

1478-1
30/5.05

Treibstoffwerk, den 18. August 1945
Bo/Rk.

Methode zur Bestimmung des Harztestes in Gasen mit
Formaldehyd-Schwefelsäure-Reagenz.

Das Reagenz besteht aus einer Mischung von 1 Vol. Teil Formaldehyd (40 Vol.%) und 30 Vol. Teilen konz. Schwefelsäure (Dichte 1,84). Der Test ist auf eine gelb-braune Endfarbe abgestellt, die der Färbung von n/500 Jodjodkaliumlösung entspricht.

Das zu untersuchende Gas wurde zunächst durch eine als wasserabscheidend dienende Flasche und anschliessend durch einen Trockenturm mit CaCl_2 geleitet. Mittels eines nachgeschalteten Strömungsmessers, der die Gasgeschwindigkeit von 15 Ltr./Std., sodaß bei der festgesetzten Versuchsdauer von 8 Stunden 120 Ltr. Durchgang erreicht sind, können Gasschwankungen genau festgestellt und behoben werden. Daran schließt sich das mit Formaldehyd-Schwefelsäure gefüllte Gefäß an und schließlich noch eine Gasuhr. Das Gefäß selbst hat eine waschflaschenähnliche Gestalt von 22 mm l. Weite und 170 mm Höhe, in das bis zu 1 cm vom Boden entfernt eine Röhre von 3,8 mm l. Weite führt. In das Gefäß selbst werden 25 cm³ des Reagenzes eingefüllt.

Sollte innerhalb 8 Stunden die Färbung einer n/500 Jodjodkaliumlösung ~~erfolgt~~ sein, so kann "vor der Feinreinigung" diese zulässige Verfärbung als 100 % angesehen werden und bei entsprechender anderer Zeit kann Umrechnung erfolgen.

1478-2
30/5.05

Untersuchung der Aktivkohle.

An der Aktivkohle werden der Wassergehalt und die Restbeladung an Benzin festgestellt.

Wassergehalt.

Der Wassergehalt wird in erster Linie nach der "Periode des Kühlens" ermittelt. Aus verschiedenen Höhen der Adsorber werden Aktiv-Kohle-Proben gezogen und davon 93 cm^3 (= $33\frac{2}{3} \text{ g}$) in einen Rundkolben gefüllt und soviel Xylol zugegeben, dass die Kohle in dem Kolben mit Xylol gut bedeckt ist. Dann wird unter Aufsatz eines Kühlers, der seitlich eine Bürette besitzt, solange erhitzt, bis sich kein Wasser mehr an den Wandungen niederschlägt. Die übergegangenen cm^3 Wasser mit 3 multipliziert, ergeben den %-Gehalt an Wasser in der Aktiv-Kohle.

Benzin-Bestimmung an der "A.K." im Gas nach dem Schlusskühler.

Durch einen kleinen mit Aktivkohle gefüllten Adsorber werden in einer Stunde etwa 400 l Gas durchgeleitet. Die Kohle wird dann anschliessend mit Wasserdampf ausgedämpft und cm^3 Benzin in einem Messzylinder abgelesen.

Der Gehalt an Benzin errechnet sich folgendermassen:

$$\frac{\text{cm}^3 \text{ Bi} \times 0,71}{\text{l Gasdurchgang}} \cdot 1000 = \text{g Bi/m}^3 \text{ -Gas}$$

0,71 = spez. Gewicht von Benzin.

Restbeladung.

100 cm^3 = 36 g Aktiv-Kohle aus den Adsorbern werden im kleinen Adsorber mittels Wasserdampf ausgedämpft, um die restlichen Anteile an Benzin zu ermitteln, Ablesung erfolgt im Messzylinder und Ausrechnung wie folgt:

$$\text{cm}^3 \text{ Benzin} \times 0,71 = \% \text{ Benzin.}$$

Methode zur Bestimmung des Adsorptionswirkungsgrades
gemeinsam mit der Ruhrchemie, O.-Holten, festgelegt.

