffverbindungen bestimmt. Der Stickstoffgehalt der Kohlen verschiedener Qualität und verschiedenen Alters ist unterschiedlich. Im allgemeinen enthalten die bituminösen Kohlen mehr Stickstoff als z. B. die Braunkohlen. Die Höhe des Stickstoffgehaltes schwankt jedoch selbst bei Kohlen gleichen Ursprungs verhältnismäßig stark [5]. Der Stickstoff kommt in den Kohlen ausschließlich in organischen Verbindungen vor [6], doch bestehen in bezug auf seine Bindungsart mehrere Hypothesen. Nach der Ansicht von HARGER [7] ist der in der Kohle befindliche Stickstoff in zwei oder mehr Verbindungen unterschiedlicher Typen gebunden. Seine Annahme gründete er darauf, daß bei der Verkokung ein Teil des Stickstoffs ins Destillationsprodukt gelangt, während ein anderer Teil im Koks zurückbleibt. Er nahm an, daß ersterer den Stickstoff in der Seitenkette, der letztere in zyklischen Verbindungen enthält.

Die Entstehung der heterozyklischen Stickstoffverbindungen während der Verkokung wird nicht nur durch den ursprünglichen Charakter der Stickstoffverbindungen bestimmt, sondern in bedeutendem Maße auch durch technologische Faktoren (Temperatur, Konstruktion der Destillationskammer usw.) der Entgasung beeinflußt. Die Menge der aus dem Stickstoffgehalt der Kohlen primär entstehenden Pyridinbasen kann durch die bei den sekundären Umwandlungen entstehenden Pyridinderivate erhöht werden.

Obwohl die Entstehungsbedingungen der bei der Verkokung in die Produkte gelangenden Pyridinbasen nicht vollkommen geklärt sind, steht jedoch unzweifelhaft fest, daß die meisten aus den Schwelteeren abscheidbaren Basen Pyridin- und Chinolinderivate [8] sind. In den Teeren der Hochtemperatur-Verkokung fand man unter den stickstoffhaltigen Verbindungen hauptsächlich Pyridin, Methyl- und Dimethylpyridine, Chinolin, Acridin und Carbazol [9]. Auch andere Forscher stellten fest, daß fast jede stickstoffhaltige Verbindung des bei der Verkokung entstehenden Teeres basischen Charakters ist, die meisten enthalten zyklisch gebundenen Stickstoff [10].

Bei der Hochtemperatur-Verkokung gelangt nur ein Teil der Pyridinbasen in den Teer. Zuzufolge ihrer zwischen weiten Grenzen schwankenden Siedepunkte bzw. ihrer guten Löslichkeit in Wasser und in Ölen verteilen sich die Pyridinbasen zwischen Teer, Gas bzw. Gaswasser.

Mit der Frage, wie sich die Pyridinbasen in den Produkten der Hochtemperatur-Verkokung verteilen, hat man sich verhältnismäßig wenig befaßt. KLEMP und RÖBER [11] stellten fest, daß sich ca. 40% des Pyridingehaltes von dem aus dem Ofen austretenden Rohgas mit dem Teer abscheiden, während 60% in das Gaswasser gelangen bzw. im Gas bleiben.

Nach den Messungen von NETTLENBUSCH [12] entstehen bei der Verkokung von 1 Tonne Kohle 70—180 g Pyridinbasen. BYLICKI und Mitarb. [13] stellten fest, daß 38% der Pyridinbasen des Rohgases in den Teer gelangen. Neuerdings untersuchten KAGASSOW und JURKINA [14] die Verteilung der bei der Hochtemperatur-Verkokung entstehenden Pyridinbasen, allerdings nur teilweise, in erster Linie bei der Benzolabscheidung.

Die bisher erschienenen Mitteilungen enthalten den gesamten Materialumsatz der Pyridinbasen, in bezug auf sämtliche Stufen der Reinigung des Destillationsgases, nicht. Es schien daher nicht überflüssig zu sein, zur vollkommenen Klärung ihrer Gewinnungsmöglichkeit in einer einheimischen Kokerei eine genaue Aufnahme über die Verteilung der Pyridinbasen und innerhalb dieser über das gesuchteste reine Pyridin und gamma-Pikolin anzufertigen.

Die geringe Zahl solcher Aufnahmen ist teils auf die Schwierigkeit zurückzuführen, die die genaue quantitative Bestimmung der Pyridinbasen in den Produkten mit komplizierter Zusammensetzung bedeutet. Ein weiteres analytisches Problem erwächst daraus, daß die Pyridinbasen im allgemeinen

in kleinen Konzentrationen auftreten. Zur Aufnahme einer zuverlässigen Pyridinbilanz mußte daher zuerst eine entsprechend genaue und verhältnismäßig einfache analytische Methode ausgewählt und kritisch bewertet werden.

Die Pyridinbasen können wegen ihrer ähnlichen Eigenschaften nur schwer getrennt werden, weshalb ihr Nachweis mit den klassischen analytischen Methoden nur in ihrer Gesamtmenge möglich ist. Die Bestimmung der einzelnen Verbindungen kann nur mit physikalisch-chemischen Methoden, mit Instrumentalanalyse gelöst werden.

Gleichzeitige Bestimmung der Pyridinbasen in Pyridin-Äquivalenten

Die Erkenntnis, daß ein Teil der Stickstoffverbindungen mit verdünnten Mineralsäuren aus den Teerdestillaten extrahiert werden kann, ist schon seit langer Zeit bekannt. Ihre einfachste Schnellbestimmung kann — bei Teerdestillaten — durch Ausschütteln mit 10–20%iger Schwefelsäure erfolgen. Neben der Schwefelsäure kann die Extraktion auch mit Salzsäure [15], 20%iger Essigsäure [16] usw. durchgeführt werden. Auf Grund der Volumenzunahme einer bekannten Menge Schwefelsäure kann der Basengehalt bestimmt werden. Doch ist eine solche Bezeichnung der basischen Stickstoffverbindungen ziemlich willkürlich. So können z. B. einige der starken hochmolekularen Basen nicht extrahiert werden, da ihre Verteilung zwischen der öligen und wäßrigen Phase ungünstig ist. RICHTER und Mitarb. [17] arbeiteten eine Methode zur genauen Definition der basischen Stickstoffverbindungen aus. Nach dieser ist jene Stickstoffverbindung als Base zu betrachten, die mit Perchlorsäure in Eisessig-Benzol, 1 : 1, noch titriert werden kann.

