

# Die Trennung der Olefin- und Paraffin-Kohlenwasserstoffgase mittels der Olefin-Kupferchlorid-Verbindungen

Von Prof. Dr.-Ing. E. FERBER und Dr.-Ing. L. ANDERS

Institut für chemische Technologie der Techn. Hochschule und Universität Breslau

Durch die Arbeiten von K. Peters u. W. Lohmar<sup>1)</sup>, ferner von E. Ferber u. H. Luther<sup>2)</sup> stehen heute zwei Methoden zur Verfügung, welche gestatten, auch kompliziert zusammengesetzte technische Gase mit einer für alle Fälle ausreichenden Genauigkeit (Grenze etwa  $\pm 0,2$  Vol.-%) zu analysieren. Beide Methoden eignen sich außerdem zur Herstellung von Reinstgasen. Auf Einzelheiten soll hier nicht weiter eingegangen werden, da beide Methoden (l. c.) hinreichend beschrieben sind. Der entscheidende Unterschied in den beiden Arbeitsvorschriften besteht darin, daß bei Peters u. Lohmar die kondensierbaren Gase an Aktivkohle adsorbiert und dann durch Desorption im Vakuum fraktioniert voneinander getrennt werden, während nach der Methode Ferber-Luther im strömenden System durch geeignete Adsorptionsmittel und bei passenden Temperaturen eine fraktionierte Adsorption durchgeführt wird. Beide Methoden erweisen sich nach meinen Erfahrungen als gleich leistungsfähig.

Leider komplizieren sich beide Methoden dann, wenn in den zu untersuchenden Gasen — was die Regel ist — neben den gesättigten Kohlenwasserstoffen auch ungesättigte enthalten sind. Auf die Schwierigkeiten in diesem Falle haben sowohl Peters u. Lohmar (l. c. S. 13) als auch andere Forscher wiederholt und eingehend hingewiesen und die Möglichkeiten erörtert, welche trotzdem die Analyse gestatten sollen. Durch diese besonderen Maßnahmen wird jedoch eine Reihe von Faktoren in den Analysengang hineingetragen, welche teils das Ergebnis unsicher machen, teils die Arbeitsweise wesentlich verwickelter gestalten. So bietet schon die Herausnahme der ungesättigten Kohlenwasserstoffe eine Quelle von Fehlermöglichkeiten, und durch die „Hydrierungsmethode“ werden andererseits die ungesättigten Kohlenwasserstoffe so verändert, daß ihre Reinstdarstellung und Isolierung unmöglich wird. Betreffs Einzelheiten wird auf die Arbeit von Peters u. Lohmar hingewiesen.

Es lag daher der Gedanke nahe, ein Verfahren zu entwickeln, welches mit völliger Genauigkeit die Trennung der gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffe voneinander gestattet und sich außerdem zwanglos ohne besonderen Apparatenaufwand in den bewährten Analysengang einordnen läßt. Die Anregung gaben die Arbeiten von H. Tropisch u. W. J. Mattox<sup>3)</sup>, von E. R. Gilliland, Seebold, Fritzhugh u. Morgan<sup>4)</sup> und die Ergebnisse von H. Luther<sup>5)</sup>.

Tropisch u. Mattox wie Gilliland u. Mitarb. haben Anreicherungen oberhalb 0° bzw. bei  $-55^\circ$  von Äthylen, bzw. Äthylen, Propylen und i-Butylen an Kupfer(I)-chlorid versucht und auch erzielt, dagegen haben sie die hier besonders interessierenden tieferen Temperaturen nicht in ihre Versuche mit einbezogen. Im übrigen kann auch hier nur auf die Originalliteratur verwiesen werden.

Die ersten quantitativen Umsetzungsversuche der Olefine mit Kupfer(I)-chlorid führten Ferber u. Luther<sup>6)</sup> aus. Die sich dabei ergebenden grundsätzlichen Schwierigkeiten waren auf das Fehlen der einschlägigen physikalisch-chemischen Daten zurückzuführen. Hieraus ergibt sich zwangsläufig die Gliederung der vorliegenden Arbeit.

## Die Feststellung der physikalisch-chemischen Daten

Die Trennung der paraffinischen von den olefinischen Kohlenwasserstoffgasen gründet sich darauf, daß letztere mit Kupfer(I)-chlorid definierte Komplexverbindungen genügend großer Stabilität bilden, so daß nach dem quantitativen Umsatz die nicht in Reaktion getretenen gesättigten Gase abgepumpt werden können. Nach deren völliger Entfernung werden dann durch Temperaturerhöhung die Anlagerungsverbindungen zerlegt und nunmehr auf Grund der sich einstellenden Zersetzungsgleichgewichte die abgespaltenen ungesättigten Kohlenwasserstoffe ihrerseits abgepumpt.

Um dieses Vorhaben durchführen zu können, ist vor allem die Kenntnis der Zersetzungsdrucke der hier in Betracht kommenden Verbindungen nötig.

In Abb. 1 sind die Zersetzungsdruckkurven folgender Verbindungen auf Grund unserer Messungen wiedergegeben:  $\text{CuCl} \cdot \text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{CuCl} \cdot \text{C}_3\text{H}_6$ ,  $\text{CuCl} \cdot \text{C}_4\text{H}_8$  und  $\text{CuCl} \cdot \text{i-C}_4\text{H}_8$ . Hieraus ist zu ersehen, daß die  $\text{CuCl} \cdot \text{C}_3\text{H}_6$ -Zersetzungscurve gegenüber der  $\text{CuCl} \cdot \text{C}_2\text{H}_4$ -Zersetzungscurve um etwa  $5^\circ$  nach höherer

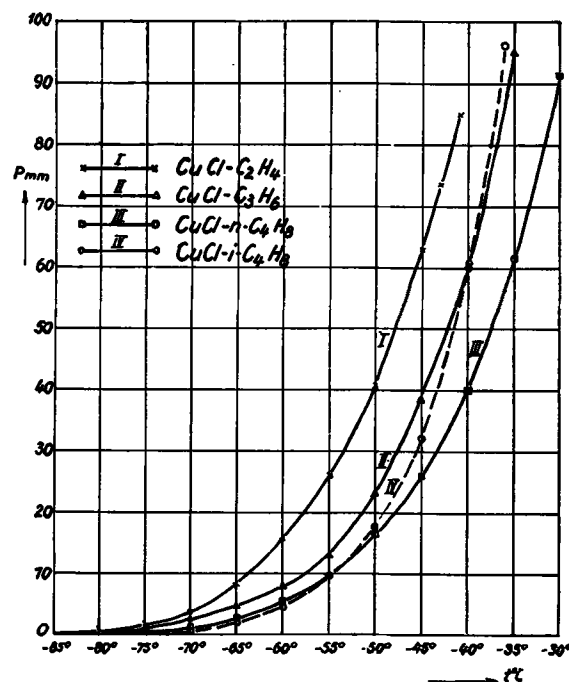


Abb. 1.