Durch einen Absorptionsturm von 80 mm lichter Weite und 900 mm Aktivkohleschütthöhe, der mit einem Dampfmantel und einer Heizschlange von $\frac{1}{4}$ "-Rohr ausgestattet ist, werden im Laufe von 24 Std. ca. 4 m^3 Gas mit gleichbleibender Geschwindigkeit von unten nach oben durchgeschickt. Der Adsorber ist mit der gleichen Aktivkohle zu füllen, wie sie in der Grossanlage zur Verwendung gelangt. Zur Erzielung einer gleichmässigen Durchschnittsprobe wird das perforierte Probegasrohr so tief in die Austrittsleitung eingeführt, dass ein gutes Durchschnittsmuster des Gases aus allen Zonen gewährleistet ist. Von dem Probenahmerohr aus passiert das Gas zwecks Abscheidung etwa mitgerissener Wassertröpfchen eine Abscheiderflasche von 5 l Inhalt und geht dann über die Gasuhr in der Adsorber. Vor dem Beginn der Bestimmung müssen die Abscheiderflasche und die Gasuhr gründlich durchgespült werden, um Luftreste zu verdrängen.

Nach Ablauf der Beladungszeit wird der Adsorber abgenommen und mit einem Schlangenkühler nebst Scheidevorlage verbunden. An die Abscheidevorlage wird ein Kondensationsgefäss von ca. 250 cm^3 (als Waschflasche ausgebildet), angeschlossen, das von einem Dewargefäss, mit Hilfe einer geeigneten Kältemischung (z.B. Alkohol mit Kohlensäure) auf minus $70 - 80^\circ$ gekühlt wird. Die Ausdämpfung des Adsorbers erfolgt in der Weise, dass zunächst durch Heizmantel und Heizschlange 10 Minuten lang Dampf geschickt wird. Die hierbei entwickelten Gase werden bereits durch Abscheidegefäss und Kondensationsgefäss geleitet. Nach Ablauf der 10 Minuten wird - unter Beibehaltung der indirekten Heizung - langsam entspannter Dampf in der Richtung von oben nach unten durch die Kohle geschickt. Der Schlangenkühler wird mit dem gleichen Kühlwasser beschickt, wie der Kondensator der Hauptanlage. Die Ausdämpfung soll 1 Stunde lang in der Weise geleitet werden, dass im Verlaufe dieser Zeit 1 l kondensiertes Wasser ausfällt.

Nach beendeter Ausdämpfung wird die Kohle des Versuchsadsorbers durch Einblasen von Luft oder Stickstoff von unten nach oben getrocknet, bis das oben austretende Gas an kaltem Metall keinen Beschlag mehr erzeugt (während dieser Trocknung ist der Dampfmantel und die Heizschlange unter Dampf zu halten).

Im Anschluss an die Trocknung wird der Heizdampf abgestellt und die Kohle mit dem Gasstrom bis zum Abkühlen weiterbehandelt.

Nach beendiger Ausdämpfung wird das in der Kältemischung befindliche Kondensationsgefäß allmählich auf eine Temperatur von 20° erwärmt, mit dem Kondensat in der Abscheidevorlage vereinigt und nach Abtrennen des Wassers gewogen. Aus Gewicht und Gasdurchgang durch die Uhr ergibt sich der Restgehalt des Gases an Benzin.

Zur Erreichung zuverlässiger Ergebnisse darf nur solche Aktivkohle verwendet werden, die schon 1-2 mal mit Benzin in dem für die Analyse bestimmten Gas beladen und ausgedämpft worden war.

1478-3

30/5.05

Methode zur Schätzung des Rohbenzolgehaltes in Gasen mit Formaldehyd-Schwefelsäure-Reagens.

