

29. Bestimmung des Gesamt- und des organisch gebundenen Schwefels im Koksgas.
=====

Die größte Menge des im Koksgas enthaltenen Schwefels tritt als Schwefelwasserstoff auf, nur ein geringer Teil des Schwefels ist organisch gebunden. Von diesem bildet aber Schwefelkohlenstoff den Hauptbestandteil, und nur in fast verschwindend kleiner Menge sind andere organische Schwefelverbindungen wie Thiophen, Kohlenoxysulfid, Mercaptan usw. vorhanden.

Um den Gesamtschwefel des Koksgases zu bestimmen, verbrennt man das Gas mit überschüssigem Sauerstoff und bestimmt die gebildete Schwefelsäure nach der Oxydation als Bariumsulfat. In gleicher Weise wird der organisch gebundene Schwefel bestimmt, wobei das Koksgas zunächst durch eine neutrale Lösung von Blei- oder Cadmiumacetat geleitet wird, um den Schwefelwasserstoff zu entfernen. Die Vorwäsche mit alkalischer Bleilösung ist falsch (trotzdem sie in der Literatur noch empfohlen wird), weil Schwefelkohlenstoff von alkalischen Medien merklich absorbiert wird.

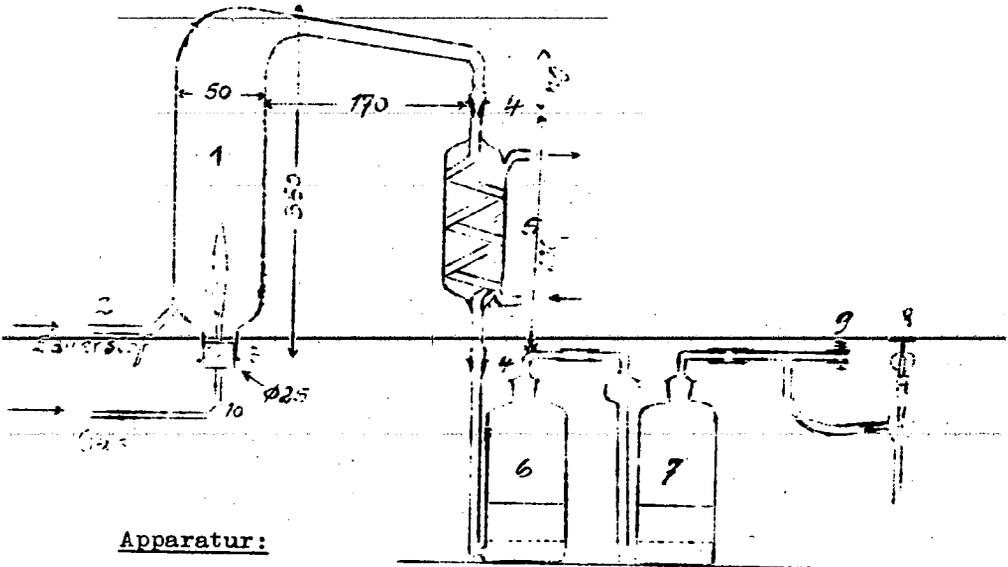
Die klassische Methode der Verbrennung stammt von H. Drehschmidt (Chem. Zeitg. 11, 1382 (1877)); sie ist später mehrfach abgeändert worden. Gegen diese Methode spricht der Umstand, daß man sie nicht überall (z.B. nicht in gasgefährdeten Räumen im Betriebe) anwenden kann. Außerdem können sich unter Umständen Explosionen ereignen, weshalb die Apparatur gegen Splitterwirkung nach außen gut zu sichern ist.

Man hat daher versucht, den organisch gebundenen Schwefel in geeigneten Absorptionsflüssigkeiten zu binden. Als solche hat M. Dickert (Gas- u. Wasserf. 54, 182 (1911)) eine stark alkalische Perhydraulösung vorgeschlagen, die mit Ausnahme von Thiophen auch den organisch gebundenen Schwefel absorbiert und zu Sulfat oxydieren soll. Jedoch ist die Absorption des Schwefels nicht vollständig. vgl. hierzu:

- E. Rosshardt u. C. Horst, Gas- u. Wasserf. 55, 1093 (1912)
- A. Klemmer, Chem. Zeitg. 46, 79 (1922).
- F. Heinrich u. F. Petzold, Z. anal. Chemie 76, 120 (1928).
- O. Roelen u. W. Feist, Brennstoff-Chemie 15, 187 (1934)

Die Verbrennungsmethode hat sich bislang jedoch noch nicht verdrängen lassen und wird im folgenden in einer zweckmäßigen Ausführungsform beschrieben. Eine gute Literaturzusammenstellung findet sich in dem Aufsatz: "Verbesserte Methoden zur Ermittlung des Gasschwefels" von O. Rosch und W. Feist, Brennstoff-Chemie 15, 137 (1954). Verfügt man über eine Rührapparatur zur Absorption des organischen Schwefels in alkalischer Perhydrolösung, von der man aber später wieder abgekommen sind (Privatmitteilung.).