Temperatur und die  $\text{CuCl} \cdot \text{n-C}_4\text{H}_8$ -Zersetzungscurve um etwa  $10^\circ$  in derselben Richtung verschoben liegt. Der Zersetzungsbeginn der Verbindung  $\text{CuCl} \cdot \text{i-C}_4\text{H}_8$  liegt noch etwas höher als der der  $\text{CuCl} \cdot \text{n-C}_4\text{H}_8$ -Verbindung, aber die  $\text{CuCl} \cdot \text{i-C}_4\text{H}_8$ -Zersetzungscurve verläuft wesentlich steiler und überschneidet so die anderen. Der Zersetzungsbeginn aller Verbindungen liegt etwa zwischen  $-85^\circ$  und  $-75^\circ$ . Bei  $-92^\circ$  läßt sich selbst im Hochvakuum kein Gas mehr von diesen Verbindungen absaugen.

Einzelheiten, wie die Herstellung der Verbindungen für die Zersetzungsdruckmessungen, die Messung der Zersetzungsdrucke, der Einfluß der Doppelbindung, des Molekulargewichts und der Konstitution der Molekel usw., können einer Arbeit von L. Anders<sup>7)</sup> entnommen werden.

## Die günstigsten Reaktionsbedingungen zur Herstellung der Kupfer(I)-chlorid-Olefin-Verbindungen.

Um die paraffinischen von den olefinischen Kohlenwasserstoffgasen quantitativ trennen zu können, war die vollständige Umsetzung der ungesättigten mit dem Kupfer(I)-chlorid zur Olefin-Kupfer(I)-chlorid-Verbindung die erste Voraussetzung, die erfüllt werden mußte.

Wie aus Abb. 2 hervorgeht, in der die Dampfdruckkurven der Gase und die Zersetzungsdruckkurven der Kupfer(I)-chlorid-Olefin-Verbindungen wiedergegeben sind, überschneiden sich die beiden eben genannten Kurvenpaare. Der Schnittpunkt liegt um so höher, je größer die C-Zahl des Kohlenwasserstoffs ist. Unterhalb der Schnittpunkte ist der Zersetzungsdruck der Verbindung kleiner als der Dampfdruck der Olefine. Somit konnten Versuche, die Olefine quantitativ bei tiefer Temperatur an das Kupfer(I)-chlorid zu binden, als aussichtsreich betrachtet werden. Es liegt nun zunächst nahe anzunehmen, daß eine quantitative Umsetzung nur zu erreichen ist, wenn man die Reaktionstemperatur unterhalb des Zersetzungsbeginns wählt. Läßt man so z. B. Äthylen 3 h auf hoch aktives Kupfer(I)-chlorid, dessen Herstellung später noch näher beschrieben wird, bei  $-90^\circ$  einwirken, dann ist keine quantitative Umsetzung zu erzielen. Ein gleicher Versuch bei  $-120^\circ$  zeigte, daß hier die Reaktionsgeschwindigkeit

<sup>1)</sup> Beiheft Nr. 25 (1937) zur Zeitschrift des VDC; auszugsweise veröffentlicht diese Ztschr. 50, 40 (1937).

<sup>2)</sup> Ebenda 53, 31 (1940) und Dr.-Arbeit H. Luther, T. H. Breslau 1942.

<sup>3)</sup> J. Amer. chem. Soc. 57, 1102 (1935).

<sup>4)</sup> Ebenda 61, 1960 (1939).

<sup>5)</sup> E. Ferber u. H. Luther, nach bisher nicht veröffentlichten Versuchen.

<sup>7)</sup> Diplomarbeit, T. H. Breslau 1941.

nur noch sehr gering ist. Dies läßt sich sehr gut erkennen, wenn man den Gang des Gasdrucks je Zeiteinheit beobachtet. *Tropsch u. Mattox*<sup>9)</sup> haben andererseits beobachtet, daß die

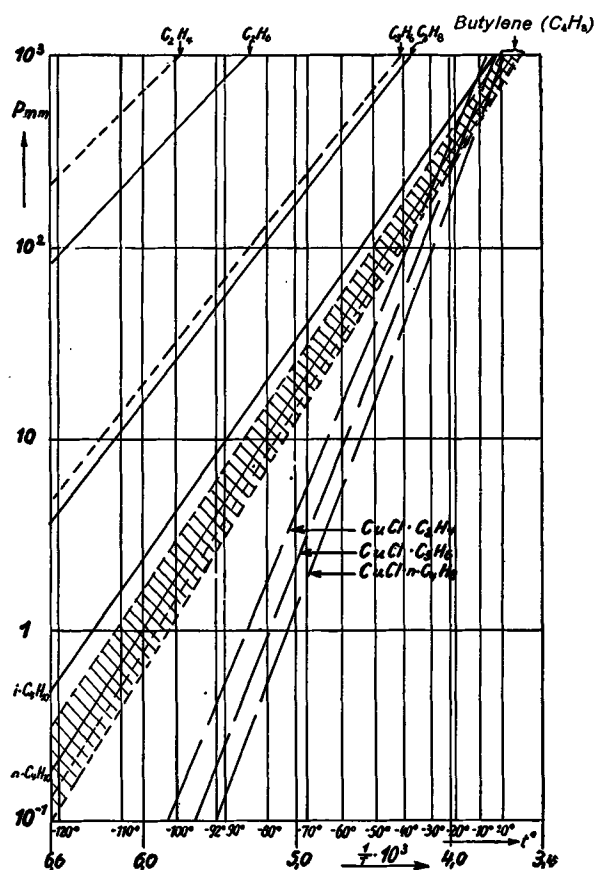


Abb. 2.