Das Reagens besteht aus einer Mischung von 1 Vol. Teil Formaldehyd (40 Vol.%) und 30 Vol. Teilen konz. Schwefelsäure (Dichte 1,84). Der Test ist auf eine konstant gelb-braune Endfarbe abgestellt, die durch Auflösungen von 20 g Ferri-Ammoniumsulfat in 100 cm^3 dest. Wasser bei Zimmertemperatur (18-20°C) charakterisiert ist bzw. ungefähr der Farbe einer n/200 Jodkaliumlösung entspricht.

Bei Ausführung des Testes wird die Zeit ermittelt, bei konstanter Geschwindigkeit, die zur Erreichung des festgelegten Farbtones erforderlich ist. Die Gasgeschwindigkeit soll ungefähr $600 \text{ cm}^3/\text{min}$ betragen bei 5 cm^3 Reagens in einem normalen Reagensglas von ungefähr 15 mm ϕ . Aus beiliegender Kurve ist für die gefundene Beobachtungszeit, bis zur Erreichung des festgelegten Farbtones, der zugehörige Benzolgehalt auf der Ordinate abzulesen.

Die Methode gibt fast vollkommen quantitative Resultate bei einem Benzolgehalt von 0 - 3 g/m^3 Gas.

Bemerkung:

Es ist zu beachten, dass bei extrem hohen gehalten des Gases an ungesättigten Kohlenwasserstoffen, wie Propylen und Butylen, auch ohne die Anwesenheit von Benzol bei längerer Einwirkung eine schwache Braunfärbung entsteht.

1478-4
30/5.05

Methode zur Bestimmung des Gehaltes des Gases an Paraffinnebeln.

Die Gasprobeentnahme erfolgt laut untenstehender Skizze an der Hauptgaseintrittsleitung kurz vor der Aktivkohleanlage.

Der Gasdurchsatz wird auf 360 l / Std. eingestellt. Nach 5 000 l Durchsatz wird der Apparat abgenommen, die Watte wird mit Äther im Soxhlet-Apparat warm extrahiert. Der nach dem Abdampfen des Äthers auf dem Wasserbad verbleibende Rückstand wird im Trockenschrank bei 100° C (30 min.) getrocknet und gewogen. Dieser Rückstand wird als Paraffin bezeichnet.

Hierzu addiert wird die eventuelle Gewichtszunahme des gläsernen in die Mitte des Glasrohres reichenden Probenahmerohres.

Bei besonderen örtlichen Schwierigkeiten, wie z.B. zu hoher Gasfeuchtigkeit, erfolgt die Probenahme in einer abgeänderten, diesen Verhältnissen angepassten Form.

1478-5
30/5.05

Wegmann

Ein Beitrag zur Bestimmung von
SO₂ neben H₂S in technischen Gasen.

von Dipl.-Ing. Roth und Dr. phil. Ohme, Dortmund.

Bei der Überwachung der Trockengasreinigung ergibt sich die Notwendigkeit, SO₂ neben H₂S zu bestimmen. Hierfür fanden in der Technik unter anderen 2 Verfahren Anwendung, die kritisch untersucht wurden. Die Arbeitsvorschriften für diese beiden Verfahren sind folgende:

I. Verfahren:

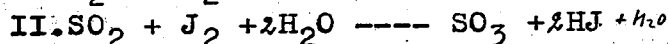
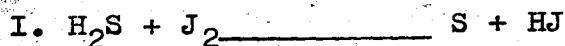
Das Gas wird durch $\frac{n}{10}$ Jodlösung hindurchgeleitet, wodurch Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd oxydiert werden. $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfatlösung wird nachgeschaltet, um mitgeführtes Jod zurückzuhalten. Nach dem Durchleiten wird die Jodlösung mit Natriumthiosulfat titriert. Der Jodverbrauch ist der Gesamtmenge an H₂S und SO₂ äquivalent. Der Gehalt an Schwefelwasserstoff wird in der üblichen Weise durch eine Parallelbestimmung mit Cadmiumacetat festgestellt. Durch Subtraktion der H₂S-Menge von der Gesamtmenge H₂S + SO₂ wird die SO₂-Menge erhalten.