Demnach liefert die Titration mit Säure nicht die Menge aller Verbindungen mit basischem Charakter. Wenn man die Stärke der Basen mit dem in der Literatur zurzeit allgemein gebräuchlichen Wert pK_a (negativer Logarithmus der Ionisationskonstante der an die Base gebundenen Säure) kennzeichnet, können die bekannteren organischen Stickstoffverbindungen auf Grund der abnehmenden Basizität eingereiht werden [18]. Danach ist die stärkste Base das Ammoniak, dessen pK_a -Wert 9,27 beträgt, der des Pyridins ist 5,23, des Chinolins 2,70 usw. Die Grenze der praktisch meßbaren Basizität ist $pK_a = 2$. Alkylgruppen, Seitenketten können den Wert von pK_a verändern.

Also kann die Titration der Pyridinbasen in wäßriger Lösung keine vollkommen genauen Resultate liefern, weil die Pyridinbasen, besonders das Chinolin und seine Homologen, nur schwach dissoziieren [19]. Bei der Untersuchung der Kohlendestillationsprodukte wird die Bestimmung der Pyridinbasen dadurch erschwert, daß ihre Menge in wäßrigem Medium in Gegenwart von Ammoniak ermittelt werden muß.

Einige analytische Verfahren versuchen, den Gehalt an Pyridinbasen nach Umwandlung des Ammoniaks zu bestimmen [20]. Nach dem einen Verfahren

wird das Ammoniak mit Natriumhypobromit oxydiert und dann die unverändert gebliebenen Pyridinbasen untersucht. Die Differenz zwischen den Titrationsergebnissen vor und nach der Oxydation gibt den Gehalt an Ammoniak an. Andere Verfahren lösen die Bestimmung der Pyridinbasen in Anwesenheit von Ammoniak auf die Art, daß sie durch genaue Einstellung des pH-Wertes das Ammoniak noch in Salzform in gebundenem Zustand halten, die freien Basen abdestillieren und dann titrieren.

Sowjetische Forscher [21] verwenden zur Trennung des Ammoniaks und der Pyridinbasen die Differenz, die sich in dem Äquivalenzpunkt gemessenen pH-Wert zeigt. Der pH des Ammoniaks ist im Äquivalenzpunkt 5,2, der der reinen Pyridinbasen 3,7. Die Methode war folgende: Aus der sauren Prüflösung wurden — in Abhängigkeit vom erwarteten Pyridingehalt — 50—150 ml in einen Kjeldahl-Kolben gebracht. Um den pH-Wert konstant zu halten, gaben sie eine Citrat-Phosphat-Pufferlösung zu. Dann wurden $\frac{2}{3}$ des Gehaltes des Kolbens abdestilliert und das Destillat in einem Erlenmeyerkolben aufgefangen. Mit Hilfe von alpha-Naphtholphthalein als Indikator wurde kontrolliert, ob das Destillat Ammoniak enthält. Falls der Indikator Anwesenheit von Ammoniak anzeigt, ist die Probe mit normaler Salzsäure auf alpha-Naphtholphthalein zu neutralisieren und der Pyridinbasegehalt ebenfalls mit normaler Salzsäure-Meßlösung in Anwesenheit eines Dimethylgelb-Methylenblau Mischindikators zu titrieren. Die Pyridinbasen sind schwache Basen, weshalb eine ziemlich konzentrierte Meßlösung zu verwenden ist.

Im Donau-Eisenwerk wird die Bestimmung der Pyridine wie folgt durchgeführt:

Die wäßrige Pyridinlösung wird in Gegenwart von Phenolphthalein mit 20%igem Natriumhydroxyd auf $\text{pH} = 7$ titriert, dann wird soviel 40%iges Formaldehyd zugegeben, bis sich die Lösung entfärbt und darüber hinaus noch 5 ml. Danach wird die Lösung durch den Hahntrichter des Ammoniakdestillators mit 20%igem, dann mit normalem Natriumhydroxyd bis zur blaßroten Farbe alkalisiert und destilliert. Das Destillat wird in 0,1 n Schwefelsäure aufgefangen und in Anwesenheit von Dimethylgelb-Methylenblau als Indikator der Schwefelsäureüberschuß mit 0,1 n Natriumhydroxyd zurücktitriert. Das in kleiner Menge frei gewordene Ammoniak wird vom Formaldehyd als Hexamethylentetramin gebunden.

Nach informativen Bestimmungen mit Modellverbindungen verwendete ich zur quantitativen Bestimmung der Pyridinbasen folgendes modifiziertes Verfahren:

Ich pipettierte aus den schwefelsauren wäßrigen Proben 25—30 ml in den 250-ml-Rundkolben des Ammoniakdestillators, dann alkalisierte ich mit 20%igem Natriumhydroxyd auf Bromphenolblau. Hiernach gab ich 5 ml 40%iges Formaldehyd zur Lösung, verdünnte mit dest. Wasser auf 150 ml und destillierte $\frac{2}{3}$ ab. Als Vorlage verwendete ich ein Becherglas von 200 ml

mit wenig dest. Wasser. Die überdestillierten Pyridinbasen titrierte ich mit 1 n HCl-Meßlösung aus der Mikrobürette potentiometrisch.

Die Methode kontrollierte ich mit reiner Pyridin-Stammlösung. Mit der potentiometrischen Endpunktsanzeige erhielt ich genauere Resultate, als mit dem Dimethylgelb-Methylenblau-Mischindikator, dessen Farbumschlag schwer wahrnehmbar ist. Bei verdünnten Lösungen war die potentiometrische Kurve im Äquivalenzpunkt ziemlich flach. Deshalb stellte ich eine dem Pyridin-Äquivalenzendpunkt entsprechende Pufferlösung mit $\text{pH} = 3.7$ her und bestimmte mit ihrer Hilfe den Salzsäureverbrauch.

Vorbereitung der Proben

Die Ammoniumsulfat-Probe löste ich in Wasser und bestimmte das Pyridin aus der Stammlösung.

Aus den mit Wasser nicht mischbaren Produkten (Teer, Benzol), trennte ich die Pyridinbasen durch mehrmalige Extraktion mit 20%iger Schwefelsäure ab.

Dabei stellte ich fest, daß die Ergebnisse ohne Entfernung des Phenols nicht zuverlässig sind, weshalb ich des weiteren die Phenole vor der Extraktion mit Schwefelsäure durch dreimaliges Ausschütteln mit 20%iger Natronlauge entfernte.