Reaktionsgeschwindigkeit bei 0° größer ist als bei +17°. So-mit ergab sich, daß das Maximum der Reaktionsgeschwindig-keit zwischen 0° und -90° liegen mußte. Aus weiteren Ver-suchen, die einer Arbeit von *L. Anders*<sup>7)</sup> entnommen werden können, ergab sich schließlich folgende

1. Arbeitsregel: Die Hauptmenge des Gases ist zwischen -40 und -70° anzulagern.

Wenn es so auch gelingt, schnell die Hauptmenge des Olefins zur Umsetzung zu bringen, so ist doch eine Temperatur-erniedrigung bis unterhalb des Zersetzungsbeginns der Ver-bindungen notwendig, um die noch in Gasform verbliebenen Olefin-Anteile zu binden. Die Versuche ergaben als

2. Arbeitsregel: Die Temperatur muß zur quanti-tativen Anlagerung der Olefine an das Kupfer(I)-chlorid bis zu -110° erniedrigt werden.

Weiterhin ist es nun auch nicht gleichgültig, wie schnell man die Temperatur erniedrigt, ganz besonders dann nicht, wenn auch die n- und i-Butylene zugegen sind. Wie aus Abb. 2 hervorgeht, liegen die Dampfdruckkurven dieser Gase und die Zersetzungsdruckkurven der entsprechenden Verbindungen sehr stark benachbart. Kühlt man also zu schnell ab, dann tritt neben der Reaktion auch Kondensation ein. Dies wirkt sich um so ungünstiger aus, je tiefer die Temperatur liegt, da mit sinkender Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit stark abnimmt. Es ergab sich somit als

3. Arbeitsregel: Die Reaktionstemperatur darf nur so langsam erniedrigt werden, daß sich jeweils der zu der Temperatur gehörige Zersetzungsdruck der Kupfer(I)-chlorid-Verbindungen einstellen kann.

Schließlich hängt die Reaktionsgeschwindigkeit auch sehr stark von dem Zustand des Kupfer(I)-chlorids ab. Bereits *Tropsch u. Mattox*<sup>9)</sup> haben festgestellt, daß einmal benutztes Kupfer(I)-chlorid eine größere „Aktivität“ als das ungebrauchte zeigt, d. h. es lagert unter gleichen Versuchsbedingungen das Äthylen 2,7mal so schnell an. Dieselbe Beobachtung wurde auch von *H. Luiher*<sup>8)</sup> und *L. Anders*<sup>6)</sup> gemacht, der weiterhin feststellte<sup>7)</sup>, daß nur an einem hochaktiven Kupfer(I)-chlorid ein quantitativer Umsatz der gasförmigen Olefine in brauch-baren Reaktionszeiten stattfindet. Es ergibt sich somit als

4. Arbeitsregel, daß das Kupfer(I)-chlorid hoch-aktiv sein muß.

Bei Einhaltung dieser 4 Bedingungen tritt eine quanti-tative Anlagerung der Olefine ein. Weitere Einzelheiten über die verschiedenen Versuche und andere Einflüsse, z. B. von Fremdgasen, können den Arbeiten von *Anders* entnommen werden. In Abb. 3 ist graphisch der Einfluß der Reaktions-

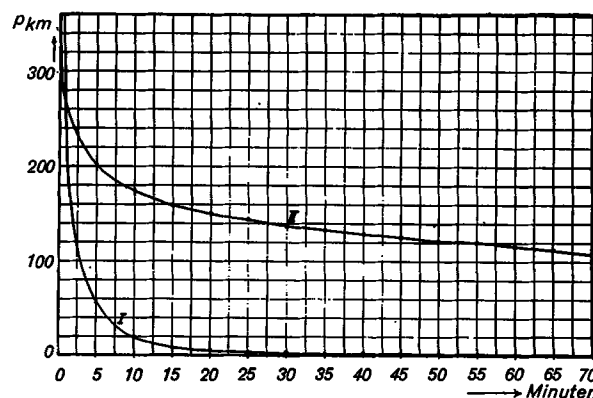


Abb. 3.

temperatur wiedergegeben, wobei Kurve I die Reaktions-geschwindigkeit unter den oben genannten Bedingungen wieder-gibt. Kurve II zeigt die außerordentlich geringe Reaktions-geschwindigkeit bei etwa -120°.

Nachdem einerseits die Olefin-Kupfer(I)-chlorid-Ver-bindungen bei -92° im Hochvakuum sich als beständig er-wiesen haben, man andererseits zur quantitativen Bindung bis zu -110° herabgehen muß, bleibt noch die Frage offen, ob man nach der Bildung der Verbindungen wieder bis zu -92° mit der Temperatur heraufgehen kann, ohne daß sich Teile der Verbindungen zersetzen. Versuche haben gezeigt, daß man nach vollständiger Umsetzung bei -110° wieder bis zu -92° die Temperatur erhöhen kann, ohne daß sich hierbei auch nur Spuren der Verbindungen zersetzen. Als höchste Abtrennungstemperatur für die Paraffine von den Olefin-Kupfer(I)-chlorid-Verbindungen bleibt somit die Tem-peratur von -92°.

