

B.V.A.-Arbeitsvorschrift Nr. 2.

Bestimmung von Schwefel in Gasen
durch Verbrennung.

1. Grundsätzliche Ausführung.

Verbrennen des Gases mit Luft oder Sauerstoff, nach Roelen-
Feist, Br.-Chem. 15, S. 187 - 192 (1934).
Auswaschen des gebildeten Schwefeldioxyds mit Natriumcar-
bonatlösung nach Wilson (Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed.,
1933), unter gleichzeitiger Oxydation zu Schwefeldioxyd.
Ermittlung der Schwefelmenge durch Titration oder durch
Fällung.

2. Das Gerät.

Das Gerät (s. Roelen-u. Feist, Br.-Chem. 15, S. 187 - 192
- 1934 -) ist aus beiliegender Skizze ersichtlich. Es
besteht im wesentlichen aus einem Verbrennungsraum (1)
mit Quarzfüße (8) und Spiralkühler (2) und aus Gasfla-
schen (3 - 7). Gas und Verbrennungsluft werden mittels
einer Wasserstrahlpumpe durch das Gerät hindurchgezogen.
Das Gas tritt durch eine Quarzfüße ein, deren Austritts-
öffnung dem Gasdruck angepasst sein muß;

die Verbrennungsluft wird durch einen besonderenutzen am Vererönnungsraum zugeführt. Die Verbrennungsgase werden im Spiralkühler gekühlt und anschließend durch 2 Waschflaschen (3 und 4) geleitet, wo der gebildete Schwefeldioxyd durch verdünnte Sodalösung herausgenommen wird. Als Waschflaschen dienen Schott'sche Fritzen-Waschflaschen (Nr. 101 a, G 1; Ø 6 cm, Höhe 20 cm).

Falls zu befürchten ist, daß mit der Luft störende Verunreinigungen (z.B. CO_2) eingeschleppt werden, wird der Luftstrom zuvor entsprechend gereinigt, z.B. durch Waschen mit 10 % Kalilauge, mit alkalischer Ferricyankaliumlösung (Zusammensetzung s. unten) oder auf andere zweckentsprechende Weise. Als Waschflaschen dienen die gleichen Waschflaschen, die zweckmäßig eine obere bauchige Erweiterung tragen, die mit Glaswolle gefüllt ist, um etwa mitgenommene Flüssigkeitsteilchen zurückzuhalten.

Beigt das Gas infolge starker Beladung mit Kohlenwasserstoffen z.B. mit Benzol, zur Rußabscheidung, so ist es zweckmäßig mit reinem Sauerstoff zu verbrennen oder das Gas bereits mit Luft vermischt der Brennerdüse zuzuführen, sodaß eine Rußentflammung entsteht.

3. Vorbereitung des Gerätes.

Erforderlich sind folgende Lösungen:

- a) n/10 Sodalösung,
- b) n/10 Salzsäure,
- c) alkalische Ferricyankaliumlösung (150 g Ferricyankalium, 185 g Natriumcarbonat wasserfrei, 1 Liter Wasser),
- d) Bromphenolblaulösung (wässrige Lösung).

Die zu verwendende Gasuhr wird frisch mit Wasser gefüllt, auf den richtigen Wasserstand eingestellt und durch längeres Durchleiten des zu untersuchenden Gases gesättigt. Die verwendeten Gummischläuche werden vorher mit Wasser gut ausgespült. Sodann füllt man die Waschflasche 6 mit alkalischer Ferricyan-

Kaliumlösung und die Waschflaschen 3 und 4 mit n/10 Natrium-
 lösung und Wasser, deren Mengen sich nach der erwartenden Schwefel-
 menge richten; das Wasser ist auf Neutralität gegenüber
 Bromphenolblau einzustellen.

