BAG No. 1 30/4.13

I GASIFICATION

3. Gas Analysis

Ammoniaklaboratorium Op. Herr Dishelher

Labor.Bericht Nr. 15 vom 22.April 1938.

Dr. Fr. Grassner:

Untersuchung von Saarferngas (Schwefelverbindungen, Gehalt an Benzol, Cyan und Acetylen).

I.G.Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/Rhein Analytisches Laboratorium Oppau.

Untersuchung von Saarferngas.

(Schwefelverbindungen; Benzolgehalt, Cyan und Acetylen).

Für die Verarbeitung des Saarferngases auf Wasserstoff, Methan usw. war es von Wichtigkeit, die Nebenbestandteile und Verunreinigungen des Gases kennen zu lernen; insbesondere sollten die in dem Gas enthaltenen Schwefelverbindungen näher untersucht werden. Das Gas wurde für die einzelnen Untersuchungen im Analytischen Laboratorium Oppau entnommen; die technische Gasanalyse (Dr. Hieke) ergab folgende Zusammensetzung des Saarferngases:

| cos | : | 2,6; | 2,6; | 2,7; 2,7 | % |
|--|---|-------|-------|--|----|
| Unges.Kohlen- ** wasserstoffe | ; | | 3,1; | 3,0; 3,0 | % |
| 02 | : | 0,5; | 0,5; | 0,7; 0,7 | 95 |
| CO | | | 7,3; | 7,2; 7,3 | % |
| H ₂ | : | 52,3; | 53,0; | 51,9; 52,7 | % |
| CH ₄ | | 25,8; | | 26,0; 26,3 | % |
| NS | | 8,5; | | 8,5; 7,3 | % |
| and the second s | | | | and the second s | |

I. Die Schwefelverbindungen.

A) Die Bestimmung des <u>Gesamtschwefels</u> wurde durch Verbrennung von etwa 50 bis 100 Liter Gas mit gereinigter Luft an Platinnetz¹⁾ durchgeführt; im erhaltenen Kondensat wurde

¹⁾ Lab.Ber.Dr.Grassner, Ammoniaklabor.Oppau Nr.1435 vom 27.5.36.

SO4" über BaSO4 ermittelt. Die im Verlauf von 60 Tagen erhaltenen Schwefelwerte schwankten von 105,9 mg bis 171,1 mg Gesamt-S / cbm Gas red.; die einzelnen Werte sind aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich:

```
mg Gesamt S / cbm Gas red.
```

Mittelwert aus 60 Tagen : 128,9 (105,9-171,1) mg S

pro cbm Gas red,

Anorganische Schwefelverbindungen (H2S) konnten nicht nachgewiesen werden; Cadmiumacetatlösung blieb bei tagelangem Durchleiten des Gases völlig klar und farblos.

C) An organischen Schwefelverbindungen kommen in Betracht: Schwefelkohlenstoff, Merkaptane (CxHy-SH) ev.auch Thioaether (CxHy-S-CxHy) u.a., Thiophene und Kohlenoxysulfid. Die Bestimmung dieser Schwefelverbindungen wurde in folgender Weise vorgenommen:

Das Gas passierte nach Durchströmen eines Trockengasmessers und eines Chlorcalciumturmes ein auf -80° gekühltes Ausfriergefäss, das etwa 10 ccm absoluten Alkohol enthielt (oder mit Silberwolle1) gefüllt war). In diesem Ausfriergefäss wurden neben Benzol, dessen Homologen, Thiophenen und höher siedenden Merkaptanen, Thioaethern u.dergl. insbesondere Schwefelkohlenstoff herauskondensiert. Das Gas strömte dann durch zwei Energiewaschflaschen (eine mit Glasfritte), die mit je 400 ccm eines Gemisches von etwa 300 ccm ca. 1-n. methylalkoholischer Kalilauge und etwa 100 ccm ca. 1-n. wässeriger Kalilauge beschickt waren; Kohlenexysulfid bildet mit der alkoholischen Lauge die Verbindung CO2S(CH3)K. Daran schlossen sich zwei gewöhnliche kleine Waschflaschen, die mit destilliertem Wasser beschickt waren. Das Gas wurde mit etwa 15 bis 20 Liter Stundengeschwindigkeit mittels der Wasserstrahlpumpe durch die Waschvorrichtungen gesaugt; insgesamt wurden etwa 250 Ltr.Gas jeweils für eine Bestimmung verwendet.

1) Schwefelkohlenstoff.