II. Verfahren:

Das Gas wird durch $\frac{n}{10}$ Jodlösung geleitet, wobei der Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd durch Jod oxydiert werden. $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfat wird nachgeschaltet, wodurch vom Gasstrom mitgeführtes Jod festgehalten wird. Nach dem Durchleiten wird die Jodlösung durch Titration mit Natriumthiosulfat entfärbt, und die durch die Jodoxydation aus SO₂ entstandene Schwefelsäure mit $\frac{n}{10}$ Natronlauge titriert und auf SO₂ g/Nm³ berechnet. Der Schwefelwasserstoffgehalt wird mit Cadmiumacetat in einer Parallelbestimmung ermittelt.

Bei beiden Verfahren werden H₂S und SO₂ durch Jod oxydiert.

Diese Jodoxydation gehen nach folgenden Gleichungen vor sich:



Beim Verfahren I wird die zur Oxydation von H₂S und SO₂ verbrauchte Menge Jod als quantitatives Maß für die Gesamtmenge an SO₂ und H₂S benutzt. Beim Verfahren II werden die aus SO₂ durch

Einwirkung des Jodes gebildeten SO_4 -Ionen durch Titration mit Natronlauge bestimmt. Die H_2S -Menge wird bei beiden Verfahren in einer Parallelbestimmung mit Cadmiumacetat erhalten.

Zum Vergleich beider Verfahren wurde eine gemessene Gasmenge durch $\frac{n}{10}$ Jodlösung hindurchgeleitet. In der erhaltenen Jodlösung wurde nach Verfahren I $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ durch Titration mit $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfat ermittelt. In der durch Titration mit Natriumthiosulfat ermittelten Jodlösung wurde nach Verfahren II durch Titration mit $\frac{n}{10}$ Natronlauge das SO_2 bestimmt.

Ergebnisse:

Tafel I

Versuch	Mit Cd-acetat bestimmte Menge H_2S g/Nm ³	Verfahren I SO_2 g/Nm ³	Verfahren II SO_2 g/Nm ³
1.	2,20	0,303	0,0141
2.	2,74	0,58	0,00336
3.	3,19	0,254	0,0126
4.	0,15	0,27	0,00927

Die Ergebnisse für die Schwefeldioxydwerte weichen stark voneinander ab. Die Werte nach Verfahren II sind stets kleiner. Zur Aufklärung dieser Abweichung wurde eine bekannte Menge reines Schwefeldioxyd im Stickstoffstrom durch Jodlösung geleitet und die entstandene Schwefelsäure nach Entfärbung gel mit Thiosulfat mit Natronlauge titriert.

Tafel II.

Versuch	Angewandte Menge SO_2 in g	Durch Titration mit $\frac{n}{10}$ NaOH gefundenes SO_2 in g	Fehlmengen in %
1.	0,0605	0,0560	- 7,4
2.	0,0535	0,0485	- 9,4
3.	0,0343	0,0310	- 6,1

Die durch Titration mit $\frac{n}{10}$ Natronlauge gefundenen SO_2 -Werte sind stets zu niedrig. Diese Differenzen können folgendermaßen erklärt werden:

Bei der Oxydation von SO_2 mit Jod entsteht nach der Gleichung II die äquivalente Menge Jodwasserstoff



Dieser Jodwasserstoff muß bei der Titration der gebildeten Schwefelsäure mit Natronlauge mit titriert und berücksichtigt werden. Vor der Titration mit Natronlauge wird jedoch die Jodlösung mit Natriumsulfat entfärbt. Die durch Oxydation entstandene Jodwasserstoffsäure macht aus $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ die entsprechende Thio-Säure frei, die äußerst instabil ist und nicht zu übersehende Umlagerungen erfährt. Diese Reaktionen sind für die verschiedenen falschen SO_2 -Werte bei der Titration mit Natronlauge verantwortlich zu machen. Als weiterer Beweis für dieses Verhalten der HJ-säure wurde reiner Schwefelwasserstoff im Stickstoffstrom durch Jodlösung geleitet. Nach Entfärbung der Lösung mit Thiosulfat wurde versucht, die gebildete Jodwasserstoffsäure durch Titration mit $\frac{n}{10}$ Natronlauge zu bestimmen.

