

Ein Beitrag zur Bestimmung von  $\text{SO}_2$   
neben  $\text{H}_2\text{S}$  in technischen Gasen.

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

Bei der Überwachung der Trockengasreinigung ergibt sich die Notwendigkeit,  $\text{SO}_2$  neben  $\text{H}_2\text{S}$  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:

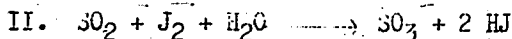
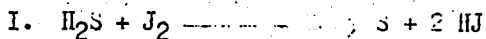
Das Gas wird durch  $\frac{n}{10}$  Jodlösung hindurchgeleitet, wodurch Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd oxydiert werden.  $\frac{n}{10}$  Natriumthiosulfatlösung wird nachgeschaltet, um mitgeführtes Jod zurückzuhalten. Nach dem Durchleiten wird die Jodlösung mit Natriumthiosulfat titriert. Der Jodverbrauch ist der Gesamtmenge an  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{SO}_2$  äquivalent. Der Gehalt an Schwefelwasserstoff wird in der üblichen Weise durch eine Parallelbestimmung mit Cadmiumacetat festgestellt. Durch Subtraktion der  $\text{H}_2\text{S}$ -Menge von der Gesamtmenge  $\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2$  wird die  $\text{SO}_2$ -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 von Gasstrom mitgeführtes Jod festgehalten wird. Nach dem Durchleiten wird die Jodlösung durch Titration mit Natriumthiosulfat entfärbt, und die durch die Jodoxydation aus  $\text{SO}_2$  entstandene Schwefelsäure mit  $\frac{n}{10}$  Natronlauge titriert und auf  $\text{SO}_2$  g/M<sup>3</sup> berechnet. Der Schw

Schwefelwasserstoffgehalt wird mit Cadmiumacetat in einer Parallelbestimmung ermittelt.

Bei beiden Verfahren werden  $H_2S$  und  $SO_2$  durch Jod oxydiert. Diese Jodoxydationen gehen nach folgenden Gleichungen vor sich:



Beim Verfahren I wird die zur Oxydation von  $H_2S$  und  $SO_2$  verbrauchte Menge Jod als quantitatives Maß für die Gesamtmenge an  $SO_2$  und  $H_2S$  benutzt. Beim Verfahren II werden die aus  $SO_2$  durch Einwirkung des Jodes gebildeten  $SO_4^{2-}$ -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  $SO_2 + H_2S$  durch Titration mit  $\frac{n}{10}$  Natriumthiosulfat ermittelt. In der durch Titration mit Natriumthiosulfat entfärbten 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 <sup>3</sup>	Verfahren I $SO_2$ g/Nm <sup>3</sup>	Verfahren II $SO_2$ g/Nm <sup>3</sup>
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

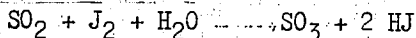
Die Ergebnisse für die Schwefeldioxydwerte weichen stark voneinander ab. Die Werte nach Verfahren II sind stets kleiner. Zur Aufklärung dieser Abweichung wurde eine bekannte Menge reines Schwefeldioxyd im Stickstoffstrom durch Jodlösung geleitet und die entstandene Schwefelsäure nach Entfärbung mit Thiosulfat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

Tafel II

Versuch	Angewandte Menge SO <sub>2</sub> in g	Durch Titration mit $\frac{n}{10}$ NaOH gefundenes SO <sub>2</sub> 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<sub>2</sub>-Werte sind stets zu niedrig. Diese Differenzen können folgendermaßen erklärt werden:

Bei der Oxydation von SO<sub>2</sub> 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 Natriumthiosulfat entfärbt. Die durch Oxydation entstandene Jodwasserstoffsäure macht aus Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> die entsprechende Thio-Säure frei, die äußerst instabil ist und nicht zu übersehende Umlagerungen erfährt. Diese Reaktionen sind für die verschiedenen falschen SO<sub>2</sub>-Werte bei der Titration mit Natronlauge verantwortlich zu machen. Als weiterer Beweis für dieses Verhalten der HJ-säure wur-

de 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 <sub>2</sub> S g	Gefundene Menge H <sub>2</sub> S 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<sub>2</sub> 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.<sup>1)</sup> Das zurückgebildete Jod täuscht demnach bei der Oxydation von H<sub>2</sub>S und SO<sub>2</sub> einen zu geringen Jodverbrauch vor. Ein weiterer Fehler, vor allem bei Koksgasuntersuchungen, entsteht durch Anlagerung von Jod an in Gas enthaltene ungesättigte Kohlenwasserstoffe.<sup>2)</sup> Diese Reaktion würde einen zu großen Jodverbrauch für die Oxydation von H<sub>2</sub>S und SO<sub>2</sub> ergeben.

1) Vergl. Treadwell, Analytische Chemie I, S. 305.

2) Schufftan: Gasanalyse in der Technik, Aufl. 1931, S. 39.

Als Fehlerquellen bei Verfahren I treten also auf:

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

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

3. Umsetzung des Jodwasserstoffes mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  und Zerfall der entstehenden Säure.

Zusammenfassend ist zu sagen, daß beide Verfahren für die Bestimmung von  $\text{SO}_2$  neben  $\text{H}_2\text{S}$  nicht brauchbar sind.

Im folgenden ist ein Verfahren angegeben, das es ermöglicht, die Bestimmung von  $\text{SO}_2$  neben  $\text{H}_2\text{S}$  einwandfrei durchzuführen.

