

2744 - 30/5.01 - 26

Eine neue Methode zur Bestimmung von organischen
Schwefel-Sulfid im Stickstoff

(2)

Die Bestimmung des organischen Schwefels in Gasen ist heute bei Syntheseverfahren verschiedener Art, vor allem bei der Benzinherstellung nach Fischer-Tropsch zu einer laufend auszuführenden, wichtigen Betriebsuntersuchung geworden. Für die Ausführung dieser Bestimmung sind seit Jahren die verschiedensten Wege vorgeschlagen worden, über die Reifen ¹⁾ eine ausführliche Übersicht gegeben haben. Zur Anwendung kommen wegen ihrer Zuverlässigkeit besonders die Methode von Böhm ²⁾ bei der das Gas mit freier Zinnchlorür-Lösung abgefangen wird und die Methode nach Krafft ³⁾ bei der die Verbrennung am Platinkontakt erfolgt. Beide Wege führen zu einer Oxidation des Schwefels, der als Sulfat bestimmt wird. Die volumetrische Bestimmung des Sulfats, die mehrfach vorgeschlagen ^{4) 5)} ist, liefert bei den kleinen Gehalten, um die es sich gewöhnlich handelt, nur ungenaue und zwar meistens zu hohe Werte infolge der Bildung von Salpetersäure bei der Verbrennung, so daß die gravimetrische Bestimmung als Bariumsulfit trotz der zeitraubenden Abfärbung bis heute üblich ist. In den meisten Fällen erfordert eine 7/8 wertige Analyse des Festkörpers von mindestens 3-5 Stunden, wodurch der Wert der Bestimmung für die Betriebskontrolle erheblich vermindert wird.

Da im Gegensatz zur Salzsäurebestimmung die Sulfidbestimmung volumetrisch genau und schnell ausführbar ist, sind mehrfach Vorschläge gemacht worden, an Stelle der Oxidation des Gases seine Reduktion zu Schwefelwasserstoff an Kontakten als Bestimmungsmethode zu verwenden (vergleiche Hoelen u. Feist 1. c.). Beim Schwefelkohlenstoff ist von verschiedenen Seiten angegeben worden, daß die glatte Reduktion mit Wasserstoff oder Wasserdampf zu H₂S über verschiedenen Kontakten wie Molybdänborsulfid, Uransulfid, Platin usw. bei Temperaturen von 300-500° gelingt ⁶⁾. Über das Verhalten anderer organischer Schwefelverbindungen unter ähnlichen Bedingungen ist wenig bekannt ⁷⁾, abgesehen vom Thiophen, das selbst bei 900° noch teilweise unzerlegt bleibt. Um eine zuverlässige Aufspaltung des gesamten Gaseschwefels zu erreichen, ist also selbst in Gegenwart von Katalysatoren eine

recht hohe Temperatur erforderlich.

Eine störende Fehlerquelle bei Bestimmungsmethoden dieser Art über Kontaktmaterialien wird dadurch bedingt, dass auf den verschiedenen Katalysatoren erst im Laufe längerer Zeit sich im Gleichgewicht mit dem Schwefelgehalt des Gases ein erheblicher Schwefelungsgrad einstellen muss, bevor der austretende Schwefelwasserstoff dem ursprünglichen Gasschwefel entspricht. Es kommt so bei wechselnden Schwefelgehalten des Gases zu Schwefel-Aufnahmen und -Abgaben seitens des Kontaktes, welche die Analyse sehr unsicher machen. Diese bereits mehrfach beschriebene Beobachtung konnten wir bei Anwendung von Kontakten aus Platin- und Molybdän auf Ton- oder Quarzscherben selbst bei Anwendung sehr geringen Metallmengen bestätigen. Wir halten daher den Vorschlag die Schwefelbestimmung nach Umwandlung zu H_2S an einem von außen geheizten, oberflächenreichen Kontakt auszuführen, für wenig zuverlässig.

Dagegen scheinen uns die Voraussetzungen für eine brauchbare Umwandlung, nämlich hohe Temperaturen und geringe Kontaktfläche, bei einer Arbeitsweise gegeben zu sein, auf die von Lusby in letzter Zeit hingewiesen wurde ⁸⁾. Nach diesem Vorschlag lässt sich an einer elektrisch zum Glühen erhitzten Platinspirale beim Durchleiten von wasserstoffhaltigen Gasen der Gasschwefel quantitativ in H_2S umwandeln. Wir konnten die Brauchbarkeit dieses Vorschlags im Verlauf zahlreicher Vergleichsuntersuchungen bestätigen. Dabei hat sich in unseren Arbeiten schliesslich eine abgeänderte und, wie uns //scheint, vorteilhaftere Arbeitsweise entwickelt, die sich als Betriebsmethode von kurzer Ausführungsdauer seit längerer Zeit bewährt.