#### Das Verhalten der Paraffine gegenüber Kupfer(I)-chlorid.

Mit der Aufstellung wohldefinierter Olefin-Kupfer(I)-chlorid-Verbindungen<sup>9)</sup> und der Bestimmung der ihnen zu-gehörigen Existenzbereiche war noch nicht der Beweis er-bracht, daß bei Anwesenheit von Paraffinen diese auch quanti-tativ von den Olefinen abzutrennen sind. Wie aus den obigen Erläuterungen hervorgeht, liegt die zur Trennung in Frage kommende Temperatur bei -92°. Unterhalb dieser Tem-peratur sind die Olefin-Verbindungen ohne weiteres beständig, oberhalb unterliegen sie aber bereits der Zersetzung. Es blieb mithin zu untersuchen, ob sich die gasförmigen Paraffine noch unterhalb -92° ohne weiteres absaugen lassen oder ob sie etwa am Kupfer(I)-chlorid rein physikalisch teilweise ad-sorbiert bleiben. Zur Prüfung dieser Frage wurden Versuche mit n-Butan durchgeführt. Bei diesem besonders leicht kon-densierbaren Gas mußte das Auftreten irgendwelcher Schwierig-keiten am ehesten zu beobachten sein. Die Untersuchung ergab, daß nach 1½stündigem Abpumpen bei -92° von 10 g Kupfer(I)-chlorid noch 1,5 cm<sup>3</sup> Butan adsorptiv festgehalten werden. Andererseits besitzen die Olefin-Kupfer(I)-chlorid-Verbindungen nach der gleichen Arbeit von *Anders*<sup>7)</sup> bei den gleichen Bedingungen gegenüber n-Butan keine bindende Kraft.

Daraus ergibt sich, daß die zur Trennung der Olefine von den Paraffinen anzuwendende Menge Kupfer(I)-chlorid auf ein Mindestmaß reduziert werden muß. Da im allg. zur quan-titativen Analyse eines Gasgemisches höchstens 100 cm<sup>3</sup> Gas angewandt werden, sind selbst unter der Annahme, daß das zu analysierende Gas ausschließlich aus Olefinen besteht, schon 0,5 g Kupfer(I)-chlorid zur quantitativen Anlagerung völlig ausreichend. Aus Sicherheitsgründen wurde jedoch mit 1 g Kupfer(I)-chlorid gearbeitet. Wenn nun von 10 g Kupfer(I)-chlorid 1,5 cm<sup>3</sup> Butan unter den oben genannten Absaug-bedingungen durch Adsorption zurückgehalten werden, dann beträgt der entsprechende Anteil für 1 g Kupfer(I)-chlorid nur noch 0,15 cm<sup>3</sup>, d. h., daß im ungünstigsten Fall, also bei Anwendung reinen Butans, ein Adsorptionsfehler eintritt, der

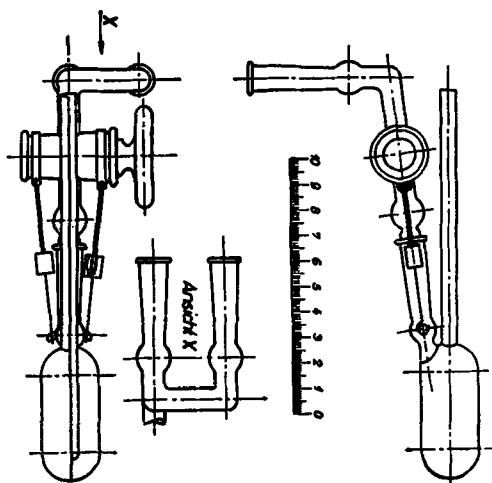
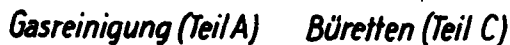
<sup>7)</sup> Diss. T. H. Breslau 1943.

<sup>8)</sup> Diese Ztschr. 53, 210 [1940].

<sup>9)</sup> S. u. a. auch Chem. Ztrbl. 1940, I, 523 u. Chem. Ztrbl. 1943, I, 1120.

Damit ist eine quantitative Trennung der olefinischen von den paraffinischen Kohlenwasserstoffgasen insofern möglich, als man zuerst die ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit Kupfer(I)-chlorid umsetzt, danach die gesättigten von den Kupfer(I)-chlorid-Verbindungen absaugt und schließlich die Verbindungen durch Temperaturerhöhung zersetzt und dann auch die Olefine wieder in Gasform zurückerhält. Dieses Verfahren läßt sich weiterhin in Verbindung mit dem Trennverfahren mittels Desorption von *Peters u. Lohmar*<sup>1)</sup> zu einem ganz genauen Analysenverfahren für Paraffin- und Olefin-Kohlenwasserstoffgase gestalten. Bei der Heranziehung des Verfahrens von *Ferber u. Luther*<sup>2)</sup> ist auch eine Trennung von Wasserstoff und Methan in einem Arbeitsgang möglich. Hilfsmittel und Versuchsbedingungen werden in der Folge genau wiedergegeben.

Zu den Untersuchungen wurde die in Abb.4 schematisch wiedergegebene Versuchseinrichtung verwendet.



Technical drawing of a U-bend in a pipe. The left view shows the side profile of the U-bend with a vertical scale from 0 to 10. The right view shows the end view of the U-bend, labeled "Ansicht X um 90° gedreht". The U-bend is labeled "Falle D<sub>2</sub>".

Technical drawing of a U-tube manometer. The left part shows a side view of the U-tube with a vertical scale next to it. The right part shows a cross-section labeled "Ansicht X" with a horizontal scale below it. The text "Falle D<sub>3</sub>" is written below the cross-section.

**Abb. 7.**

Teil B dient der Aufbewahrung der hergestellten Reingase. Der an den Gefäßen unten angebrachte Zapfen ermöglicht, das Gas durch Kühlung mit flüssiger Luft in das betreffende Gefäß vollständig einzusaugen. Bm und Bv sind Manometer bzw. Vakuummeter.

Teil D dient der eigentlichen analytischen Trennung oder der Untersuchung einzelner Gase. Die Falle  $D_1$  (Abb. 5) ist mit 1 g Kupfer(I)-chlorid gefüllt und wird zur Trennung der Paraffine von den Olefinen benutzt. In der Falle  $D_2$  (Abb. 6) werden die von den Olefin-Kupfer(I)-chlorid-Verbindungen abgesaugten Paraffine bzw. die desorbierten Olefine eingefroren. Mit Hilfe der Falle  $D_3$  (Abb. 7) wird die Trennung der Paraffine bzw. der Olefine an Aktivkohle nach der Methode von *Peters u. Lohmar*<sup>1)</sup> in binäre Gemische ermöglicht. Zur Trennung von Wasserstoff und Methan nach *Ferber u. Luther*<sup>2)</sup> wird das nicht kondensierte Gas von der Falle  $D_3$  über die Brücke  $D_5$  nach der Aktivkohlefalle  $D_4$  ( $F_{IV}$  nach *Ferber u. Luther*) geführt.

