

11. Bestimmung von Schwefelwasserstoff im Koksgas.

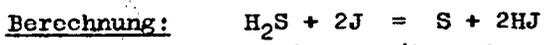
1) Mit Cadmiumacetat.

Literatur: Bunte, Gaskursus 1929, S. 183.-
H.A. Pieters, Z. f. anal. Chemie 80, 1.
(1930); C. 1930, I, 3131.

Man leitet das Gas durch ein mit Cadmiumacetatlösung (40 g Cadmiumacetat, 900 ccm Wasser, 100 ccm Eisessig) beschicktes Zehnkugellohr in langsamem Strom hindurch und mißt die Gasmenge in einer nachgeschalteten Gasuhr. Eine Sicherheitswaschflasche mit Cadmiumacetatlösung zwischen Zehnkugellohr und Gasuhr zu schalten erübrigt sich, wenn man das Gas mit einer Strömungsgeschwindigkeit von etwa 10-15 Liter pro Stunde durch das Zehnkugellohr leitet. Die Menge des durchzuschickenden Gases richtet sich nach der Menge des entstehenden Niederschlages von Cadmiumsulfid.

Darauf wird der Inhalt des Zehnkugellohres quantitativ in einen 500 ccm fassenden Erlenmeyerkolben gespült und solange mit n/10 Jodlösung versetzt, bis die Flüssigkeit kräftig braun gefärbt erscheint. Nach wiederholtem Umschütteln wird mit 10-15 ccm konz. Salzsäure versetzt und der Überschuss des Jods mit n/10 Thiosulfatlösung unter Zusatz von einigen Tropfen Stärkelösung zurücktitriert.

Die Methode beruht auf der Zersetzung des gebildeten Cadmiumsulfids durch Salzsäure und Oxydation des freigewordenen Schwefelwasserstoffs zu Schwefel, der nach beendigter Reaktion in fein verteilter Form in der Flüssigkeit suspendiert ist.



Demnach entspricht 1 ccm n/10 Jodlösung = 0,001704 g H₂S

$$H_2S = \frac{\text{verbr. ccm n/10 Jod} \cdot 0,001704 \cdot 1000}{\text{angew. Ltr. Gas}} \text{ g/m}^3$$

Beispiel: Angewandt: 4,0 Liter Koksgas vor der Reinigung (Rohgas).

Zugefügte n/10 Jodlösung = 25,50 ccm

Zurücktitriert n/10 Thiosulfat = 11,50 ccm

Verbraucht n/10 Jodlösg. = 14,00 ccm

$$H_2S = \frac{14,00 \cdot 0,001704 \cdot 1000}{4} = 5,96 \text{ g/m}^3$$

$$\underline{\underline{H_2S = 5,96 \text{ g/m}^3}}$$

- 2 -

Will man den Gehalt an Schwefelwasserstoff nicht in g/m^3 , sondern in Vol.% angeben, so muß man wie bei allen Verfahren, bei denen die Gase aus den Gewichten auf Raummengen umgerechnet werden, auf gleiche Druck- und Temperaturverhältnisse reduzieren, in diesem Falle auf das trockene Gasvolumen bei 0° und 760 mm.

$$v_0 = v \cdot \frac{273 \cdot (p-z)}{760 \cdot (273+t)}$$

v_0 = Gasvolumen normal (trocken, 0° , 760 mm).

v = Gasvolumen feucht bei t° und p mm

p = Barometerstand

z = Wasserdampf-tension (mm Hg) bei t°

t = Temperatur des Gasvolumens in $^\circ\text{C}$
(mittels Thermometer in der Gasuhr gemessen).