Die ursprünglichen rohen Teerproben eigneten sich selbst nach der Verdünnung mit Benzol nicht zur schwefelsauren Behandlung, weil sich auf die Wirkung der Säure harzige Ausscheidungen bildeten. Aus diesem Grund destillierte ich den Rohteer — unter Berücksichtigung der Technologie der Teeraufarbeitung — bis 360°C bei Normaldruck ab und untersuchte nur die Destillate. Der Pyridinbasengehalt des Destillationsrückstandes (Pech) kann auf Grund der Endtemperatur der Destillation mit voller Gewißheit vernachlässigt werden. Die Teerdestillation führte ich mit einer Probe durch, die mit einer bekannten Menge Benzol verdünnt war. Das erhaltene benzolische Destillat unterzog ich nach der Entphenolisierung einer schwefelsauren Behandlung, wonach die schwefelsauren Extrakte vereint analysiert wurden.

Nach den Kontrollmessungen gehen die Pyridine bei dreimaliger Extraktion praktisch vollkommen in die schwefelsaure Phase über. Aus den so erhaltenen und vereinigten Extrakten bestimmte ich das Pyridin auf die oben beschriebene Weise.

Vor der Bestimmung wurden die ursprünglichen Rohstoffproben, die nur eine kleine Menge an Pyridinbasen enthielten, angereichert. Dies wurde in wäßrigem Medium durchgeführt, indem ich $\frac{2}{3}$ der auf einen überoptimal alkalischen pH eingestellten Lösung abdestillierte. Auf Grund der Kontrollmessungen war die Gesamtmenge der Pyridinbasen dann schon überdestilliert. Demgegenüber nahm die Menge der Probe auf $\frac{2}{3}$ des ursprünglichen Volu-

mens ab. Bei Proben, bei denen die Indikation der pH-Einstellung wegen der dunklen Farbe nicht möglich war, wurde diese Vordestillation ebenfalls angewandt.

Die Kontrollmessungen unter Zugabe von Pyridin in bekannter Menge zeigten — sowohl bei den Vorbereitungs- wie auch bei den analytischen Maßnahmen —, daß das Verfahren entsprechend genaue Ergebnisse liefert. Die erhaltenen Resultate geben — im Sinne des vorangehenden — die bestimmte Gruppe der organischen Stickstoffverbindungen mit basischen Eigenschaften in Pyridin-Äquivalenten an.

Zur *quantitativen Einzelbestimmung von Pyridin und γ -Picolin* wurde die IR-Absorptionsspektrographie angewandt. Auch hier diente die gemeinsame Bestimmung der Pyridinbasen als Grundlage, um die erhaltenen Ergebnisse vergleichen zu können. Zur Sicherung der Nachweisgenauigkeit des Pyridins und γ -Picolins wurde die Wirksamkeit der einzelnen Vorbereitungsmaßnahmen geprüft und es wurden durch Anwendung von Modellverbindungen die in den Spektrogrammen feststellbaren Verunreinigungen identifiziert.

Zur Vermeidung der sich bei den IR-Aufnahmen meldenden Störeffekte mußte die Vorbereitung der Proben zum Teil modifiziert werden. Das Ziel war, daß die nachzuweisenden Verbindungen in wasserfreiem Medium anwesend sein sollen, wobei aber die Vorbereitung der Proben möglichst die gleiche sein soll, wie bei der Bestimmung der gesamten Pyridinbasen.

Die im *wäßrigen Medium* vorliegenden Pyridinbasen wurden durch Extraktion mit Lösungsmitteln in ein wasserfreies Medium übergeführt. Die Extraktion hatte das Ziel, die nachzuweisende Pyridinbase im wasserfreien Medium in eine höhere Konzentration zu bringen, als im wäßrigen Medium. Auf Grund der Messungen erwies sich das Benzol als das geeignetste Lösungsmittel zur Extraktion. Einesteils ist Benzol mit Wasser nicht mischbar, anderenteils ist es nach dem ermittelten Verteilungsquotienten ein besseres Lösungsmittel für Pyridinbasen als Wasser. Außerdem stört das Benzol — nach der Entwässerung — die IR-Absorptionenaufnahmen aus dem Gesichtspunkt der Bewertung des Pyridins und seiner Homologen nicht.

Bei der quantitativen Extraktion des Pyridinbase-Gehaltes in wäßrigem Medium und seine Überführung in das Benzol war auch darauf zu achten, daß die Verunreinigungen in möglichst geringem Maße in die Proben gelangen sollen, die zur IR-Spektrographie vorbereitet wurden. Deshalb ging der Extraktion mit Benzol auch noch ein Reinigungs- und Anreicherungsprozeß voran. Bei sämtlichen Bestimmungen des Pyridinbase-Gehaltes wurde daher rund $\frac{2}{3}$ Teil der Menge der wäßrigen Probe — auf die beschriebene Weise — in alkalischem Medium abdestilliert. Laut den Kontrollmessungen enthielt das Destillat die gesamte Menge der ursprünglich vorhandenen niedrigen Pyridinbasen. Die Extraktion mit Benzol wurde mit der durch Destillation angereicherten und teilweise gereinigten wäßrigen Probe durchgeführt, mit

einer Benzolmenge, die der Hälfte der Gesamtmenge der Probe entsprach und mit dreimaligem Ausschütteln.

Die vereinigten benzolischen Extrakte wurden zwecks weiterer Anreicherung einer erneuten Destillation unterzogen. Hierbei konnten rund 80% der Extrakte abdestilliert werden, ohne daß ein Verlust an Pyridinbasen eingetreten wäre. Demnach enthielt der Destillationsrückstand die Gesamtmenge der zu bestimmenden Pyridinbase in Benzol. Die IR-absorptionsspektrographischen Messungen wurden mit dieser Probe durchgeführt.

Bei den *mit Wasser nicht mischbaren Proben* (z. B. Rohbenzol, Teer), versuchte ich die Trennung, Anreicherung und Vorbereitung der Pyridinbasen auf ähnliche Weise wie bei der Bestimmung der gesamten Pyridinbase. Die aus den angereicherten und gereinigten benzolischen Proben erhaltenen Absorptionsspektren eigneten sich jedoch nicht zur genauen Auswertung der Mengen an reinem Pyridin und γ -Picolin, weil die Begleitstoffe, hauptsächlich Chinolin, die Auswertung sehr störten. Auch der Phenolgehalt der Proben störte die Genauigkeit der Bestimmungen.

Zufolge der beschriebenen Umstände wurde zur Bestimmung des Pyridin- und γ -Picolingehaltes von Teer und Rohbenzol eine Methode angewandt, die von den wäßrigen Proben abweichend war.

