

Die analytische Trennung von Äthan, Äthylen und Acetylen durch fraktionierte Bromierung an Aktivkohle.

Von
H. Wirth.

Aus dem Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 5. Mai 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juni 1953.)

Es wird eine Methode zur analytischen Trennung von Äthan, Äthylen und Acetylen beschrieben, die darauf beruht, daß die drei Gase mit elementarem Brom bei verschiedenen Temperaturen genügend rasch reagieren. Dadurch, daß man die Reaktion an der Oberfläche eines Adsorptionsmittels vor sich gehen läßt, kann man die Trennung in einer Vakuumapparatur im Anschluß an die Desorptionsgasanalyse durchführen. Brom und die Reaktionsprodukte bleiben adsorbiert.

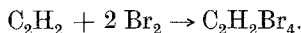
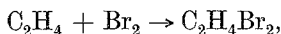
Zur analytischen Trennung von Kohlenwasserstoffen ist wohl die fraktionierte Desorption die geeignetste Methode. Wie an anderer Stelle¹ gezeigt wird, gelingt es auf diese Weise nicht nur, die Kohlenwasserstoffe verschiedener Kohlenstoffatomzahl zu trennen, sondern auch gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe gleicher Kohlenstoffatomzahl. Es dürfte aber trotzdem einfacher sein, gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe in einer Fraktion aufzufangen und nachher die Bestimmung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe gesondert durchzuführen. Da eine Bestimmung des in der Vakuumapparatur befindlichen Gases nach den Methoden der technischen Gasanalyse mittels nasser Absorptionsmittel zu umständlich wäre, verwendet *Peters*² die Methode der Hydrierung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe.

Es sei nun eine neue einfache Methode beschrieben, die es gestattet, im Gegensatz zur Hydrierungsmethode auch Äthylen und Acetylen

¹ H. Wirth, Mh. Chem. 84, 741 (1953).

² K. Peters und W. Lohmar, Beitr. z. Z. Ver. dtsh. Chemiker Nr. 25.

nebeneinander zu bestimmen. Sie beruht auf der Reaktion der ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit Brom nach den Gleichungen:



Da aber Bromdampf in der Vakuumapparatur Hahnfett und Quecksilber sofort angreifen würde, wird das Brom an Aktivkohle adsorbiert in die Apparatur eingebracht. Die Bromierung geht somit an der Oberfläche

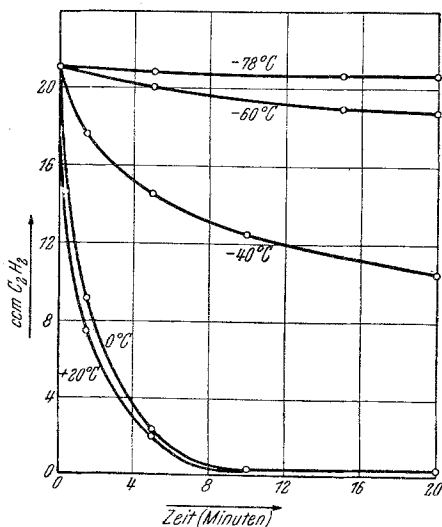


Abb. 1. Absorption von Acetylen an Bromkohle.

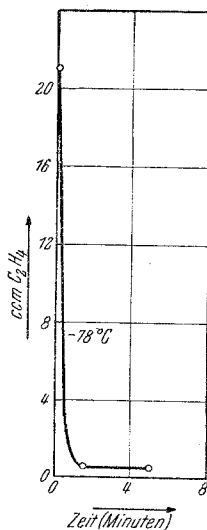


Abb. 2. Absorption von Äthylen an Bromkohle.

des Adsorptionsmittels vor sich. Die Bromierungsprodukte $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ und $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_4$ bleiben an der Aktivkohle adsorbiert. Da das Acetylen schwerer mit Brom reagiert als das Äthylen, kann man durch geeignete Temperatureinstellung bewirken, daß zuerst das Äthylen und dann das Acetylen absorbiert wird. Es hat sich gezeigt, daß bei einer Temperatur unter -78°C das Acetylen nicht angegriffen wird, während Äthylen rasch und quantitativ absorbiert wird. Die Abb. 1 und 2 zeigen die Volumsabnahme in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur bei Acetylen und Äthylen. Das Gas wurde jeweils nach 1,5, 5, 10, 15 und 20 Min. abgepumpt und in der Bürette abgemessen.

Wie man aus den Abbildungen ersieht, beträgt die Volumsabnahme des Acetylens bei -78°C erst nach 20 Min. 1,5%, während Äthylen bei dieser Temperatur nach 1,5 Min. quantitativ absorbiert ist. (Der kleine Rest in Abb. 1 und 2 rührt von einer Verunreinigung durch Inert-

gas her.) Das Acetylen ist bei 0° C nach 10 Min. vollständig absorbiert. Das Äthan wird bis zu einer Temperatur von + 20° C unter den genannten Bedingungen nicht von Brom angegriffen.

Die verwendete Vakuumapparatur ist an anderer Stelle¹ beschrieben. Die Bromkohle wird in ein kurzes U-Rohr gebracht, welches an ein Schliffpaar der Apparatur angesetzt werden kann. Hierauf bringt man die Bromkohle auf entsprechende Temperatur und pumpt mittels der Diffusionspumpe das Gas im Umlauf über die Bromkohle. Die geeignetste Temperatur für die Absorption von Äthylen und Acetylen neben Äthan ist 0° C.

Zur Trennung Äthylen-Acetylen bringt man die Bromkohle nicht in ein U-Rohr, sondern in ein kleines Kölbchen, das man an die Vakuumapparatur anschließt, und in dem die Bromkohle eine flache Schicht bildet. Dies soll ein leichtes und quantitatives Abpumpen des bei — 78° schon stark adsorbierten Gases ermöglichen. Dann kondensiert man das zu untersuchende Gas mittels flüssiger Luft in dem Kölbchen, um alles Gas mit der Bromkohle in Berührung zu bringen, steigert dann die Temperatur auf — 78° und pumpt ab. Die Bromierung muß natürlich in allen Fällen bis zur Volumskonstanz erfolgen.

Die Herstellung der Bromkohle erfolgt in der Weise, daß man gut entgaste Aktivkohle in einem Glasrohr mit Brom befeuchtet und dann einige Minuten unter leichtem Erwärmen mit dem Bunsenbrenner einen trockenen Luftstrom durchleitet, damit der Bromüberschuß entfernt wird. Nachdem man die Bromkohle in das U-Rohr gebracht hat, überschichtet man auf beiden Seiten mit einer kleinen Menge unbeladener Aktivkohle, wodurch das Eindringen von Bromdämpfen in die Apparatur sicher vermieden wird. Die so hergestellte Bromkohle enthält etwa 0,4 g Brom je 1 g Aktivkohle. Aus dieser Angabe und aus der Reaktionsgleichung kann man die für eine Bestimmung notwendige Menge Bromkohle abschätzen. Man soll nie einen zu großen Überschuß und für jede Bestimmung frische Bromkohle verwenden.

Herrn Prof. Dr. A. Klemenc danke ich für sein großes Interesse und für die Unterstützung, die er dieser Arbeit zukommen ließ.