Zur Drehschmidtschen Verbrennungsmethode, vgl. auch Winkler-Brunck, Lehrbuch der technischen Gasanalyse 5. Aufl. (1927) S. 150.
Lange-Berl, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 7. Aufl. III, S. 90. (1923)
Bunte, Gaskursus (1929) S. 193.



Apparatur:

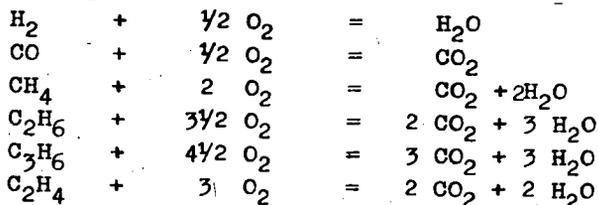
- 1 Verbrennungsrohr, Jenaer Glas.
- 2 Eintrittsrohr für Sauerstoff.
- 3 Anschlußstutzen für Korkstopfen mit Quarzrohr.
- 4 Glasschliffverbindung.
- 5 kurzer Schlangenkühler.
- 6 Schott'sche Gaswaschflasche Nr. 101a G1; \varnothing 6 cm, h 20 cm.
- 7 " " " " " " " "
- 8 Wasserstrahlpumpe. 9 Klemmschraube. 10 Quarzrohr.

Ausführung:

Die Waschflaschen zur Absorption und Oxydation der schwefligen Säure werden mit je 150 ccm 10 %iger Sodalösung und 2 ccm Brom gefüllt. Man setzt sodann die Wasserstrahlpumpe 8 in Betrieb, so daß bei geöffneten Eintrittsöffnungen des Verbrennungsrohres 1 ein kräftiger Luftstrom durch die Apparatur gesaugt wird. Dann schließt man den Sauerstoffzuführungsschlauch ^{bei} 2 an und stellt die zur Verbrennung nötige und berechnete Menge Sauerstoff ein. Jetzt erst zündet man das Gas außerhalb der Verbrennungsröhre an der Spitze des Quarzrohres 10 an. Es verbrennt mit kleiner, ruhiger Flamme. (Strömungsgeschwindigkeit vorher eingestellt). Dann führt man das Quarzrohr, das in einem mit Aluminiumfolie (o.ä.) umkleideten Korkstopfen befestigt ist, in das Verbrennungsrohr ein und reguliert sofort durch Nachstellen der Klemmschraube 9 oder der Regulierschrauben an den Gas- bzw. Sauerstoffzuführungsleitungen die gewünschten Gasmengen.

Das Gas wird zweckmäßig mit Hilfe eines vorher geeichten Strömungsmessers gemessen. Das gleiche gilt für die zur Verbrennung nötige Sauerstoffmenge. Man notiert in diesem Falle zu Beginn der Verbrennung die Uhrzeit.

Das Gas verbrennt in der Röhre mit einer schmalen, langgestreckten Flamme. Da das Rohr während der Verbrennung verhältnismäßig heiß wird, besteht keine Gefahr, daß sich Kondenswasser ansammeln kann. Strömungsgeschwindigkeit des Gases etwa 50-100 Ltr./Std. Die Sauerstoffmenge soll etwa das 1 1/2-2 fache der theoretisch berechneten Menge betragen. Dabei ist zu berücksichtigen, daß sich der Sauerstoffbedarf nach den Gleichungen



berechnet, so daß der Sauerstoffbedarf z.B. für 100 Ltr. Koks- gas von der durchschnittlichen Zusammensetzung

265
221

CO ₂	=	2,0 Ltr.	=	0 Ltr. O ₂
C ₃ H ₆	=	0,5 "	=	2,25 " "
C ₂ H ₄	=	1,5 "	=	4,50 " "
O ₂	=	0,2 "	=	0 " "
CO	=	6,0 "	=	3,00 " "
H ₂	=	55,0 "	=	27,50 " "
C ₂ H ₆	=	0,5 "	=	1,75 " "
CH ₄	=	25,0 "	=	50,00 " "
N ₂	=	9,3 "	=	0 " "
<hr/>				
Koksgas	=	100,0 Ltr.	=	89,00 Ltr. O ₂

etwa 135 - 180 Liter beträgt.

Nach Durchgang von 100-200 Liter Gas beendet man den Versuch, wobei man nach dem Ablesen der Uhr zunächst das Quarzrohr aus dem Verbrennungsrohr herauszieht, die Flamme durch Abstellen der Gaszufuhr auslöscht und nach 1-2 Min. auch die Sauerstoffzufuhr und die Wasserstrahlpumpe abstellt.