Teil E enthält die dreistufige Quecksilber-Diffusionspumpe  $E_2$ , den McLeod  $E_5$ , der zum Pumpen der Gase nach der Burette  $E_3$  benötigt wird. Außerdem ist eine einstufige Quecksilber-Dampf-

Abb. 4. Schema der Apparatur.

strahlpumpe  $E_9$  in diesem Teil vorhanden. Mit Hilfe des Ansatzstutzens  $E_4$  wird das Absaugen der mit flüssiger Luft vollständig kondensierbaren Gase wesentlich vereinfacht, indem man das Gas von Teil D über die Hauptleitung H und die Pumpe  $E_2$  zuerst vollständig in den Stutzen  $E_4$  einfriert, von wo es dann nach dem Auftauen in wenigen Arbeitsgängen mit dem McLeod  $E_3$  in die Bürette  $E_8$  gepumpt wird. Diese Arbeitsweise ermöglicht, die Zahl der Arbeitsgänge des McLeod wesentlich zu verringern. Die Anwendung der kleinen Pumpe  $E_9$  erlaubt nicht nur ein schnelleres Arbeiten, indem man sie als Vorvakuum zur großen Pumpe benutzt, sondern man kann sie auch direkt über die Leitung N mit den Teilen A und B verbinden. Schließlich ermöglicht die Pumpe  $E_9$  ein schnelleres Evakuieren aller zwischen der Pumpe  $E_2$  und dem McLeod  $E_3$  liegenden Teile, die zur Analyse absolut gasfrei sein müssen. McLeod  $E_3$  und Bürette  $E_8$  werden mit Hilfe der Diffusionspumpe am schnellsten über den Karlsruher-Hahn  $E_K$  leergepumpt. Die Ansätze  $E_3$  und  $E_{10}$  führen zum Vorvakuum für die Quecksilber-Pumpen, welches mittels Wasserstrahlpumpen hergestellt wird. Über  $E_4$  und  $E_7$  kann man den McLeod wahlweise mit dem Vorvakuum bzw. der Außenluft verbinden. In den beiden Ausfrieraschen  $E_{1a}$  und  $E_{1b}$  können durch Einkühlen mit flüssiger Luft die von den Hochvakuumumpen herrührenden Quecksilber-Dämpfe zurückgehalten werden.

Wird die Apparatur nur zur analytischen Untersuchung von Gasen gebraucht, dann sind die Teile A und B nicht nötig. Weiterhin können von Teil C zwei Büretten, der Quecksilber-Fänger C<sub>4</sub> und der Anschluß über H zu  $E_{1b}$  in Wegfall kommen. Es ergibt sich somit eine Versuchseinrichtung, die nur noch halb so groß ist und dem Teil rechts von der gestrichelten Linie entspricht (Abb. 4).

### Herstellung und Anwendung des hochaktiven Kupfer(I)chlorids.

#### I. Das Kupfer(I)-chlorid.

Kupfer(I)chlorid zur Analyse wird in konz. Salzsäure gelöst und dann durch Erhitzen unter Zusatz von Kupfer-Spänen bis zur Farblosigkeit der Lösung reduziert. Diese gießt man in eine überschüssige Menge Wasser, filtriert nach kurzem Stehen das abgeschiedene Kupfer(I)-chlorid ab und wäscht es mit wenig Wasser. Nach dem Auspressen der noch anhaftenden Feuchtigkeit wird der Niederschlag in einen Stickstoff enthaltenden Vakuumexsiccator eingebracht und nach dem Evakuieren mehrere Tage getrocknet. Es ist hierbei äußerst schnell, u. U. in Stickstoff-Atmosphäre, zu arbeiten, da die Oxidation des feuchten Kupfer(I)-chlorids bzw. der Lösung an der Luft, die sich durch eine Braunfärbung zu erkennen gibt, sehr schnell vor sich geht. Das Wasser muß vorher ausgekocht oder durch Einleiten von Stickstoff weitestgehend von der gelösten Luft befreit werden.

Das nach obiger Vorschrift hergestellte Kupfer(I)-chlorid wird zerkleinert und die 1–2 mm große Körnung für die Versuche verwendet. Davon werden 1 bzw. 10 g in die Falle D<sub>1</sub> bzw. A<sub>4</sub> eingefüllt und diese durch einen Glaswollepfropfen lose verschlossen. Im Anschluß daran setzt man sie sofort an die Apparatur an und evakuiert.

#### II. Das Aktivieren.

Wie schon erwähnt, hängt die Reaktionsgeschwindigkeit der Umsetzung des Kupfer(I)-chlorids mit dem Olefin zu Olefin-Kupfer(I)-chlorid sehr stark von der Aktivität des Kupfer(I)-chlorids ab. Das schnellste und intensivste Aktivierungsverfahren ist folgendes:

Die Kupfer(I)-chlorid-Falle D<sub>1</sub>, in der sich 1 g Kupfer(I)-chlorid befindet, wird mit  $\frac{1}{2}$  l reinem Propylen gefüllt, indem man das Gas durch Kühlen der Falle mit flüssiger Luft ansaugt. Dann schließt man die Falle ab und bringt sie in ein Kältebad von  $-30^\circ$ . Es macht sich bald eine starke positive Wärmetönung bemerkbar. Man muß dafür sorgen, daß die Temperatur des Kältebades nicht über  $-30^\circ$  ansteigt. Nach 24 h wird die Falle zuerst auf  $-80^\circ$  abgekühlt. Sofern eine Bestimmung der Menge des umgesetzten Propylens nicht erforderlich ist, kann gleich mit dem Absaugen des Gases und dem Ausheizen der Falle mittels eines Bades von  $+50$  bis  $+60^\circ$  begonnen werden. Im anderen Falle bringt man die Kupfer(I)-chlorid-Falle in ein Kältebad von  $-92^\circ$  und wartet die Temperatureinstellung ab. Dann saugt man das nicht zur Umsetzung gelangte Propylen ab und verbindet danach die Kupfer(I)-chlorid-Falle mit der Pumpe  $E_2$  und dem McLeod  $E_3$ , beginnt mit dem Ausheizen der Falle und mißt das nun erhaltene Gas in der Bürette  $E_8$  ab.