Durch Veröffentlichungen von Mutschin u. Pollák<sup>3)</sup> ist bekannt, daß sich  $\text{SO}_4^{2-}$  durch Titration mit  $\text{BaCl}_2$  und Natriumrhodizonat als Tüpfelindikator quantitativ bestimmen läßt.

Diese Tatsache wurde für die vorliegenden Verhältnisse überprüft. Aus einer eingestellten Natriumsulfitlösung wurde mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $\text{SO}_2$  entwickelt und im Stickstoffstrom durch Jodlösung geleitet. Es wurde der Jodverbrauch bestimmt und das gebildete  $\text{SO}_4^{2-}$  anschließend in der Lösung nach der Rhodizonatmethode mit  $\text{BaCl}_2$  titriert.

Ergebnisse: Tafel IV

Versuch	Angewandte Menge $\text{SO}_2$ in g. bestimmt mit $\text{J}_2$	Gefundene Menge $\text{SO}_2$ in g durch Titration mit $\text{BaCl}_2$		
		1.	2.	Mittel
1.	0,0470	0,0476	0,0474	0,0475
2.	0,0530	0,0688	0,0632	0,0685

3) Zeitschrift für analytische Chemie 106, 385.

Die Werte zeigen eine hinreichende Übereinstimmung. Zur weiteren Erhärtung dieses Ergebnisses wurden Versuche durchgeführt, eine bekannte Menge  $\text{SO}_2$  bei Anwesenheit von  $\text{H}_2\text{S}$  zu bestimmen. Aus einer bekannten  $\text{Na}_2\text{S}_3$ -Lösung wurde mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eine bestimmte Menge  $\text{SO}_2$  entwickelt, was außerdem noch durch Titration mit Jod kontrolliert wurde. Das entwickelte Schwefeldioxyd wurde im Stickstoffstrom unter Zusatz von  $\text{H}_2\text{S}$ , das aus  $\text{Na}_2\text{S}$  entbunden wurde, durch Jodlösung geleitet, der Natriumthiosulfatlösung nachgeschaltet war. Die durch Oxydation entstandenen  $\text{SO}_4^{--}$ -Jonen wurden mit  $\text{BaCl}_2$  titriert.

Ergebnisse:

Tafel V

Versuch	Angewandte Menge $\text{H}_2\text{S}$ in g	Angewandte Menge $\text{SO}_2$ in g bestimmt mit $\text{J}_2$	Durch Titration mit $\text{BaCl}_2$ gef. Menge $\text{SO}_2$
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  $\text{SO}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$  in Koksgas nach den 3 Verfahren ermittelt.

Die Ergebnisse waren folgende:

Tafel VI

Versuch	$\text{H}_2\text{S}$ g/ $\text{Nm}^3$ bestimmt durch Cadmiumacetat	$\text{SO}_2$ g/ $\text{Nm}^3$		
		Verfahren I	Verfahren II	Neues Verfahren
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	0,20

Auf Grund der in Tafel IV und V wiedergegebenen Ergebnisse mit bekannten  $\text{SO}_2$ -Gehalten müssen die Werte nach dem neuen Verfahren als richtig bezeichnet werden. Die oben genannten 3 Fehlerquellen für Verfahren I und II können bei diesem Verfahren in Wegfall.

Es wird deshalb folgende neue Arbeitsweise zur Bestimmung von  $\text{SO}_2$  neben  $\text{H}_2\text{S}$  vorgeschlagen.

Das Gas wird zur Oxydation von  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{SO}_2$  durch Jodlösung hindurchgeleitet, der zum Auffangen von mitgerissenen Joddämpfen Natriumthiosulfat nachgeschaltet ist. Die aus  $\text{SO}_2$  durch Oxydation entstandene Schwefelsäure wird mit  $\text{BaCl}_2$  und Natriumrhodizonat als Tüpfelindikator titriert<sup>3)</sup> und auf  $\text{SO}_2$  g/ $\text{Nm}^3$  berechnet. Der  $\text{H}_2\text{S}$ -Gehalt wird durch eine Parallelbestimmung mit Cadmiumacetat ermittelt.

Zusammenfassung.

Zwei in der Technik angewandte Verfahren zur Bestimmung von  $\text{SO}_2$  neben  $\text{H}_2\text{S}$  wurden kritisch untersucht. Es zeigte sich, daß beide Verfahren ungenaue Werte ergeben. Es wurde deshalb ein neues Verfahren ausgearbeitet und dafür eine Arbeitsvorschrift angegeben.

Colorimetrischer Schwefelkohlenstoff-Nachweis  
in Gasen.

Erforderliche Reagenzien:

- 1.) 5 g KOH in 5-10 ccm H<sub>2</sub>O lösen und mit Äthylalkohol auf 100 ccm auffüllen.
- 2.) CsSO<sub>4</sub>-Lösung 2 %ig
- 3.) Eisessig

Das zu untersuchende Gas wird nach Vorreinigung mit verdünnter Kalilauge (H<sub>2</sub>S-Entfernung) 1/2 Stunde lang mit einer Geschwindigkeit von 0,5 Liter pro Minute durch ein Reagenzglas geleitet, das 5 ccm von Reagens 1.) enthält. Danach 1 Tropfen Reagens 2.) zusetzen und mit Eisessig ansäuern.

Schwefelkohlenstoff liefert dann Gelbfärbung bis Ausfällung eines gelben Niederschlags.

Vor Feinreinigung entsteht unter diesen Bedingungen dicke gelbe Trübung (entsprechend ca. 1-2 g CS<sub>2</sub>/100 ccbm).

Sy-Gas-Hauptleitung liefert nur noch geringe Färbung.