Litergewicht von Schwefelwasserstoff (0° , 760 mm) = 1,5393.

$$\begin{aligned} 1 \text{ ccm n/10 Jodlösung} &= 0,001704 \text{ g H}_2\text{S} \\ &= 1,107 \text{ cm H}_2\text{S} (0^\circ, 760 \text{ mm}). \end{aligned}$$

$$\text{H}_2\text{S} = \frac{\text{verbr. ccm n/10 Jodlsg.} \cdot 1,107 \cdot 100}{v_0 + (\text{verbr. ccm n/10 Jodlsg.} \cdot 1,107)} \quad \text{Vol.}\%$$

Beispiel: 4000 ccm Koksgas angewandt; verbrauchte ccm n/10 Jodlösung = 14,00 (s. oben)

$$p = 775,6 \text{ mm}$$

$$z = 17,0 \text{ mm}$$

$$t = 19,5^\circ \text{ C}$$

$$v_0 = 4000 \cdot \frac{273 \cdot (775,6 - 17,0)}{760 \cdot (273 + 19,5)} = 3726 \text{ ccm}$$

$$\text{Gasvolumen(normal)} = 3726 \text{ ccm}$$

$$\text{H}_2\text{S} = \frac{14,00 \cdot 1,107 \cdot 100}{3726 + (14,00 \cdot 1,107)} = 0,414$$

$$\text{H}_2\text{S} = 0,41 \text{ Vol.}\%$$

Bei dieser Berechnung ist zu beachten, daß das analysierte Gasvolumen gleich ist dem in der Uhr gemessenen Gas und dem als Cadmiumsulfid gefällten Schwefelwasserstoff. Da das Volumen des Schwefelwasserstoffs gegenüber dem Restgasvolumen sehr klein ist, so kann es vernachlässigt werden. Man hat dann die Gleichung:

$$\text{H}_2\text{S} = \frac{\text{verbr. ccm n/10 Jodlsg.} \cdot 1,107 \cdot 100}{v_0} \quad \text{Vol.}\%$$

2) Mit Zinkacetat.

Als Absorptionsflüssigkeit für Schwefelwasserstoff verwendet man eine Auflösung von 40 g Zinkacetat in 900 ccm Wasser unter Zusatz von soviel Ammoniak, daß sich das zunächst ausfallende Zinkhydroxyd wieder klar löst.

Man verfährt wie bei der Cadmiumacetatmethode angegeben, muß jedoch die schwach ammoniakalische Aufschlammung von Zinksulfid vor dem Zusatz von Jodlösung mit Eisessig schwach ansäuern, da man wegen der Einwirkung von Jod auf Ammoniak nicht in ammoniakalischer Lösung titrieren kann. Die Berechnung ist die gleiche wie oben.

Vergleichsbestimmungen nach beiden Methoden ergaben gute Übereinstimmung in den erhaltenen Werten, z.B.

Rohgas	Mit Cadmiumacetat		Mit Zinkacetat	
	H ₂ S g/m ³	Vol. %	H ₂ S g/m ³	Vol. %
Probe 1	6,35	0,41	6,40	0,42
" 2	6,41	0,42	6,38	0,41

Für die Zinkacetatmethode spricht nur der billige Preis des Zinkacetats. Man hat andererseits aber dabei den Nachteil, daß sich bei geringem Schwefelwasserstoffgehalt des Gases (z.B. zwischen den Reigerkästen) die Menge des entstehenden Niederschlages von Zinksulfid infolge seiner weissen Farbe und amorphen Natur weniger genau erkennen lässt als bei dem durch seine gelbe Farbe gekennzeichneten Cadmiumsulfid.

3 Mit Jodlösung (nach Bunte-Czakó).

Literatur: H. Bunte, Journ.f.Gasbel. 31, 899 (1888);
 Kast und Behrend, Journ.f.Gasbel. 32, 159 (1889);
 E. Czakó, J.f.Gasbel. 62, 483 (1919). C 1920, II, 572
 Bunte, Gaskursus (1929) Seite 184.
 K. Keller, Lab.-buch f.d.Kokerei- und Teerproduk-
 tenind. d.Steinkohle (1923) S. 51.
 Lunge-Berl, III, S. 87 (7. Aufl.)