Das Rohbenzol wurde zur Bindung der Verunreinigung mit Phenol über festem Natriumhydroxyd so abdestilliert, daß auf Grund des kontrollierten Siedepunktes die gesamte Menge des Pyridins und γ -Picolins überdestillieren mußte. Beim leichten Rohbenzol wurde — zur Vermeidung des wahrscheinlichen Pyridin- und γ -Picolinverlustes wegen des niedrigen Endsiedepunktes — Tetralin von zuverlässiger Reinheit und bekannter Menge zugegeben und die gewünschte Fraktion davon abdestilliert. Die abdestillierte Probe konnte zur Herstellung der IR-absorptionsspektrographischen Aufnahmen direkt verwendet werden.

Im Falle des Gesamtrohteers eignet sich die IR-Spektrographie wegen des Chinolingehaltes nicht zur Bestimmung des Pyridins und γ -Picolins, weil das Chinolin — zufolge seines basischen Charakters — unter allen Umständen mit dem Pyridin und den Pyridin homologen zusammen erscheint. Die Bestimmung wurde deshalb auf einem anderen Wege durchgeführt. Im wesentlichen wurde die im Rohteer befindliche Pyridin- bzw. γ -Picolinmenge auf präparativem Wege ermittelt. In der Kokerei des Donau-Eisenwerkes ist der Endsiedepunkt des bei der Teerdestillation gewonnenen leichten Teerödestillats 170°C , weshalb es die gesamte Menge des Pyridins (Siedepunkt 114°C) und γ -Picolins (Siedepunkt 145°C) fast quantitative enthält. Deshalb benützte ich als Ausgangsmaterial das aus dem Gesamtrohteer in der Teeranlage des Donau-Eisenwerkes hergestellte leichte Teerödestillat. Durch mehrmalige schwefelsaure Extraktion trennte ich den Pyridinbase-Gehalt des Teerdestillates ab und untersuchte des weiteren diesen Extrakt. Die Probe wurde mit

im Überschuß zugegebener 20%iger Kalilauge alkalisiert und die freien Pyridinbasen wurden abdestilliert. Aus dem wäßrigen Destillat erhielt ich die freien Pyridinbasen nach dreimaliger Extraktion mit Benzol. Der Großteil des Lösungsmittels wurde dann aus den Extrakten abdestilliert und der Destillationsrückstand — der nach den Kontrollmessungen die Gesamtmenge der extrahierten Pyridinbasen enthielt — in einer Kolonne fein fraktioniert. Bei der Feindestillation wurde zuerst das Benzol entfernt, dann die Destillationskurve der Pyridinbasen aufgenommen und die Menge des Pyridins bzw. γ -Picolins aus den Siedepunktsdaten berechnet.

Bestimmung durch IR-Absorptionsspektrographie

Von den benzolhaltigen Proben, die nach den vorangehend beschriebenen Vorbereitungsprozessen erhalten wurden, stellte ich — mit Ausnahme der Teerproben — im Apparat Zeiss UR 10 IR-Absorptionsspektrogramme her, um die Menge des Pyridins und γ -Picolins genau zu bestimmen.

Um die Störwirkung der bereits erwähnten Verunreinigungsstoffe auszuschalten, wurden außer den ursprünglich geplanten Aufnahmen auch die spektrographischen Vergleichskurven der eventuellen Verunreinigungen aufgenommen.

Im Interesse der quantitativen Auswertung nahm ich die IR-Absorptionsspektren vom reinen Pyridin, γ -Picolin, α -Picolin, β -Picolin und 2,6-Lutidin auf. Die Aufnahmen wurden im Bereich jener Wellenzahl hergestellt, in dem jene Absorptionsmaxima liegen, die auch für die quantitative Auswertung charakteristisch sind. Die Untersuchungen wurden in einer Küvette mit 0,02 mm Schichtdicke durchgeführt.

Zur quantitativen Auswertung wollte ich mit den Proben, die im Benzol eine genau bekannte Menge Pyridin bzw. γ -Picolin enthielten, eine Kalibrationskurve aufnehmen. Da die Verunreinigungen hauptsächlich das bei 485 cm^{-1} erscheinende Band des γ -Picolins sehr stören, konnte die quantitative Analyse nicht unter Anwendung der Kalibrationskurve durchgeführt werden. Doch wurden von den für die Kalibrationskurve zusammengestellten Proben IR-Aufnahmen gemacht, teils deshalb, weil sich die Störwirkung nur während der Untersuchungen meldete, andrerseits, um den Einfluß des Lösungsmittels kontrollieren zu können. Die IR-spektrographische Aufnahme der 1,12% Pyridin enthaltenden Benzol-Probe zeigte, daß die Bande des Pyridins — im Vergleich zum reinen Pyridin — etwas verschoben erscheint (bei 603 cm^{-1}). Die Ursache dieser Verschiebung ist in der Wirkung des Lösungsmittels zu suchen. Die gleiche Verschiebung kann auch bei den übrigen gelösten Stoffen gegenüber den Banden der reinen Verbindungen beobachtet werden.

Zur quantitativen Analyse wurde die bei 602 cm^{-1} erscheinende Bande des Pyridins und bei 485 cm^{-1} erscheinende Bande des γ -Picolins verwendet.

Zufolge der erwähnten Störwirkung wurde die Auswertung auf Grund folgender Überlegungen durchgeführt. Zu den unbekanntem Mengen von γ -Picolin und Pyridin enthaltenden Lösungen wurden bekannte Mengen zugegeben. Auf Grund des Lambert—Beerschen Gesetzes konnte eine Proportionalität zwischen der Extinktion der Verbindung von unbekannter Menge und der Extinktion der Probe, die neben der unbekanntem Menge der genau bekannten Zugabe an Pyridin bzw. γ -Picolin enthielt, bestimmt werden. Diese Proportionalität läßt sich mit dem folgenden Zusammenhang ausdrücken:

$$\frac{E_1}{E_2} = \frac{\varepsilon c_1 d}{\varepsilon(c_1 + c_2)d},$$

wo sich Index 1 auf die unbekanntem Menge, Index 2 auf die Zugabe bezieht ε und d sind im Zähler und Nenner identisch, fallen folglich aus der Gleichung aus und so ergibt sich

$$c_1 = \frac{E_1 c_2}{E_2 - E_1},$$

wobei E_1 und E_2 auf Grund der entsprechenden Banden aus dem Spektrum bestimmt wurden.