So wurden z. B. bei dem letztgenannten Verfahren von 1 g Kupfer(I)-chlorid 221 cm<sup>3</sup> Propylen angelagert. Da 1 g Kupfer(I)-chlorid theoretisch 222 cm<sup>3</sup> Propylen zu binden vermag, kamen also 99,5% des Kupfer(I)-chlorids zur Umsetzung.

Es sei hier nochmals besonders darauf hingewiesen, daß eine quantitative Anlagerung sehr stark von der Aktivität des Kupfer(I)-chlorids abhängig ist und daß gewisse Fremdgase, wie auch Sauerstoff, die Aktivität schädlich beeinflussen. Es ist daher ratsam, bei öfterem Gebrauch der Falle das Kupfer(I)-chlorid in der Zwischenzeit stets unter der Einwirkung von Propylen stehen zu lassen. Bei Beachtung dieser Regel konnte ein Nachlassen in der Wirkung

bisher in keinem Fall beobachtet werden. Es zeigte sich sogar, daß mit öfterem Gebrauch des Kupfer(I)-chlorids seine Reaktionsfähigkeit immer größer wurde. Bei Nichtbeachtung der genannten Vorschrift verliert andererseits die Substanz binnen 24 h ihre Aktivität fast vollständig.

Gleichzeitig soll hier darauf hingewiesen werden, daß es sich bei der Reaktion zwischen Olefin und Kupfer(I)-chlorid um eine 1-molare Umsetzung handeln muß, denn es wurden niemals Ergebnisse erhalten, in denen das Umsetzungsverhältnis größer als 1 war. In den günstigsten Fällen betrug der Additionswert des Kupfer(I)-chlorids fast 100%. Damit können die bereits aufgestellten Formeln<sup>9)</sup>  $\text{CuCl} \cdot \text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{CuCl} \cdot \text{C}_3\text{H}_6$  und  $\text{CuCl} \cdot \text{C}_4\text{H}_8$  als zu Recht bestehend angesehen werden.

### III. Die Anwendung des Kupfer(I)-chlorids.

Für die analytischen Trennungen in der Kupfer(I)-chlorid-Falle D<sub>1</sub> wird 1 g des oben beschriebenen Kupfer(I)-chlorids verwendet.

Zur Herstellung von Reinstgasen in der Falle A<sub>4</sub> benötigt man ~ 10 g desselben Kupfer(I)-chlorids. Für Äthylen und Propylen ist eine vorherige Aktivierung nicht nötig, sondern man benutzt die Gase gleichzeitig zum Aktivieren. Um eine gute Ausbeute zu erreichen, muß man das Gas nur entsprechend länger einwirken lassen. Für Butylen ist auf jeden Fall eine vorherige Aktivierung nötig. Das gleiche gilt, wenn man von den Paraffinen die letzten Olefin-Reste beseitigen will. Bei Anwendung von 10 g Kupfer(I)-chlorid können mehr als 2 l Gas in einem Ansatz zur Reinigung gebracht werden.

Besondere Bedeutung besitzt das Kupfer(I)-chlorid bei der Herstellung von reinsten Gasen insofern, als es schnell und sehr sauber die Abtrennung der entsprechenden Olefine von den Paraffinen und umgekehrt ermöglicht. Nähere Einzelheiten können der Arbeit von Anders<sup>7)</sup> entnommen werden.

#### Die Durchführung einer analytischen Trennung.

Um die Trennung der paraffinischen von den olefinischen Kohlenwasserstoffgasen durchführen zu können, muß vorher das Kupfer(I)-chlorid der Falle D<sub>1</sub> aktiviert werden. Diese Aktivierung bricht man zweckmäßig erst kurze Zeit vor dem Trennversuch ab. Ist die Falle D<sub>1</sub> vollständig evakuiert, dann mißt man zuerst die zu untersuchende Gasmenge in Teil C ab und bringt danach das Gas in Falle D<sub>1</sub>, die in flüssiger Luft steht. Nachdem innerhalb 15 min in der Kupfer(I)-chlorid-Falle alle kondensierbaren Gasteile verflüssigt worden sind, schließt man den Hahn an der Falle D<sub>1</sub> und bringt diese in ein Kältebad von etwa  $-40^\circ$ . Da Wasserstoff und Methan bei  $-180^\circ$  gar nicht bzw. nur unvollständig kondensiert werden, verbleibt ein Teil dieser Gase in den Zuführungsleitungen. Nach  $\frac{1}{2}$  h erniedrigt man die Temperatur des Kältebades fortlaufend um  $2^\circ$  in je 5 min, bis  $-115^\circ$  erreicht sind. Dazu ist eine Zeit von etwa 3 h erforderlich. Danach läßt man die Temperatur wieder langsam ansteigen. Sobald  $-95^\circ$  erreicht sind öffnet man langsam Falle D<sub>1</sub> und stellt gleichzeitig die Verbindung zur Falle D<sub>2</sub> her, welche vorher ebenfalls mit flüssiger Luft eingekühlt wurde. Zur Trennung von Methan und Wasserstoff wird über die Brücke D<sub>B</sub> die Verbindung zur Falle D<sub>4</sub> hergestellt, die mit Aktiv-Kohle gefüllt ist und in einem Kältebad von  $-170^\circ$  steht<sup>8)</sup>. In dieser Gasfalle wird nun das Methan quantitativ zurückgehalten, während über D<sub>4</sub> der gesamte Wasserstoff abgesaugt und zur Bestimmung gebracht werden kann. Anschließend wird der Hahn in der Brücke D<sub>B</sub> abgeschlossen und nach dem Auftauen der Falle D<sub>4</sub> bei Zimmertemperatur das Methan abgezogen und bestimmt.