Tafel III

Versuch	Angewandte Menge H_2S g	Gefundene Menge H_2S durch Titration der HJ-säure mit NaOH g	Fehlmenge
1.	0,0262	0,0248	- 5,3 %
2.	0,0439	0,0422	- 3,9 %

Die gefundenen Werte sind in der selben Größenordnung zu niedrig. Es zeigt sich also, daß HJ-säure in Gegenwart von Natriumthiosulfat nicht titriert werden kann.

Aus diesem Grunde ist es auch nicht möglich, SO_2 durch Titration der durch Oxydation mit Jod gebildeten Schwefelsäure zu bestimmen da hierbei stets Jodwasserstoff in Gegenwart von Thiosulfat auftritt.

Der auftretende Jodwasserstoff beeinflusst auch noch in anderer Hinsicht die Werte. Wegen der geringen Verwandtschaft des Jods zum Wasserstoff hält sich eine wässrige Lösung von Jodwasserstoff sehr schlecht. Sie färbt sich infolge von Jodausscheidung in kürzester Zeit braun.¹⁾ Das zurückgebildete Jod täuscht demnach bei der Oxydation von H_2S und SO_2 einen zu geringen Jodverbrauch vor. Ein weiterer Fehler, vor allem bei Koksgasuntersuchungen, entsteht durch Anlagerung von Jod an im Gas enthaltene ungesättigte Kohlenwasserstoffe.²⁾ Diese Reaktion würde einen zu

1) Vergl. Frladwell, *Analys. Chemie* I, S. 305

2) *Schriften. Gasanalyse in der Technik* Aufl. 1931. S. 39

grossen Jodverbrauch für die Oxydation von H_2S und SO_2 ergeben.

Als Fehlerquelle bei Verfahren I treten also auf:

1. Rückbildung von Jod aus Jodwasserstoff.
2. Zusätzlicher Jodverbrauch für ungesättigte Kohlenwasserstoffe etc.

Bei Verfahren II kommt zu den 2 genannten Fehlerquellen noch hinzu:

3. Umsetzung des Jodwasserstoffes mit $Na_2S_2O_3$ und Zerfall der entstehenden Säure.

Zusammenfassend ist zu sagen, daß beide Verfahren für die Bestimmung von SO_2 neben H_2S nicht brauchbar sind.

Im folgenden ist ein Verfahren angegeben, das es ermöglicht, die Bestimmung von SO_2 neben H_2S einwandfrei durchzuführen.

Durch Veröffentlichungen von Mutschin u. Pollak ³⁾ ist bekannt, daß sich SO_4^{2-} durch Titration mit $BaCl_2$ und Natriumrhodizonat als Tüpfelindikator quantitativ bestimmen läßt. Diese Tatsache wurde für die vorliegenden Verhältnisse überprüft. Aus einer eingestellten Natriumsulfitlösung wurde mit H_2SO_4 SO_2 entwickelt und im Stickstoffstrom durch Jodlösung geleitet. Es wurde der Jodverbrauch bestimmt und das gebildete SO_4^{2-} anschließend in der Lösung nach der Rhodizonatmethode mit $BaCl_2$ titriert.