Nachdem die bekannte Menge γ -Picolin bzw. Pyridin zum Ausgangsgemisch zugegeben wird, kann man annehmen, daß der Materialverlust der zu bestimmenden Verbindungen in allen Fällen der gleiche sein wird. Die Richtigkeit dieser Annahme wurde kontrolliert und festgestellt, daß — falls die Vorbereitungsmaßnahmen mit der gleichen Methode durchgeführt werden — der sich einstellende Materialverlust gleich und berechenbar ist. Auf diese Weise fällt auch der Faktor, der den Verlust berücksichtigt, bei obiger Gleichung aus, und wenn dies auf den Fall angewandt wird, in dem c_2 die vor der Durchführung der Bestimmungsoperationen zugegebene Menge bedeutet, so gibt c_1 die ursprüngliche bestimmende Konzentration. Darüber hinaus ist es nicht notwendig, die Konzentrationen in mol/l zu berechnen, da doch nur von einer Proportionalität die Rede ist.

Mit dieser Methode bestimmte ich den Pyridin- bzw. γ -Picolingehalt des Gaswassers unter den Destillationsprodukten sowie der Rohbenzole. Die Bestimmung des Pyridin- und γ -Picolingehaltes der Teerprobe wurde mit der bei den Vorbereitungsmaßnahmen beschriebenen Methode durchgeführt.

Untersuchungsergebnisse über die Verteilung des gesamten Pyridinbase-Gehaltes bei der Hochtemperatur-Verkokung

In der Kokerei des Donau-Eisenwerkes entnahm ich Stoffproben in der technologischen Reihenfolge von den im nachstehenden Prozeßschema

(Abb. 1) bezeichneten 20 Stellen, im Durchschnitt von 10tägigen Perioden. Der Pyridinbase-Gehalt der Proben wurde — im Sinne der obigen Ausführungen — mit der acidimetrischen Methode bestimmt. Die erhaltenen Werte wurden auf Pyridin berechnet ausgedrückt. Aus den Durchschnittsergebnissen der in mehreren 10tägigen Perioden entnommenen Proben stellte ich eine Stoffbilanz zusammen, die sich auf das ganze Jahr bezog, und die ich wegen der besseren Übersichtlichkeit in mehreren Tabellen (Tabelle 1—6) zusammenfaßte.

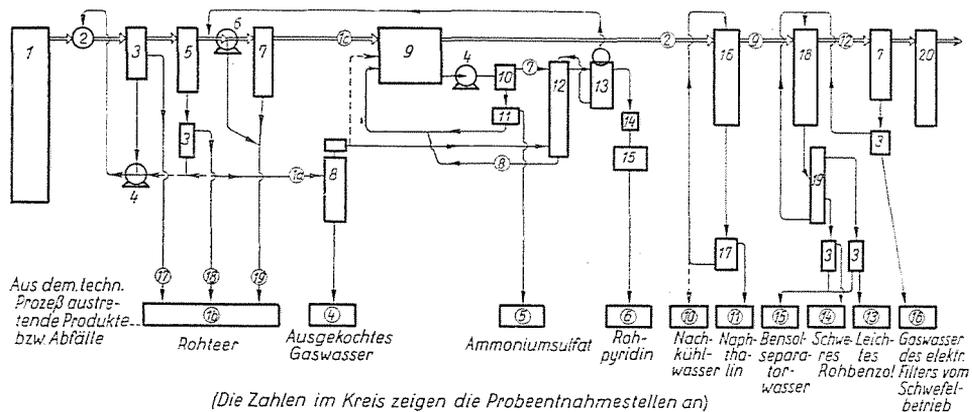


Abb. 1. Gasreinigung und Gewinnung der Nebenprodukte in der Kokerei des Donau Eisenwerkes

1. Destillationskammer — 2. Gassammelrohr — 3. Separator — 4. Pumpe — 5. Vorkühler — 6. Turbogebälse — 7. Elektrischer Filter — 8. Gaswasserauskocher — 9. Sättiger — 10. Absetzer — 11. Zentrifuge — 12. Pyridinneutralisator — 13. Separator und Kondensator — 14. Meßgefäß — 15. Behälter — 16. Nachkühler — 17. Absetzer — 18. Benzolwäsche — 19. Destillator — 20. Entschwefler

Die Menge der leichten Pyridinbasen, die in das Destillationsprodukt gelangt, ist in *Tabelle 1* in Pyridin-Äquivalenten ausgedrückt.

Den Gehalt des im Donau-Eisenwerk anfallenden gesamten Rohteeres an leichten Pyridinbasen kontrollierte ich durch die gesondert durchgeführte Analyse der an drei Stellen der Gasreinigung entnommenen Teermuster. Die Summe der Teilresultate zeigte innerhalb der Fehlergrenze der Bestimmungs-

Tabelle 1

Produkt	Jahresmenge	Gesamter Pyridin- basegehalt	Gesamte Pyridinbase	
			t/Jahr	%
Destillationsgas (vor dem Sättiger)	240 · 10 ⁶ Nm ³	0,24 g/Nm ³	57,6	27,6
Gaswasser	99 500 m ³	0,80 g/l	79,6	38,2
Gesamter Rohteer	28 000 t	2,54 g/kg	71,1	34,2
Insgesamt	—	—	208,3	100,0

methode eine entsprechende Übereinstimmung mit den Angaben, die mit dem aus dem gemeinsamen Behälter entnommenen Teermuster erhalten wurden. Die Resultate sind in *Tabelle 2* zusammengefaßt.

Tabelle 2

Produkt	Jahresmenge t/Jahr	Gesamter Pyridinbase- gehalt g/kg	Gesamte Pyridinbase	
			t/Jahr	%
Aus dem Gassammelrohr stammender Teer	12 150	2,99	36,3	17,5
Im Vorkühler abgeschiedener Teer	10 750	0,71	7,6	3,7
Beim Turbogebläse bzw. elektr. Filter abge- schiedener Teer	5 100	4,06	20,7	9,9
Insgesamt	28 000	2,54	71,1	34,2
Gesamter Rohteer	28 000	2,31	64,6	30,1
Abweichung	—	—	6,5	4,1

Nach dem technologischen Schema gelangt der Pyridinbase-Gehalt des Gaswassers ebenfalls in den Verarbeitungsprozeß des Destillationsgases. Das Gaswasser wird ausgekocht, die Ammoniak- und Pyridinbasen enthaltenden Gase werden hiernach entweder in die Anlage für Pyridinabtrennung oder in den Sättiger geleitet, je nach dem, ob das Pyridin isoliert wird oder nicht. Wenn die Pyridingewinnung kontinuierlich ist, wird die aus dem Sättiger gewonnene saure Pyridinsulfatlösung mit dem aus dem Gaswasser ausgekochten Ammoniak neutralisiert. Wenn zu diesem Zweck kein Ammoniak notwendig ist, werden die Dämpfe, die hauptsächlich Ammoniak, damit zusammen aber auch Pyridinbasen enthalten, aus dem Gaswasserauskocher in den Sättiger geleitet. Gemäß beiden Alternativen wird der Pyridinbase-Gehalt des Gaswassers im wesentlichen mit dem Pyridinbase-Gehalt des Gases vereint, da er entweder in den Sättiger gelangt, oder bei der Pyridingewinnung die Menge des Rohpyridins erhöht.