Die in der Kupfer(I)-chlorid-Falle D<sub>1</sub> nicht angelagerten Paraffine sind in D<sub>2</sub> eingekühlt. Während dieses Vorganges kann die Temperatur des Kältebades von Falle D<sub>1</sub> bis  $-92^\circ$  ansteigen, darf diese Temperatur jedoch nicht überschreiten. Sobald sich aus der Falle D<sub>1</sub> nichts mehr abziehen läßt, ist die Trennung vollzogen. In der Falle D<sub>1</sub> befinden sich jetzt nur die Kupfer(I)-chlorid-Verbindungen der Olefine, Äthylen, Propylen und Butylen, in der Falle D<sub>2</sub> die Paraffine Äthan, Propan und Butan. Zur weiteren Aufspaltung dieser Gasgruppen wird auf das Verfahren von Peters u. Lohmar<sup>4)</sup> zurückgegriffen, die das Gemisch von Aktiv-Kohle desorbieren und eine Reihe kleiner Fraktionen erhalten, von denen immer einzeln die C-Zahl bestimmt werden mußte. Auch hier ließ sich eine Vereinfachung erzielen, derart, daß die Desorption so geleitet wurde, daß man von jeder Gruppe nur 2 binäre Gemische erhielt. Diese bestanden aus: Äthan + Propan und Propan + Butan bzw. Äthylen + Propylen und Propylen + Butylen. Damit wird ein beträchtlicher Zeitgewinn erzielt. Von jeder so erhaltenen Fraktion muß die C-Zahl bestimmt werden, um daraus die Größe der Einzelkomponenten errechnen zu können. Schließlich wird an Stelle des von Peters u. Lohmar<sup>4)</sup> benutzten Desorptionsgefäßes ein U-Rohr verwendet, das nach Angaben von R. Edse u. P. Hartek<sup>6)</sup> einen größeren Trenneffekt besitzt.

Die Paraffine bringt man zuerst aus D<sub>2</sub> in die mit flüssiger Luft vorgekühlte Aktivkohlen-Falle D<sub>3</sub>. Danach kommt letztere

in ein Kältebad von  $-30^{\circ}$ . Nach der Temperatureinstellung saugt man 1 h mittels der Pumpe  $E_3$  nach dem mit flüssiger Luft gekühlten Zapfen  $E_4$  ab. Hierbei wird die Hauptmenge des Äthans aus der Falle  $D_3$  entfernt. Um dieses Gas aber restlos zu erfassen, zieht man nochmals bei  $-40^{\circ}$  30 min unter den gleichen Bedingungen ab, nachdem auch hier vorher Temperatureinstellung abgewartet wurde. Die so in Zapfen  $E_4$  gesammelte Fraktion I wird über den McLeod  $E_5$  zur Bürette  $E_6$  gebracht und dort abgemessen. Sie enthält alles Äthan und einen Teil des Propan. Inzwischen beginnt man mit dem Ausheizen (bis  $200^{\circ}$ ) der Fraktion II aus der Falle  $D_3$ , die schließlich auch in die Bürette  $E_6$  zur Messung gebracht wird. Hierdurch werden die restlichen Anteile Propan und das gesamte Butan erfaßt. Die Olefine werden sodann bei  $+50$  bis  $+60^{\circ}$  aus der Falle  $D_1$  ausgeheizt und zunächst in der Falle  $D_2$  wieder mittels flüssiger Luft kondensiert. Dann trennt man sie genau so wie die Gase der Gruppe II und bei denselben Temperaturen über die Falle  $D_3$ . Man erhält also auch hier in der ersten Fraktion ein Gemisch von Äthylen und Propylen und dann in der zweiten Fraktion Propylen und Butylen. Die Bestimmung der Größe der Einzelkomponenten in den Fraktionen erfolgt durch die Feststellung der C-Zahl.

### Die Ergebnisse der Trennversuche.

In Tab. 1—4 ist eine Reihe von Trennversuchen zusammengestellt, die einen Einblick in die Genauigkeit der Trennung von Olefin-Paraffin-Gemischen in ungesättigte und gesättigte Kohlenwasserstoffgase ermöglichen.

Tabelle 1.

Gemisch	Werte in $\text{cm}^3$	
	gefunden	gegeben
Gruppe I: $\text{CH}_4$	9,6	9,4
Gruppe II: $\text{C}_2\text{H}_6$	35,5	8,4
$\text{C}_3\text{H}_8$		9,3
$\text{C}_4\text{H}_{10}$		17,7
Gruppe III: $\text{C}_2\text{H}_4$	40,0	8,6
$\text{C}_3\text{H}_6$		14,7
$\text{C}_4\text{H}_8$		18,7
Summe:	85,1	84,8

Hieraus ist zu ersehen, daß die Methode völlig einwandfrei arbeitet. Selbst die ungünstigsten Zusammensetzungen (z. B. Tab. 3) führen bei sauberem Arbeiten zu guten Ergebnissen.

Tabelle 2.

Gemisch	Werte in $\text{cm}^3$	
	gefunden	gegeben
Gruppe I: $\text{CH}_4$	5,1	5,0
Gruppe II: $\text{C}_2\text{H}_6$	14,2	4,7
$\text{C}_3\text{H}_8$		4,8
$\text{C}_4\text{H}_{10}$		4,5
Gruppe III: $\text{C}_2\text{H}_4$	57,8	9,6
$\text{C}_3\text{H}_6$		17,3
$\text{C}_4\text{H}_8$		31,2
Summe:	77,1	77,1

Tabelle 3.

Gemisch	Werte in $\text{cm}^3$	
	gefunden	gegeben
Gruppe II: $\text{C}_2\text{H}_6$	69,3	69,5
Gruppe III: $\text{C}_2\text{H}_4$	2,2	2,0
Summe:	71,5	71,5

Tabelle 4.