Füllung der Waschflaschen 3 und 4 bei verschieden hohem
 Schwefelgehalt im Gas und für Verbrennung von 1000 Lit. Gas.

g S/100 m ³	Waschflasche 3		Waschflasche 4	
	cm ³ H ₂ O	cm ³ n/10 Na ₂ CO ₃	cm ³ H ₂ O	cm ³ n/10 Na ₂ CO ₃
30	100	20	50	10
15	"	15	"	5
3	"	3	"	2

Den Lösungen in den beiden Waschflaschen 3 und 4 setzt
 man einige Tropfen Bromphenolblaulösung zu. Falls das Gas
 mehr Schwefel enthalten sollte, als erwartet wurde, wird dies
 durch den Umschlag des Indikatoren in der ersten Waschflasche
 von blau nach gelbrot angezeigt. In diesem Falle beendet man
 sofort die Verbrennung.

Die Ferricyanalkaliumlösung der Waschflasche 6 kann für 2 - 3
 Bestimmungen verwendet werden, ist dann aber unter gleichzei-
 tiger Auswechslung der Glaswolle zu erneuern.

4. Ermittlung der zu verbrennenden Gasmenge.

Je höher der Schwefelgehalt eines Gases ist, umso weniger Gas
 braucht verbrannt zu werden, damit zur Wägung eine ausreichende
 Menge Natriumsulfat, zweckmäßig aber nicht mehr als 200mg,
 zur Verfügung steht. Andererseits genügen selbst bei sehr
 schwefelarmen Gasen 200 l, um trotz der geringen zur Wägung
 gelangenden Menge von BaSO₄ bei sorgfältigen Arbeiten eine
 ausreichende Genauigkeit der Bestimmung zu erhalten.

Schwefelgehalt des Gases g / 100 m ³	0,2	1	10	25
Liter Gas zu verbrennen	200	100	75	50
Darin mg Schwefel	0,4	1	7,5	12,5
Daraus zur Wägung mg BaSO ₄	2,9	7,3	54,6	91

Da in dem Gerät 200 l Gas in der Stunde verbrannt werden können, erfordert also eine Verbrennung höchstens 1 Stunde

5. Durchführung der Verbrennung.

Ist das Gerät vorbereitet und zusammengesetzt, verschließt man die Öffnung des Verbrennungsraumes mit einem Gummistopfen, legt an die Waschflasche 4 Vakuum an und stellt auf lebhaften Luftstrom ein, derart, daß ein zu starkes Schäumen der Ferricyankaliumlösung vermieden wird. Das Gas wird zunächst außerhalb des Verbrennungsraumes an der Quarzdüse zu einer kleinen Flamme entzündet. Dann wird der Brenner in den Verbrennungsraum eingeführt und gleichzeitig der Stand der Gasuhr abgelesen. Danach wird der Gasstrom mittels eines zwischen Gasuhr und Brenner angebrachten Quetschhahnes auf 100 - 200 l/ Stunde eingestellt. Mittels eines hinter den Vorlagen angebrachten, zweiten Quetschhahnes wird schließlich die Saugwirkung des Vakuums so gedrosselt, daß eine langgestreckte, schmale Flamme ausgebildet wird, die gleichmäßig, ruhig und ohne Rußbildung brennt.

Zur Beendigung der Verbrennung wird zuerst der Brenner herausgenommen, dann der Gasstrom abgestellt und der Stand der Gasuhr abgelesen. Dann wird die Brenneröffnung wieder mit einem Stopfen verschlossen und bis zum Erkalten des Rohres weiterhin gereinigte Luft durchgezogen. Nach kurzer Zeit ist das Verbrennungsrohr so weit erkaltet, daß es von der Brenneröffnung her durch Einspritzen von Wasser (gegen Cresophenolblau neutral!) mittels einer Spritzflasche mit

langen Ansatzrohr mit seitlich gebogener Spitze ausgespült werden kann. Dieses Wasser spült gleichzeitig die Kuhlspirale aus, indem es durch diese in die erste Vorlage abläuft.

6. Bestimmung des verbrannten Schwefels.

a) Durch Titration.

Die Inhalte der Vorlagen 3 und 4 werden mit destilliertem Wasser (gegen Bromphenolblau neutralisiert) in einen Erlemeyer-Kolben quantitativ übergeführt und mit n/10-Salzsäure bis zum Umschlag des Indikators (Bromphenolblau) von blau nach stabilblau titriert.