Wir fanden, dass neben Wasserstoff noch die Anwesenheit von Wasserdampf vorteilhaft ist, weil dadurch die Spaltung des organischen Schwefels beschleunigt und der Gasdurchsatz gesteigert werden kann. Gleichzeitig vermindert der Wasserdampf die Kohlenstoffabscheidung bei Verarbeitung kohlenwasserstoffhaltiger Gase, und bewirkt dadurch eine grössere Schonung des Platindrachts.

Die Bestimmung erfolgt in einem Gerät, das im wesentlichen aus einem die Platinspirale enthaltenden Bergkristallrohr besteht. Das Gas strömt zunächst durch eine mit Wasser gefüllte, im Wasserbad auf ca. 80-90° geheizte Schött'sche Frittenwaschflasche, belädt + Das Gerät wird hergestellt von der Firma Platinschmelze Siebert, Hanau.

sich dabei mit genügend Wasserdampf und tritt daran unmittelbar anschliessend durch einen seitlich angebrachten Einleitungsstutzen in das ca. 30 cm lange, waagrecht angeordnete Quarzrohr, durch dessen Länge die Platinspirale gespannt ist. Durch einen zweiten mit Wasser gekühlten Abkühlungsstutzen gelangt das Gas in eine Abscheideflasche für Wasserkondensat und wird danach in einer geeigneten Vorlage, z.B. einem IG-Kugelrohr mit Cadmiumacetatlösung gewaschen.

Für die Platinspirale genügt ein 0,3-0,5 mm starker Draht von 1 m Länge, der zu einer Spirale von 15 mm Windungsdurchmesser aufgewickelt wird. Die beiden Enden des Drahtes werden an starke Elektroden angeschlossen, die mit Quarzschliffkappen beiderseits in das Quarzrohr eingeführt sind. Durch diese Anordnung ist die Einrichtung bei gelegentlichen Ausbesserungen der Spirale und für die Säuberung des Rohres von abgeschiedenem Kohlenstoff leicht zugänglich. Der Stromanschluss erfolgt zweckmässig über einen Regulierwiderstand. Die Wahl der Platindraststärke in den oben angegebenen Grenzen richtet sich nach den zur Verfügung stehenden Stromverhältnissen. Zur Einstellung der erforderlichen Glühtemperatur des Drahtes, die mit einem optischen Pyrometer bei ca. 1300° gemessen wurde, erfordert ein 0,5 mm Draht ca. 14-15 Amp. und 35 Volt, für den 0,3 mm Draht genügen 8-9 Amp. und ca. 60 Volt. Die Ergebnisse sind in beiden Fällen übereinstimmend, doch neigt der dünnere Draht eher zum Durchbrennen. Bei Auswahl der zur Verfügung stehenden Platinqualitäten konnten wir die von Mylius veröffentlichte Beobachtung bestätigen ⁹⁾, dass der Reinheitsgrad des Platins für die Kohlenstoffabscheidung am Quarzrohr von Einfluss ist. Bei Verwendung von chemisch reinem Platin lässt sich die Rohrwand bei der Analyse kohlenwasserstoffhaltiger Gase viel sauberer halten als mit technisch reinem Platin. Durch stärkere Kohlenstoffabscheidung wurde zwar die Schwefelbestimmung nicht ge^{stört}, der dunkle Beschlag ^{steht} aber die Beobachtung der GlühEinstellung.

Zur Ausführung einer Bestimmung wird nach Anheizen des Wassers in der vorgeschalteten Waschflasche das zu analysierende Gas ohne Beheizung der Spirale durch die ganze Apparatur geleitet, bis diese luftfrei ist; erst dann wird der Strom unter Bedienung des Regulierwiderstandes eingeschaltet und gleichzeitig der Stand der Gasuhr abgelesen. Beim Einschalten des Stromes

ist zu beachten, dass wegen des geringen Widerstandes des Platins in kaltem Zustand im ersten Augenblick die Stromaufnahme sehr hoch werden kann und dabei Gefahr für das Durchbrennen des Drahtes besteht, falls nicht mit einem Regulierwiderstand erst nach allmählich einsetzendem Glühen die volle Strombelastung eingeschaltet wird. Der Gasstrom wird auf 50-80 Liter je Stunde eingestellt und solange am Glühdraht entlang geleitet, bis in der vorgelegten Cadmiumacetatlösung genügend Sulfid für die Titration ausgefallen ist. Dann kann nach Ausschalten der elektrischen Heizung der Gasstrom abgestellt werden. Nach Vereinigung des Kondensats mit der Cadmiumacetatlösung kann in dieser das Sulfid direkt mit Jod titriert werden. Eine Filtration des Sulfidniederschlages hat sich nicht als nötig erwiesen.

Zur Kontrolle der gefundenen Schwefelwerte wurden von der gleichen Gasprobe parallel Gesamtverbrennungen mit freier Flamme in der Apparatur von Roelen - Feist ausgeführt. Ausserdem wurde der aus unserem Gerät austretende Gasstrom nach Absorption des gebildeten Schwefelwasserstoffs zur Prüfung auf unzersetzten Gasschwefel nachträglich verbrannt. Zur Anwendung kamen Kokereigas und Synthesegas mit Gehalten von 0,4g bis 20 g organischem Schwefel je 100 m³. Mehr als hundert solcher Vergleichsbestimmungen von denen eine Auswahl in der Zahlentafel 1 wiedergegeben ist, zeigten, dass mit der neuen Arbeitsweise richtige Werte gefunden werden.