Der Pyridinbase-Gehalt des Destillationsgases — und laut vorangehen- dem fallweise des Gaswassers — wird im Sättiger gebunden, der mit schwefel- saurer Waschflüssigkeit arbeitet. Falls es keine gleichmäßig und mit gutem Wirkungsgrad arbeitende Pyridingewinnung gibt, dann wird die Mutterlauge des Sättigers auf Pyridin gesättigt, wodurch sich ihre Pyridinbindefähigkeit ermäßigt. Bei Anreicherung im Gasaufnehmer mit frischer Schwefelsäure werden die Pyridinbasen zwar aus dem Destillationsgas extrahiert, doch gelangen sie im Falle einer unrichtig durchgeführten Pyridingewinnung in das aus der Mutterlauge ausgeschiedene Ammoniumsulfatprodukt.

Die ungünstige Wirkung des nicht gleichmäßigen Betriebes auf die Gewinnung der Pyridinbasen wird durch die Untersuchungsergebnisse gut

veranschaulicht. Während der Untersuchungszeit stand nämlich der Pyridinbetrieb längere Zeit still (Oktober 1961). Die Analyse der damals genommenen Proben zeigt, daß in diesem Fall ein bedeutender Teil der wertvollen Pyridinbasen in das Ammoniumsulfat gelangte, während ein anderer Teil im Gas verblieb, der den Sättiger verließ. Da diese Untersuchungsperiode vom Gesichtspunkt der Pyridinbase-Gewinnung ein ungünstiges Bild zeigt, muß man die erhaltenen Angaben, unter Berücksichtigung der vorangehenden Ausführungen, in allen Fällen kritisch bewerten. Die Eintrittsseite der Materialbilanz bleibt auch bei einer anders gearteten Betriebsabwicklung im großen und ganzen konstant, jedoch kann ihre Ausbeute-Seite auf Grund der obigen Ausführungen ziemlich variierend sein.

Die Verteilung der Pyridinbasen während der Gaswasserverarbeitung bzw. ihren Materialumsatz im Sättiger enthält *Tabelle 3*.

Tabelle 3
Verteilung der Pyridinbasen im Laufe der Gaswasserverarbeitung

Produkt	Jahresmenge	Gesamter Pyridinbase-Gehalt g/l	Gesamte Pyridinbase	
			t/Jahr	%
Gaswasser	99 500 m ³	0,80	79,6	38,2
Ausgekochtes Gaswasser	99 500 m ³	0,11	10,9	5,2
Aus Gaswasser auskochbar	—	—	68,7	33,0

Materialumsatz der Pyridinbasen im Sättiger

Produkt	Jahresmenge	Gesamter Pyridinbase-Gehalt g/kg bzw. g/Nm ³	Gesamte Pyridinbase	
			t/Jahr	%
<i>Zufuhr:</i> insgesamt	—	—	126,3	60,6
aus Gaswasser	—	—	68,7	33,0
mit Gas	—	—	57,6	27,6
<i>Ausbeute:</i> insgesamt	—	—	122,0	58,5
im Gas	240 · 10 ⁶ Nm ³	0,10	24,0	11,5
gelangt ins Ammonsulfat ..	10 500 t	8,47	84,5	40,5
gewinnbar aus Rohpyridin	30 t	450,02	13,5	6,5
Abweichung	—	—	4,3	2,1

Die Abweichung zwischen der Menge des eingeführten und gewonnenen gesamten Rohpyridins ergibt sich aus dem Fehler der Bestimmung und aus der Verallgemeinerung auf die Jahresmengen, bleibt aber innerhalb der tolerierten Grenze (ca. 5% relativer Fehler).

Aus dem Schema des technologischen Prozesses ist ersichtlich, daß das Gas nach dem Sättiger in den Nachkühler gelangt. Ich untersuchte den Pyridinbase-Gehalt des nach dem Nachkühler erhaltenen Gases und stellte fest, daß sich im Nachkühler praktisch keine Pyridinbasen ausscheiden. Aus den Produkten des Nachkühlers entnahm ich ebenfalls Proben und analysierte sie. Die erhaltenen Angaben sind in *Tabelle 4* zusammengefaßt.

Tabelle 4

Produkt	Jahresmenge	Gesamter Pyridinbase-Gehalt g/kg bzw. g/Nm ³	Gesamte Pyridinbase	
			t/Jahr	%
Gas vor dem Nachkühler	240,10 ⁶ Nm ³	0,100	24,0	11,5
Gas nach dem Nachkühler	240,10 ⁶ Nm ³	0,097	23,3	11,2
Im Nachkühler bleibend	—	0,003	0,7	0,3
Davon:				
Abwasser des Nachkühlers	600 m ³	0,96	0,6	—
Vom Wasser abgenommenes Roh-naphthalin	140 t	0,07	0,1	—

Nach dem Nachkühler gelangt das Destillationsgas in die Benzolwäsche, wo sein Benzolgehalt durch das zirkulierende Waschöl gebunden wird. In der Benzolwäsche extrahiert das Waschöl einen bedeutenden Teil des noch verbliebenen Pyridinbase-Gehaltes des Gases und gelangt so in den Benzolgewinnungsbetrieb. Das sog. »leichte Rohbenzol« und das »schwere Rohbenzol« wird aus dem Waschöl durch Destillation gewonnen. Die Benzoldestillation geht durch Einblasen von Wasserdampf vor sich, die erhaltenen Produkte kondensieren deshalb zusammen mit dem Wasser. Das im Separator getrennte Separatorwasser enthält ebenfalls leichte Pyridinbasen. Die Produkte der Benzolwäsche enthalten verhältnismäßig bedeutende Mengen Pyridinbasen, was mit dem Prozeß der Pyridingewinnung in Zusammenhang steht. Wenn nämlich die Pyridingewinnung kontinuierlich ist und mit gutem Wirkungsgrad arbeitet, so ist der Pyridinbase-Gehalt des Gases, der den Sättiger verläßt, geringer, wodurch bereits weniger Pyridinbasen in die Benzolwäsche gelangen. Die aus dem Durchschnitt der während der Untersuchungszeit erhaltenen Angaben zusammengestellte Pyridinbasen-Materialbilanz des Benzolgewinnungssystems wurde in *Tabelle 5* zusammengefaßt.