Sind a ccm n/10 Sodnlösung vorgelegt worden und
b ccm n/10 Salzsäure zur Rücktitration verbraucht worden, so sind in der verbrannten Gasmenge

$$(b - a) \cdot 1,6 \text{ mg S}$$

enthalten gewesen.

Sind c l Gas verbrannt worden, so ist der Schwefelgehalt des Gases

$$(b - a) \cdot 160 \text{ g S/100 m}^3 \text{ Gas.}$$

b) Durch Fällung.

Nach der Titration macht man die Lösung mit Soda wieder schwach alkalisch, engt auf ca. 100 cm³ ein und filtriert durch ein Weißbandfilter von etwa ausgeschiedenem Eisenhydroxyd und anderen festen Verunreinigungen ab. Dann säuert man mit Salzsäure an und fällt in der Siedehitze mit kochender verdünnter BaCl₂-Lösung. Nach zwölfstündigem Stehen bei 60 - 70° filtriert man durch ein kleines Filter Sehl. u. Sch. 589 Blauband (hart), wäscht zuerst mit heißem destilliertem Wasser aus, dem man einige Tropfen HCl zugesetzt hat, und zuletzt mit heißem destilliertem Wasser bis zur Chlorfreiheit.

Das trockene Filter mit Niederschlag wird im Platintiegel
vernacht, wobei darauf zu achten ist, daß das Filter nicht
mit rüssender Flamme verbrennt (Tiegel schräg stellen!).
Durch eine rüssende Flamme wird unter Umständen das BaSO_4
reduziert und der Tiegel angegriffen.

Werden d mg BaSO_4 ausgewogen, so waren in dem verbrannten
Gas

$d \cdot 0,1373$ mg in der vertr. Gasmenge bzw. bei
 c l verbranntes Gas,

$d \cdot 13,73 \frac{\text{mg}}{\text{BaSO}_4} \frac{1}{c} \text{ m}^3 \text{ Gas.}$

Soll der Schwefelgehalt nicht auf das unter Betriebsbedingun-
gen gemessene, sondern auf das auf Normalbedingungen
($0/760$ tr) reduzierte Gas bezogen werden, so muß die ver-
brannte Gasmenge c auf Normalbedingungen reduziert werden:

$$c \text{ (} 0/760 \text{ tr) l Gas} = c \cdot \frac{273 \cdot (p_0 + b - \dots)}{(273 + t) \cdot 760} \text{ n l Gas,}$$

wobei bedeuten:

- p_0 = Barometerstand in Torr
- b = Überdruck der Gasuhr in Torr
- = Dampfspannung des Wassers in Torr bei der Temperatur t
- t = Temperatur der Gasuhr in $^{\circ}\text{C}$.

Nach diesem Verfahren wird der gesamte im Gas vorhandene
Schwefel bestimmt (als H_2S vorhandener + organisch gebundener
S). Soll nur der organisch gebundene Schwefel bestimmt wer-
den, so schaltet man zwischen Gasuhr und Verbrennungsdüse
eine mit alkalischer Ferricyankaliumlösung gefüllte Wasch-
flasche (s. Skizze Nr. 7), welche den H_2S vollkommen ent-
fernt, den organischen Schwefel aber nicht aufnimmt.

000600

7. Genauigkeit.

Die Titration liefert in sehr kurzer Zeit (ca. 15 Minuten nach Beendigung der Verbrennung) einen ungefähr richtigen Wert, welcher meist etwas höher als der gewichtsanalytisch ermittelte S.-Gehalt liegt, im Durchschnitt + 0,5 g/100 cbm. Die Fällung als BaSO_4 ergibt bei sorgfältigen Arbeiten Werte, deren Abweichungen innerhalb folgender Grenzen liegen:

0,5 g bei einem Gehalt von ungefähr	30 g/100 m ³
0,3 g " " " "	10 - 1 g/100 m ³
0,1 g " " " "	weniger als 1 g/100 m ³

Oberhausen-Holten, den 4. Januar 1938.

Exp.: Koelen.