Zahlentafel I

Gasart	Strömungs- geschwindigkeit l/Std.	L Gas ange- wandt.	g S/100m ³ durch Ver- brennung nach Roelen-Feißt	g S/100m ³ als H ₂ S im neuen Gerät gefunden	gS/100m ³ unzersezt hinter den neuen } = % Gerät } Verl.	
Sy-Gas	66	66	0,65	0,71		
"	50	210	0,54	0,51	0,02	4
"	84	336	0,84	0,91	0,02	2
"	109	227	0,89	0,80	0,09	10,8
"	110	165	0,52	0,45		
"	106	318	0,52	0,48	0,04	10,0
"	48,5	48,5	13,3	13,0	0,0	0,0
"	52	52		14,5	0,58	3,8
"	101	101		12,7	1,2	8,6
Kokereig.	60	45		6,9	0,0	0,0
"	59	120		8,2	0,58	6,6
"	98	98	6,4	6,1	0,7	10,3

Die Abweichungen zwischen den beiden verglichenen Methoden sind durchweg nicht höher, als es den von Roelen und Feißt angegebenen Fehlergrenzen für ihre Verbrennungsmethode entspricht. Die Zahlentafel 1 lässt ferner erkennen, dass unabhängig vom Schwefelgehalt der Verlust an unzersezttem Gas-schwefel bei Durchsätzen von 100 l/Std ungefähr 10% und bei 50 l/Std 0-3% beträgt. Die Wahl der Strömungsgeschwindigkeit ergibt sich daraus je nach den Ansprüchen, die man an die Genauigkeit oder an die Kürze der Bestimmungsdauer stellt.

Dass der austretende Schwefelwasserstoffgehalt ohne Verzögerung dem ursprünglichen, umgesetzten Gasschwefel entspricht und Schwefelungsvorgänge bei der kleinen Oberfläche des Drahtes keine Rolle spielen, konnte durch abwechselnde Aufgabe von Gasen mit 15 g Schwefel und 0,4 g Schwefel bewiesen werden. Es ist daher möglich, schnell wechselnde Schwefelgehalte in Gasen schrittweise zu verfolgen.

Die bei Kokereigas gewonnenen Resultate deuten bereits darauf hin, dass am Glühdraht auch die schwer zersetzbaren

Schwefelverbindungen (z.B. Thiophen) erfasst werden. Zur näheren Prüfung der Frage, ob der Thiophenschwefel in H_2S übergeht, liessen wir Alkohollösungen mit bekanntem Thiophengehalt im Wasserstoffstrom verdampfen und führten den Gasstrom durch das neue Gerät. Zahlentafel 2 zeigt, dass die Ergebnisse auch für Thiophenschwefel innerhalb der zu erwartenden Fehlergrenze gut übereinstimmen.

Zahlentafel II.

Strömungsge- schwindigkeit des H_2 l/Std.	Angewandte Menge Thiophen = -S.		Thiophen-S- Gehalt des H_2 als H_2S gef. g/100 l ⁵	Thiophen -S als H_2S gef. mg	% Fehler
	mg	mg			
85	26,3	10	5,9	9,2	-3%
55	13,2	5	5,9	4,8	-4%

Gleichzeitig zeigen diese letzten Versuche, dass die Apparatur zur Schwefelbestimmung in Benzinen nach der Arbeitsweise von van Meulen 10) an Stelle des von aussen geheizten, mit Platinsbest gefüllten Ofens brauchbar ist.

Zum Schluss sei noch darauf hingewiesen, dass mit Hilfe der bekannten Schwefelwasserstoffscheiber, die hinter das neue Gerät an Stelle der Cadmiumacetatvorlage geschaltet werden können, sich eine kontinuierliche Kontrolle des Gehaltes an organischem Schwefel in Synthesegasen ausführen lässt.

- 1) Roelen u. Feist, Brennstoff-Chemie, 10. (1934) 167
- 2) Drehschmidt, Chem. Ztg. 11. (1887) 1362
- 3) Pfeiffer, Lange-Berl (1911) Bd. 3. 294
- 4) Wilson, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. 5. (1933) 20
- 5) Roelen u. Feist l.c.
- 6) Evans u. Lorenz, S.W.P. 79. (1932) 765 u. 787
- 7) Newman u. Allaway, J. Electrochem. Soc. (1931) 137 nur 766
- 8) Finkler-Brück, 5. Aufl. 180
- 9) Moldawski u. Kuzni, K. 1935 II. 515
- 10) C.W. Lusby, Am. Gas Assoc. Proceed. 1930, 752
- 11) Mylius u. Hüttner, Z. f. anorg. Ch. 99 (1916) 257
- 12) van Meulen, Rec. trav. chim. Pays-Bas 51 (1922) 112











