

Holtzen, den 14.-28. Februar 1938

000113

1. Die Bestimmungen des organisch gebundenen Schwefels als Schwefelwasserstoff.

Da die übliche Methode zur Bestimmung des organischegebundenen Schwefels zeitraubend ist und meist 24 Stunden später der endgültige Wert vorliegt, wurde untersucht, ob die Hydrolyse bzw. Hydrierung des org. Schwefels zu Schwefelwasserstoff quantitativ als Bestimmungsmethode anwendbar ist.



1. Versuch Platinspirale als Katalysator.

Zu diesem Zweck wurde Wassergas mit Wasser gesättigt, über eine glühende Platinspirale - 1m langer Draht, 0,5 mm Durchmesser geleitet, der gebildete Schwefelwasserstoff an Cadmiumacetat gebunden und massanalytisch (mit Jod/Thiusulfat) bestimmt. Der innere Durchmesser des Quarzrohrs betrug 20 mm, die Heizlänge etwa 28 cm (Marssofen).

Einfluss der Temperatur:

Um die erforderliche Reaktionstemperatur festzustellen, wurde 100 l/h Wassergas bei 70 ° mit Wasser gesättigt und bei versch. Temperaturen die H₂S-mengen bestimmt:

als Schwefelwasserstoff unzersetzt

500 °C	15,5 gS/100 m ³	30 %
600 °C	18,5 "	10 %
700 °C	20,0 "	3 %
800 °C	21,0 "	Spuren, die z.T. aus dem
900 °C	21,0 "	destill. Wasser stammen
1000 °C	21,0 "	(ca. 0,05 g S/100 m ³)

Im Wassergas, das als Ausgangsgas diente, waren etwa 21,0 g org S/100 m³. Bei entsprechender Verringerung der Strömungsgeschwindigkeit, würde man auch bei Temp. unter 800 eine vollständige Umsetzung zu H₂S erzielen.

Einfluss der Wasserbestättigung.

Sättigungstemp.	als H ₂ S	gS/100 m ³	unzersetzt
95-98°	----	20,5	
90°	----	21,1	Spuren unter 0,1g S/100m ³
80°	----	21,0	(1,02 g S/100 m ³ gefunden,
70°	----	21,3	da aber Blindprobe 0,96 g
60°	----	21,2	enhielt, bleiben 0,06 g
50°	----	21,0	S/100 m ³ unzersetzt
40°	----	21,2	
15°	----	21,5	
völlig trocken	----	22,0	

Die Temperatur der Platinspirale betrug in allen Fällen 900 bis 1000°, die Strömungsgeschwindigkeit 100 l/h.

Die Sättigungstemperatur spielt also keine Rolle. Es werden sich bei Gegenwart von Wasser wohl beide, der oben angegebenen Reaktionen abspielen.

Eine Änderung der Gaszusammensetzung tritt nicht ein:

	CO ₂	O ₂	CO	CH ₄	N ₂	H ₂
Ausgangsgas	6,3	0,0	39,8	0,5	2,3	51,0
Endgas	6,8	0,1	39,2	0,9	3,0	50,1

Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit:

Um das Maximum der Strömungsgeschwindigkeit festzustellen, wurde der Schwefelwasserstoffgehalt bei 900 bis 1000° und 80° Sättigungstemperatur, Wassergas bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten festgestellt:

50 l/h	----	20,6 g S/100 m ³
--------	------	-----------------------------

100 l/h --- 21,0 g S/100 m³
200 l/h --- 20,5 " "

Eine weitere Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit war nicht möglich, da schon bei 200⁰l/h apparative Schwierigkeiten auftraten (Zehnkugelrohr, geringe Wärmeabfuhr usw.).

Um festzustellen, ob das Platin oder die Quarzröhre Schwefel im Laufe der Zeit aufnehmen und beim Durchleiten nur wenig schwefelhaltiger Gase diesen hieran abgeben, wurde nach dem Durchleiten von etwa 3,0 m³ Wassergas auf Sy.-Gas umgestellt und nach dem Durchspülen der H₂S - Gehalt ermittelt.