Ergebnisse: Tafel IV

Versuch	Angewandte Menge SO_2 in g, bestimmt mit J_2	Gefundene Menge SO_2 in g durch Titration mit $BaCl_2$		
		1.	2.	Mittel
1.	0,0470	0,0476	0,0474	0,0475
2.	0,0680	0,0688	0,0682	0,0685

Die Werte zeigen eine hinreichende Übereinstimmung. Zur weiteren Erhärtung dieses Ergebnisses wurden Versuche durchgeführt, eine bekannte Menge SO_2 bei Anwesenheit von H_2S zu bestimmen. Aus einer bekannten Na_2SO_3 -Lösung wurde mit H_2SO_4 eine bestimmte Menge SO_2 entwickelt, was außerdem noch durch Titration mit Jod kontrolliert wurde. Das entwickelte Schwefeldioxyd wurde im Stickstoffstrom unter Zusatz von H_2S , das aus Na_2S entbunden wurde, durch Jodlösung geleitet, der Natriumthiosulfatlösung nachgeschaltet war. Die durch Oxydation entstandenen SO_4^{2-} -Ionen wurden

3) *Anal. Chem.* 106, 885

mit BaCl₂ titriert.

Ergebnisse:

Tafel V

Versuch	Angewandte Menge H ₂ S in g	Angewandte Menge SO ₂ in g bestimmt mit J ₂	Durhd Tit. mit BaCl ₂ gef. Menge SO ₂
1.	~ 0,0001	0,033	0,033
2.	~ 0,0002	0,033	0,033
3.	~ 0,0124	0,0165*	0,0166

Die Übereinstimmung der Werte ist sehr gut.

Es wurde nun SO₂ und H₂S im Koksgas nach den 3 Verfahren ermittelt. Die Ergebnisse waren folgende:

Tafel VI

Versuch	H ₂ S g/Nm ³	SO ₂ g/Nm ³		
	bestimmt durch Cadmiumacetat	Verfahren I	Verfahren II	Neues Verf.
1.	2,74	0,58	0,00336	0,382
2.	3,19	0,254	0,0126	0,316
3.	0,15	0,27	0,00927	0,200

Auf Grund der in Tafel IV und V wiedergegebenen Ergebnisse mit bekannten SO₂-Gehalten müssen die Werte nach dem neuen Verfahren als richtig bezeichnet werden. Die oben genannten 3 Fehlerquellen für Verfahren I und II kommen bei diesem Verfahren in Wegfall.

Es wird deshalb folgende neue Arbeitsweise zur Bestimmung von SO₂ neben H₂S vorgeschlagen.

Das Gas wird zur Oxydation von H₂S und SO₂ durch Jodlösung hindurchgeleitet, der zum Auffangen von mitgerissenen Joddämpfen entstandene Schwefelsäure wird mit BaCl₂ und Natriumrhodizonat als Tüpfelindikator titriert³⁾ und auf SO₂ g/Nm³ berechnet. Der H₂S-Gehalt wird durch eine Parallelbestimmung mit Cadmiumacetat ermittelt.

Zusammenfassung

Zwei in der Technik angewandte Verfahren zur Bestimmung von SO₂ neben H₂S wurden kritisch untersucht. Es zeigte sich, daß beide Verfahren ungenaue Werte ergeben. Es wurde deshalb ein neues Verfahren ausgearbeitet und dafür eine Arbeitsvorschrift angegeben.

1478-6
30/5.05

Colorimetrischer Schwefelkohlenstoff-Nachweis in Gasen.

Erforderliche Reagenzien:

- 1) 5 g KOH in 5-10 ccm H_2O lösen und mit Äthylalkohol auf 100 ccm auffüllen.
- 2) $CuSO_4$ -Lösung 2%ig.
- 3) Eisessig.

Das zu untersuchende Gas wird nach Verreinigung verdünnter Kalilauge (H_2S -Entfernung) $\frac{1}{2}$ Stunde lang mit einer Geschwindigkeit von 0,5 l pro Stunde durch ein Reagenzglas geleitet, das 5 ccm von Reagenz 1) enthält. Danach 1 Tropfen Reagenz 2) zusetzen und mit Eisessig ansäuern.

Schwefelkohlenstoff liefert denn Gelbfärbung bis Ausfällung eines gelben Niederschlages.

Vor Feinreinigung entsteht unter diesen Bedingungen dicke gelbe Trübung (entsprechend ca. 1-2 $CS_2/100$ ccm).

Sy-Gas-Hauptleitung liefert nur noch geringe Färbung.