Der Weg des Destillationsgases führt nach dem technologischen Prozeßschema nach der Benzolwäsche wieder in einen elektrischen Gasreiniger, dann folgt die Schwefelgewinnung. Da auf Grund der bisherigen Angaben der Pyridinbase-Gehalt des Gases nach der Benzolwäsche bereits gering ist, wurden nach dieser keine weiteren Untersuchungen mehr durchgeführt, auch schon

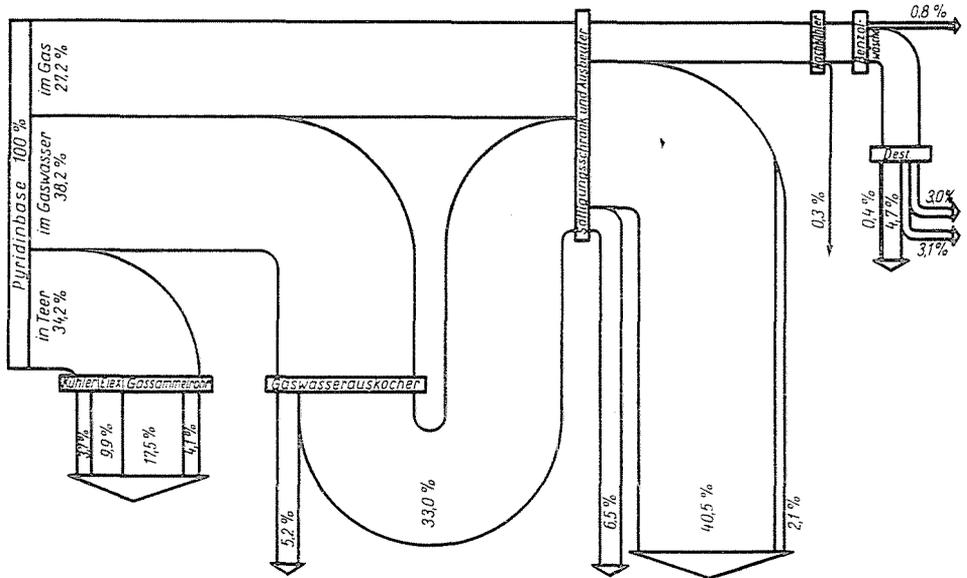


Abb. 2

Tabelle 5

Pyridinbase-Materialumsatz des Benzolgewinnungssystems

Produkt	Jahresmenge	Gesamter Pyridinbase-Gehalt g/kg bzw. g/Nm ³	Gesamte Pyridinbase	
			t/Jahr	%
Gas vor der Benzolwäsche	240,10 ⁶ Nm ³	0,097	23,3	11,2
Gas nach der Benzolwäsche	240,10 ⁶ Nm ³	0,007	1,7	0,8
In der Benzolwäsche bleibt	—	0,090	21,6	10,4
Davon:				
im leichten Rohbenzol	7 750 t	0,802	6,2	3,0
im schweren Rohbenzol	850 t	7,545	6,4	3,1
im Separatorwasser	36 500 m ³	0,270	9,8	4,7
Insgesamt	—	—	22,4	10,8
Abweichung	—	—	±0,8	±0,4

deshalb nicht, weil hier die Gewinnung des Pyridins nicht mehr möglich ist. Den Gehalt des Gases an Pyridinbasen, der die Benzolwäsche verläßt, soll man mit der richtigen Betriebsabwicklung auf ein Mindestmaß herabsetzen, da dies die einzige Möglichkeit zur Vermeidung von Pyridinverlusten an dieser Stelle ist.

Die prozentuelle Verteilung der Pyridinbasen unter den Produkten faßte ich in *Tabelle 6* zusammen, berechnet auf die Jahresmenge. Die Ergebnisse habe ich auch in einem Shankey-Diagramm dargestellt (*Abb. 2*).

Tabelle 6

Prozentuelle Verteilung der Pyridinbasen unter den Produkten

	%
Im Gas	27,6
Im Gaswasser	38,2 (davon auskochbar 33,0%)
Im Teer	34,2
Insgesamt	100,0
In den Sättiger treten ein	
Aus dem Gas	27,6
Aus dem Gaswasser	33,0
In das Ammonsulfat gelangen	40,5
Im Rohpyridin gewonnen	6,5
Vom Gas fortgeführt	11,5
Insgesamt	58,5
Abweichung	2,1
Zusammen	60,6
Verteilung der Pyridinbase, die mit dem Gas nach dem Sättiger weiterfließt	
Ins Abwasser des Nachkühlers gelangen	0,3
Nach dem Nachkühler im Gas	11,2
Zusammen	11,5
In die Benzolwäsche gelangen	10,4
Im Gas bleibt	0,8
Zusammen	11,2
Verteilung der Pyridinbasen im Benzolgewinnungssystem:	
Im leichten Rohbenzol	3,0
Im schweren Rohbenzol	3,1
Im Separatorwasser	4,7
Zusammen	10,8
Abweichung	-0,4
Zusammen	10,4

Reiner Pyridin- und gamma-Picolingehalt der Kokereiprodukte des Donau-Eisenwerkes

Die Bestimmung der einzelnen Verbindungen wurde auf die beschriebene Weise durchgeführt. Die erhaltenen Angaben sind in *Tabelle 7* zusammengefaßt:

Tabelle 7

Produkt	Jahresmenge	Pyridingehalt		gamma-Picolingehalt	
		g/kg bzw.	Gesamtmenge	g/kg	Gesamtmenge
		g/Nm ³	t/Jahr	g/Nm ³	t/Jahr
Aus Gaswasser auskochbar	99 500 m ³	0,23	22,9	0,04	4,0
Aus Gas im Sättiger	240 · 10 ⁶ , Nm ³	0,06	14,4	0,01	2,4
Rohteer	28 000 t	0,21**	5,9	.	.
Rohteer aus Óbuda*	18 000 t	0,21**	3,8	.	.
Leichtes Rohbenzol	7 750 t	0,18	1,4	0,09	0,7
Schweres Rohbenzol	850 t	0,69	0,6	1,53	1,3
Insgesamt	—	—	49,0	—	8,4

* Zusammen mit dem Teer des Donau-Eisenwerkes verarbeitet, deshalb in der Materialbilanz des Donau-Eisenwerkes angeführt.

** Aus dem Teer des Donau-Eisenwerkes und der Hauptstädtischen Gaswerke, aus den im Betrieb hergestellten Destillaten bestimmt.