Durch Verbrennung wurde im Synthesegas ein Gehalt von rund 0,4 g org. S/100 m³ festgestellt und als Schwefelwasserstoff wurden 0,25 und 0,41 g S/100 m³ gefunden.

Eine Aufnahme bzw. spätere Abgabe von Schwefel erfolgt also nicht

II. Versuch: Ohne Platinspirale - mit Quarzstückchen.

Um die Wirkung des Quarzes festzustellen, wurde die Platinspirale herausgenommen und Wassergas - bei 70⁰ gesättigt - bei 900⁰ durch das leere Quarzrohr geleitet, das eine geheizte Quarzoberfläche von rund 160 cm² bot (20 mm Durchm. und 28 cm Länge)

Bei einer Geschwindigkeit von

50 l/h wurden 8,5 g S/100 m³ = 41 % und bei

100 l/h " 5,6 " = 27 % des organischen

Schwefels umgesetzt.

Es wurden daher, um eine grössere Oberfläche zu bekommen, 40 cm² Quarzstückchen (Hirsekorngrosse) eingefüllt und bei rund 900-l^t Wassergas übergeleitet:

Bei 100 l/h wurden 21,7 g S/100 m³ und bei rund
200 l/h 22,2 g S/100 m³ als Schwefelwasserstoff
gefunden.

Einfluss der Sättigung:

Auch ohne Platinspirale blieben die Verhältnisse die gleichen, denn 100 l/h Wassergas - bei 900 bis 1000° - ergaben:

Bei einer Sätt. temp. von 70° etwa 22,1 g S/100 m³
bei " " " 15° " 21,3 g S/100 m³ und bei
vollständiger Trocknung mit CaCl₂ 22,7 g S/ 100³
als Schwefelwasserstoff im Endgas (21,6 g S/100 m³ im Ausg.gas)

Der Einfluss der Temperatur ist ebenfalls sehr gering, denn bei 700° befinden sich 22,5 g S/100 m³ als H₂S im Endgas.

Eine Aufnahme des Schwefels an den Quarzstückchen erfolgt ebenfalls nichtda, wie beim I. Versuch, im Sy-gas nur 0,25 und 0,22 g S/100 m³ gefunden wurde.

Zusammenfassung. Es ist also möglich mit Quarzstek oder mit einer Pt-spirale, mit oder ohne H₂O-sättigung, den org. geb. S bei Temp. von 700 - 1000° in H₂S zu überführen und somit den organisch geb. Schwefel als H₂S zu bestimmen.

2. Bestimmung des Schwefelkohlenstoffgehaltes im Wassergas.

Das von CO₂ befreite Gas (Durchleiten durch 30 %ige KOH) wurde zur Bestimmung des CS₂ als Xanthogenat, durch alkoholische KOH geleitet und das austretende Gas, durch Verbrennung, auf nicht ausgewachsene org. S-Bestandteile untersucht.

Durch Oxydation der ausgewachsenen S-Verbindungen wurden 19,7 g S/100 m³ gefunden nicht ausgewachsen waren 0,45 g S/100 m³.
(im A. G. waren 21,8 g S/100 m³)

Um die Auswachsung des org. Schwefels durch die einzelnen Lösungsmittel festzustellen, wurde Wassergas durch 30-%ige KOH und 96-%igen Alkohol geleitet und anschliessend verbrannt. Während die 30-%ige KOH nichts aufnahm, wurden von dem Alkohol etwa 45 % des org. Schwefels ausgewaschen.

30-%ige wässrige Kalilauge:

Im Ausg. gas	21,4 g S/100 m ³
nach dem Auswaschen	21,8 g S/100 m ³

Alkohol (96 %

Ausg. gas	21,8 g S/100 m ³
nach dem Auswaschen	12,0 g S/100 m ³

Der CS₂ - Gehalt s ist also auf diesem Wege nicht genau festzustellen.

Thiophen scheint in unserem Wassergas nicht oder nur in solchen Spuren zu sein, die unter der Erfassungsgrenze liegen, da eine Isatin-Schwefelsäure-Probe nach dem Durchleiten von 500 l W.G. nicht einmal einen blauen Anflug zeigte.