Handelt es sich um Schwefelwasserstoff-reichere Gase (mehr als 1 Vol. %), so bedient man sich vorteilhaft der nachstehenden Methode, bei der der Schwefelwasserstoff in der Bunte-Bürette durch Jodlösung absorbiert wird. Man hat dabei allerdings den Nachteil, daß es sich infolge des kleinen Gas-

volumens der Burette nur um Stichproben handeln kann. Der Nachteil wird aber zum Teil dadurch ausgeglichen, daß die Bestimmung schnell auszuführen ist und daß sich der Gehalt an Schwefelwasserstoff (Vol. %), sofern man gasnormale Lösungen verwendet, direkt aus dem Verbrauch an Jodlösung ablesen lässt.

Herstellung der Lösungen:

- 1) 1/10 gasnormale Thiosulfatlösung.
- 2) 1/10 gasnormale Jodlösung.

Gasnormale Lösungen sind solche Lösungen, deren Volumen⁺ einem Gasvolumen äquivalent ist. Danach entspricht z.B.

1 ccm 1/10 gasnormale Jodlösung = 0,1 ccm H₂S.

Man bezieht das Volumen jedoch zweckmäßig nicht auf Normalvolumen (0°, 760 mm, trocken), sondern auf das "technische Gasvolumen" (15°, 760 mm, feucht), weil dieses den natürlichen Verhältnissen näher kommt. Unter Berücksichtigung des Litergewichts des Schwefelwasserstoffs von 1,5393 (0°, 760 mm) erhält man folgende Beziehungen:

$$\begin{aligned}
 126,93 \text{ g Jod} &= 248,19 \text{ g Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \\
 &= 17,04 \text{ g H}_2\text{S} \\
 &= 11070 \text{ ccm H}_2\text{S} (0^\circ, 760 \text{ mm}). \\
 &= 11878 \text{ ccm H}_2\text{S} (15^\circ, 760 \text{ mm, feucht})^+)
 \end{aligned}$$

+) Umgerechnet nach der Formel:

$$v_{15^\circ} = v_0 \cdot \frac{(273 + 15) \cdot 760}{273 \cdot (760 - 12,8)} = 11878, \text{ wobei } 12,8 \text{ die Wasserdampftension bei } 15^\circ\text{C in mm Hg}$$

bedeutet.

$$\begin{aligned}
 \text{Demnach ist: } 0,1 \text{ ccm H}_2\text{S} (15^\circ, 760 \text{ mm}) &= 0,0010686 \text{ g Jod} \\
 &= 0,0020894 \text{ g Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}
 \end{aligned}$$

Man löst 2,0894 g Na₂S₂O₃ · 5H₂O in einem Liter Wasser. Dann ist 1 ccm dieser Lösung = 0,1 ccm H₂S (15°, 760 mm, feucht).

Desgleichen löst man 10,686 g reinstes Jod in einer Auflösung von 15 g Jodkalium in 25 ccm dest. Wasser und füllt im Meßkolben auf 2000 ccm auf. Jeweils 200 ccm dieser 1/2 gasnormalen Vorratslösung werden im Meßkolben mit dest. Wasser auf 1 Liter verdünnt, wodurch die 1/10 gasnormale Lösung erhalten wird. Aufbewahrung der Jodlösung in braunen Glasflaschen. Der Titer der Jodlösung ist vor jedem Gebrauch infolge der Veränderlichkeit der Lösung neu festzustellen.

Ebenso ist von Zeit zu Zeit der Titer der Thiosulfatlösung gegen Kaliumpermanganat oder Kaliumbichromat zu prüfen.

Die Bunte-Bürette hat zwei Teilungen (in 1/10 ccm), die gegeneinander um 90° versetzt sind, um die freie Durchsicht bei der Ablesung nicht zu stören. Die eine Teilung (von unten nach oben) dient zur Feststellung der angewandten Flüssigkeitsmenge, die andere Teilung (von oben nach unten) zur Ablesung des Gasvolumens.