Gemisch	Werte in $\text{cm}^3$	
	gefunden	gegeben
Gruppe I: $\text{CH}_4$	3,5	3,4
Gruppe II: $\text{C}_2\text{H}_6$	33,3	2,3
$\text{C}_3\text{H}_8$		9,0
$\text{C}_4\text{H}_{10}$		22,0
Gruppe III: $\text{C}_2\text{H}_4$	40,5	15,1
$\text{C}_3\text{H}_6$		27,4
$\text{C}_4\text{H}_8$		6,9
Summe:	86,3	80,1

In Tab. 5 ist das Ergebnis einer vollständigen Analyse wiedergegeben. Besonders zu beachten ist, daß dem Bearbeiter die Zusammensetzungen der Gemische vollkommen unbekannt und somit alle individuellen Beeinflussungen ausgeschaltet waren. Die allgemeine Anwendbarkeit der Methode dürfte damit bewiesen sein.

Tabelle 5.

	Gruppe I $\text{H}_2, \text{CH}_4$	Gruppe II $\text{C}_2\text{H}_6, \text{C}_3\text{H}_8, \text{C}_4\text{H}_{10}$			Summe der Pa- raffine	Gruppe III $\text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_3\text{H}_6, \text{C}_4\text{H}_8$			Summe der Olefine
1. Fraktion . . .	2,9	9,0				16,8			
2. Fraktion . . .			9,9	30,1			5,1	15,2	
Gefunden . . .	2,9	9,0	9,9	30,1	51,9	16,8	5,1	15,2	37,1
Gegeben . . .	2,7	9,1	9,9	30,3	52,0	16,6	5,1	15,5	37,2

In technischen Gasen kommt u. U. eine Reihe von Gasen vor, welche die Analyse nach der beschriebenen Methode empfindlich stören, da sie entweder das Kupfer(I)-chlorid vergiften oder sich in die einzelnen Gasfraktionen einschleichen. Insbes. hat man vor Beginn einer Analyse auf das Vorhandensein von Schwefelwasserstoff, Acetylen (Kohlenoxyd) und Kohlensäure zu prüfen und sie nach bekannten Methoden, zweckmäßig im *Orsat*-Apparat, zu entfernen. Das Restgas wird dann der Analyse unterworfen.

### Die Anlagerung der Olefine an das Kupfer(I)-chlorid im strömenden System.

Die erfolgreichen Versuche einer Trennung der gasförmigen Paraffine von den Olefinen nach der oben geschilderten Methode gaben die Anregung zur Durchführung entsprechender Versuche im strömenden System. Hier sollte lediglich festgestellt werden, inwieweit überhaupt eine quantitative Anlagerung der Olefine an das Kupfer(I)-chlorid zu beobachten ist. Die folgenden Ausführungen sind daher nur als Anregung in dem genannten Sinne aufzufassen.

Die zu erzielende Wirkung hängt bei dieser Art des Verfahrens zunächst einmal von den gleichen Bedingungen ab, wie sie für das stationäre System gelten. Ein neuer Faktor von entscheidender Bedeutung ist jedoch die Verweilzeit. Wenn die Strömungsgeschwindigkeit sehr niedrig gehalten wird, so müssen die am Kupfer(I)-chlorid angelagerten Olefinmengen sich denen im stationären System angleichen. Diese Möglichkeit besteht z. B. bei Verwendung von Staukapillaren oder einer so dichten Packung des verwendeten Kupfer(I)-chlorids, daß hierdurch schon ein genügend hoher Staudruck erzielt wird.

Bei den durchgeführten Versuchen wurde von derartigen Maßnahmen abgesehen. Es wurde lediglich versucht, die in einem Kreislauf an das Kupfer(I)-chlorid angelagerte Menge größenordnungsmäßig zu erfassen. Weiterhin verfuhr man so, daß zunächst bei etwas höherer Temperatur die Hauptmenge des durchgesetzten Gases zur Anlagerung gebracht und erst gegen Ende des Versuchs die theoretisch erforderliche Temperatur von  $-92^{\circ}$  eingehalten wurde. Wie der Arbeit von Anders<sup>7)</sup> zu entnehmen ist, haben auch die Versuche, die gasförmigen Olefine im strömenden System an das Kupfer(I)-chlorid anzulagern, zu brauchbaren Ergebnissen geführt. Es ist jedoch noch notwendig, die Versuchsbedingungen dahingehend zu erweitern, daß durch Einhaltung bestimmter Strömungsgeschwindigkeiten, Verwendung geeigneter Kältebäder usw. ein größerer Wirkungsgrad erzielt wird.

Diese noch zu behebenden Schwierigkeiten sind jedoch bei Verwendung des Verfahrens im großtechnischen Maßstab schon heute nicht mehr als Problem anzusprechen. Schon allein hinsichtlich der Regulierung der Strömungsgeschwindigkeiten ergeben sich für die Technik viel günstigere Faktoren als im Laborversuch. Während hier unter Verwendung von Kältebädern die Durchsatzgeschwindigkeit nur behelfsmäßig einreguliert wird, kann dort der Prozeß mit Hilfe bekannter Vorrichtungen einwandfrei geleitet werden.

### Zusammenfassung.

Es wurde ein Verfahren entwickelt, welches eine einwandfreie Trennung der gasförmigen Paraffine von den Olefinen über die Olefin-Kupfer(I)-chlorid-Verbindungen gestattet.

Durch Kombination dieses Verfahrens mit der Kondensationsanalyse ist eine genaue Methode zur Totalanalyse gasförmiger Kohlenwasserstoffe ausgearbeitet worden. Die Genauigkeit beträgt  $\pm 0,2\%$ .

Unter Anwendung von Kupfer(I)-chlorid wird die Herstellung gasförmiger Paraffine und Olefine von höchstem Reinheitsgrad ermöglicht.

Versuche im strömenden System haben gezeigt, daß die Anwendung des Verfahrens zur Trennung von Paraffinen und Olefinen auch in technischem Ausmaß durchaus möglich erscheint.

Eingeg. 17. April 1944. [A. 12.]