Die Resultate zeigen, daß das Gaswasser eine verhältnismäßig bedeutende Menge Pyridin und γ -Picolin enthält. Das Pyridin und γ -Picolin des Gaswassers gelangt der Herstellungstechnologie zufolge entweder unmittelbar in den Sättiger oder meldet sich im Pyridingewinnungsbetrieb im Rohpyridin.

Den tatsächlichen Pyridin- und γ -Picolingehalt des im Betrieb gewonnenen Rohpyridins bzw. die genaue Zusammensetzung bestimmte ich aus mehreren Proben auf präparativem Wege durch Feinfraktionierung und Analyse der Destillate.

Die Destillationsangaben und die Brechungsindexe der Destillate veranschaulicht *Abb. 3*.

Als Ergebnis der Feinfraktionierung ist die Zusammensetzung des Rohpyridins auf wasserfreies Material berechnet die folgende:

Pyridin	35%
α -Picolin	11%
β -Picolinfraktion	9%
Collidine usw.	20%
über 200° siedender Anteil + Verlust	25%

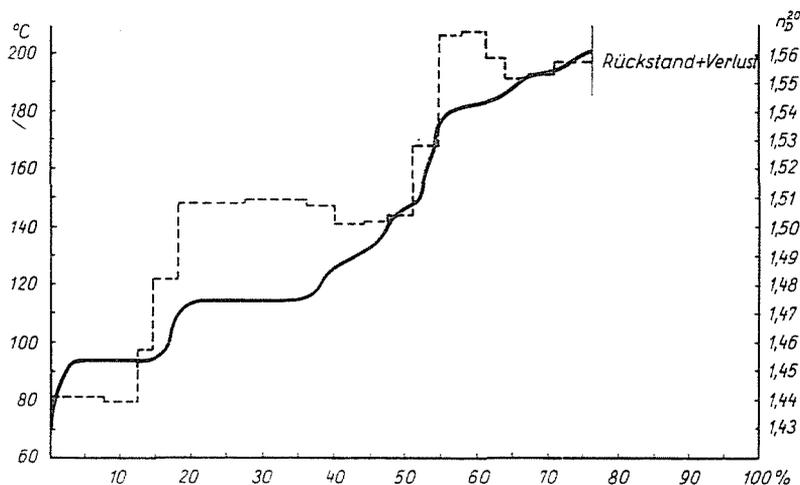


Abb. 3

In den Rohbenzolproben ist ein verhältnismäßig beträchtlicher Pyridin- und gamma-Picolingehalt nachweisbar. Auch der aus dem Leichtöl des gesamten Rohteers bestimmte und der auf die ganze Teermenge bezogene Pyridingehalt ist bedeutsam, weshalb es sich auch bei der Teerverarbeitung lohnen dürfte, die Pyridinbasen zu isolieren, da neben den erwarteten höheren Homologen auch die Menge an reinem Pyridin beachtlich ist.

Zusammenfassung

Verfasser führte zur quantitativen Bestimmung der organischen Stickstoffverbindungen mit basischem Charakter in Kokereiprodukten Untersuchungen durch. Zur Bestimmung der Pyridinbasen und zur quantitativen Bestimmung des Gehaltes an reinem Pyridin und an gamma-Picolin in Produkten der Verkokung verwendete er eine — mit Modellverbindungen kontrollierte — analytische bzw. Vorbereitungsmethode.

Die Verteilung der gesamten Pyridinbasen unter den Destillationsprodukten der Kokerei des Donau-Eisenwerkes wurde an allen bedeutenderen Stellen des Gasreinigungsprozesses mit größter Sorgfalt erfaßt und der Wirkungsgrad des Pyridingewinnungssystems unter den gegebenen Betriebsverhältnissen gemessen. Die Ergebnisse sind in einem Shankey-Diagramm dargestellt.

Im Laufe der Untersuchungen wurde der Gehalt der wichtigeren Produkte an reinem Pyridin und an gamma-Picolin mittels IR-Spektrographie festgestellt und die aus ihnen gewinnbaren Mengen ermittelt. Auch die Zusammensetzung des im Kokereibetrieb gewonnenen sog. Rohpyridins wurde durch Feinfraktionierung und Analyse der Destillate bestimmt.

Literatur

1. MALM, C. J.: Anal. Chem. **42**, 1547 (1950).
2. A. P. 2 505 461 (1950).
3. KEAR, R. W.: J. Appl. Chem. **4**, 647 (1954).
4. KUBICKA, R., DIERICH, A.: Phenole und Basen. Akademie-Verlag, Berlin p. 403. 1958.
5. LOWRY, H. H.: Chemistry of Coal Utilization. Wiley J. and Sons Inc., New York 1947.
6. SCHUSTER, F.: Gas und Wasserfach **13**, 549 (1930).
7. HARGER, J.: J. Soc. Chem. Ind. **33**, 389 (1914).

8. WELLINGTON, S. N., COOPER, W. R.: Low Temperature Carbonisation. Griffin Ch. and Co., London p. 127, 1924.
9. KLINGSBERG, E.: Pyridine and its derivatives. Interscience Publishers, Inc., New York p. 113, 1960.
10. MAPSTONE, G. E.: J. Proc. Roy. Soc. N. S. Wales **83**, 46, 114 (1949).
11. KLEMP, W., RÖBER, R.: Chem. Fabrik **13**, 65 (1940).
12. NETTLENBUSCH, L.: Brennstoff Chem. **30**, 185 (1949).
13. BYLICKI, A., ROSTAFINSKA, D., WNEK, M.: Przem. Chem. 11/34, No. 10, 565 (1955).
14. KAGASSOW, W. M., JURKINA, L. P.: Koks i Chimija Nr. **8**, 32 (1964).
15. MAPSTONE, G. E.: J. Proc. Roy. Soc. N. S. Wales **84**, 30 (1950).
16. MCKEE, R. M., PARKER, H. H.: Ind. Eng. Chem. **19**, 1343 (1927).
17. RICHTER, F. P., CAESAR, P. D.: Ind. Eng. Chem. **44**, 2601 (1952).
18. KÁROLYI, J., GÖRÖG, J.: Magyar Kémikusok Lapja **21**, 135 (1966).
19. Standard methods for testing tar and its products. London, 135, 1938.
20. MEREDITH, H. J.: Amer. Gas. Assoc. **23**, 656 (1941).
21. ROSINA, A., AMITJINA, M.: Koks i Chimija Nr. 50 (1960).

József SÜTŐ, Budapest XI., Budafoki út 8, Ungarn