Die Bürette wird bis zum oberen Hahnkörper mit der Jodlösung gefüllt und mit der Gasentnahmestelle verbunden. Bei der Entnahme von Rohgasproben, die Teerdämpfe enthalten können, ist in die Verbindungsleitung eine mit Glaswolle gefüllte Glasröhre einzuschalten, um Teerdämpfe zurückzuhalten und die Beschmutzung der Bürettenwandungen zu vermeiden. Nach dem Ausspülen der Verbindungsleitung werden durch Öffnen des unteren und entsprechende Stellung des oberen Hahnes gegen 100 ccm der Gasprobe in die Bürette übergeführt. Nach erfolgter Probenahme werden die Hähne in umgekehrter Reihenfolge geschlossen (erst der obere, dann der untere Hahn), damit in der Bürette Unterdruck herrscht. Die bei der Probenahme am unteren Hahn ausfließende Jodlösung wird in einem Glaskolben aufgefangen. Da sie sonst ungebraucht ist, kann die so aufgesammelte Jodlösung gelegentlich wieder verwendet werden, ~~wobei natürlich die Neubestimmung ihres Faktors unerlässlich ist.~~

Kurzes, kräftiges Schütteln der Bürette genügt, um die Reaktion zwischen Schwefelwasserstoff und Jodlösung vor sich gehen zu lassen. Die Anzahl ccm der angewandten Jodlösung wird nach einiger Zeit an der Teilung abgelesen, wobei darauf zu achten ist, daß in der oberen Bürettenkapillare und an den Wandungen von der Jodlösung nichts haften bleibt. Nun wird der Trichteraufsatz mit dest. Wasser gefüllt, durch kurze Verbindung zwischen Trichteraufsatz und Auslaufkapillare die in der Hahnbohrung befindliche, noch von der Probenahme herrührende Gasmenge durch dest. Wasser verdrängt und darauf die Verbindung zwischen Trichteraufsatz und Bürette hergestellt. Nach in üblicher Weise erfolgter Druckeinstellung und Zusammenfließen der Sperrflüssigkeit wird das Volumen des nunmehr H₂S-freien Gasrestes an der Teilung abgelesen.

Der Inhalt der Bürette wird nun in einen Kolben gespült, durch den Trichteraufsatz mit dest. Wasser nachgewaschen und der Jodüberschuss mit 1/10 gasnormaler Thiosulfatlösung zurücktitriert. Die Anzahl der verbrauchten ccm Jodlösung zeigen das vorhanden gewesene Volumen Schwefelwasserstoff an. Letzteres zu dem Volumen des Gasrestes addiert, ergibt das Gesamtvolumen des ursprünglich eingemessenen Gasgemisches.

Berechnung:

$$1 \text{ ccm } 1/10 \text{ gasnormale Jodlösung} = 0,1 \text{ ccm H}_2\text{S} \text{ (15}^\circ, 760 \text{ mm, feucht)}$$

$$\text{H}_2\text{S} = \frac{\text{verbr. ccm Jod} \cdot 0,1 \cdot 100}{\text{Gasrest} + \text{verbr. ccm Jod} \cdot 0,1} \text{ Vol. \%}$$

Beispiel:

Bestimmung des Faktors der Jodlösung:

25 ccm Jodlösung verbrauchten	23,95 ccm 1/10 gasnormale
25 ccm " " "	23,85 ccm " Thiosulfatlg.
25 ccm " " "	23,90 ccm " "
	23,90 ccm

$$\text{Faktor der Jodlösung} = \frac{23,90}{25} = 0,956$$

$$\begin{aligned} \text{Angewandte Jodlösung} &= 15,70 \text{ ccm} \\ &= 15,70 \cdot 0,956 = 15,01 \text{ ccm } 1/10 \text{ gasnormale Jodlg.} \end{aligned}$$

$$\text{Zurücktrieb mit } 1/10 \text{ gasnormaler Thiosulfatlösung} = 2,96 \text{ ccm}$$

$$\text{Verbrauch } 1/10 \text{ gasnormale Jodlösung} = 12,05 \text{ ccm}$$

$$\begin{aligned} &= 12,05 \text{ ccm H}_2\text{S} \\ \text{Volumen des Gasrestes} &= 101,85 \text{ ccm} \end{aligned}$$

$$\text{H}_2\text{S} = \frac{12,05 \cdot 0,1 \cdot 100}{101,85 + 12,05 \cdot 0,1} = 1,169$$

$$\text{H}_2\text{S} = 1,17 \text{ Vol. \%}$$