Nun spült man den Kühler mit dest. Wasser aus und bringt den Inhalt der Waschflaschen quantitativ in ein hohes 1 Ltr.-Becherglas. Nach dem Eindengen der Flüssigkeit säuert man vorsichtig (Spritzen der Flüssigkeit durch CO₂-entwicklung!) mit Salzsäure an, verkocht das Brom unter Erneuerung des verdampfenden Wassers und fällt schließlich die Schwefelsäure mit Bariumchlorid als Sulfat.

Anmerkung.

Statt der Strömungsmesser kann man auch Gasuhren verwenden. Aus diesen ist das Wasser vorher abzulassen, worauf sie wieder mit Wasser gefüllt werden, das mit dem zu untersuchenden Gase gesättigt worden ist. Außerdem ist darauf zu achten, daß man vor dem Anzünden der Flamme erst längere Zeit Gas durch die Uhr leiten muß, um alle Luft zu verdrängen.

Die ganze Apparatur, einschließlich Waschflaschen und Strömungsmesser bzw. Gasuhr wird nach vorne mit starkem Drahtnetz gegen Splitterwirkung nach außen bei einer etwa eintretenden Explosion gesichert.

Berechnung.

Der Gehalt an organisch gebundenem Schwefel wird auf 100 m³ Gas bezogen.

$$S = \frac{\text{gef. BaSO}_4 \cdot 32,06 \cdot 1000 \cdot 100}{\text{angew. Ltr. Gas} \cdot 233,42} \text{ g/100 m}^3 \text{ Ger.}$$

$$S = \frac{\text{gef. BaSO}_4}{\text{angew. Ltr. Gas}} \cdot 13735 \quad (\log 13735 = 4,13782).$$

Beispiel. Organisch gebundener Schwefel.

Einstellung des Strömungsmessers auf 62 Liter/Std.

Dauer des Versuchs: 2 Std. 15 Min. = 135'

Angewandte Gasmenge = $\frac{62 \cdot 135}{60}$ Liter.

Gef. Menge BaSO₄ = 0,1038 g.

$$S = \frac{0,1038 \cdot 32,06 \cdot 1000 \cdot 100}{233,42} \cdot \frac{60}{62 \cdot 135} \text{ oder}$$

$$S = \frac{0,1038 \cdot 60}{62 \cdot 135} \cdot 13735 = 10,22$$

Organisch gebundener Schwefel = 10,2 g/100 m³.

Roelen und Feist (l.c.) geben folgende Fehlergrenzen an: Bei einem Gehalt an Schwefel von etwa

- 30 g/100 m³ : ± 0,5 g S
- 1-10 g/100 m³ : ± 0,3 g S
- unter 1 g/100 m³ : ± 0,1 g S

Nach dieser Methode läßt sich allgemein der Schwefelgehalt in jedem Gas bestimmen. Je höher der Schwefelgehalt eines Gases ist, um so weniger Gas braucht verbrannt zu werden und umgekehrt. Bei einem Gehalt von weniger als 1 g S/100 m³ sollten aber mindestens 500-1000 Liter Gas verbrannt werden, damit die Auswage an BaSO₄ möglichst nicht unter 10 mg sinkt. Als Anhaltspunkt für die Mengenverhältnisse mögen folgende Angaben dienen:

Schwefelgehalt des gases g S/100 m ³	0,1	1	10	20
Ltr. Gas zu verbrennen 1000		200	100	50
Darin mg Schwefel	1	2	10	10
Auswage mg BaSO ₄	7,3	14,6	72,8	72,8

Handelt es sich um die Bestimmung des Gesamtschwefels in einem noch stark schwefelwasserstoffhaltigen Gase (z.B.

ungereinigtes Koksgas mit 3-5 g H₂S/m³, so bestimmt man zweckmäßiger den organischen Schwefel nach der Auswaschung des Schwefelwasserstoffs und den Schwefelwasserstoff mittels Cadmiumacetatlösung für sich. Die Summe beider ergibt den Gesamtschwefel. Oder man fällt die gebildete Schwefelsäure, falls man eine Gesamtverbrennung machen will, nur in einem aliquoten Teil des zu einer bestimmten Auffüllung vereinigten Inhalts der beiden Waschflaschen, z.B.

Ungereinigtes Koksgas. (H₂S-Gehalt etwa 4,2 g/ m³)

Angewandt: 50 Ltr. Gas

Auffüllung der 2
Waschflaschen 1000 ccm

Davon zur BaSO₄-
Fällung verwandt: 100 ccm = 1/10

Darin gefunden BaSO₄ = 0,1466 g

$$\text{Gesamt-Schwefel} = \frac{0,1466 \cdot 1000 \cdot 100 \cdot 32,06}{50 \cdot 100 \cdot 233,4} = 402,7$$

$$\text{Gesamt-Schwefel} = 402,7 \text{ g/100 m}^3$$