Bei den ersten Versuchen zur Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs wurde in der Weise verfahren, dass in dem im Absorptionsgefass befindlichen Aethanol, das Benzole, Thiophene, Merkaptane u.ä. neben Schwefelkohlenstoff enthielt, letzterer kolorimetrisch nach Tischler2) bestimmt wurde. (Man versetzt mit einer alkoholischen Diaethylaminlösung und gibt Kupferacetat hinzu; es bildet sich das tief goldgelb gefärbte Cu-salz der Diaethyldithiocarbaminsäure). Oder man crwärmte das mit Silberwolle beschickte Absorptionsgefäss auf etwa und trieb den Schwefelkohlenstoff mit Luft in aethylalkoholische Kalilauge über. Das entstandene Kaliumaethylxanthogenat wurde mit Kupfersulfat titriert4). Von

¹⁾ Vergl.dazu Bericht Merseburg (Abt.f.Wirtschaftsprüfung) Nr.26 vom 1.8.35: CS in Krackgasen.
2) Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 4 (1932) S.146.
3) Siehe den oben erwähnten Bericht von Leuna Anm.1).

⁴⁾ J. Macagno, Gaz. chim. ital. 10, 485; W. Huff: CBLI. 2418 (1926).

beiden Methoden wurde aber deshalb Abstand genommen, weil bei der kolorimetrischen Methode-allem Anschein nach infolge der Verunreinigungen (Benzole usw) keine gut reproduzierbaren Werte erhalten wurden; bei der titrimetrischen Methode war der Umschlag unscharf.

Am besten bewährte sich die <u>direkte</u> Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs in etwa 30 bis 50 Ltr.Gas nach einer neueren Methode der South Metropolitan Gas Cp. 1); sie wurde für die weiteren Untersuchungen benutzt:

Man saugte ca.30 bis 50 Ltr. des mit Cadmiumocatatis sung gewaschenen und in einem Chlorealciumturm getrockneten Gases mit ca. 8 Ltr/Std.Strömungsgeschwindigkeit durch 20 bis 30 ccm einer 1 pigen Lösung von Piperidin (rein) in Monochlorbenzol (rein). Die Lösung befand sich in zwei kleinen Waschfläschehen oder in zwei-kleinen Zehnkugelröhren; ein Gasmesser schloss sich an. (Die Lösung verdunstetetwas, weshalb man nach einiger Zeit wieder eine kleine Menge der Piperidinlösung hinzufügte). Es bildete sich eine der Diaethyldithiocarbaminsäure analoge Piperidinverbindung, die mit Cu-salzen (z.B.Kupferoleat) ein intensiv braunes Cu.salz bildet.

Nach dem Durchleiten Spülte man die Waschfläschehen usw. mit Piperidin-Chlorbenzollösung aus und füllte auf 25 bis 50 ccm im Messzylinder auf. Zu einem aliquoten Teil, z.B. 20 ccm gab man 5 ccm einer 0,25 %igen Lösung von Kupferoleat in Monochlorbenzol und verglich mit Standardlösungen, z.B. 20 ccm Piperidin-Monochlorbenzol-Lösung + 0,9408 mg CS₂ - S + 5 ccm Kupferoleatlösung, nach 5 Min. in einem passenden Kolorimeter. Thiophen reagiert nicht, Kohlenoxysulfid gibt eine ähnliche Farbreaktion, die aber nach 5 Min. abblasst. Merkaptane stören kaum; sie sind in dem untersuchten Gas auch nur in geringer Menge enthalten (siehe später). S.5

¹⁾ Ref. Brennstoffchemie 18 (1937) S.465.

2) Kohlenoxysulfid.

Der Inhalt der beiden Methanol-Kalilauge-Wasch=
flaschen (siehe Seite 3), die neben Kaliumcarbonat die Ver=
bindung zwischen Kohlenoxysulfid und alkoholischer Kalilauge
enthalten, wurde mit Wasser in zwei geräumige Porzellan=
schalen übergespült und je 100 bis 200 ccm schwefelfreies
Perhydrol-Merck zugegeben. Nach dem Einengen auf dem Wasser=
bad wurde der Schaleninhalt mit verdünnter Salzsäure an=
gesäuert, in ein geräumiges Becherglas übergespült und
Sulfat als BaSO₄ gefällt. Da das erhaltene BaSO₄ Ba-salze
organischer Säuren enthalten kann, wurde es in einem Flatin=
tiegel mit Soda-Pottasche geschmolzen und erneut gefällt.

3) Merkaptane u.ä.

Merkaptane bilden mit Metallen Metallsalze;
Aethylmerkaptan z.B. gibt mit HgCl₂ eine Verbindung;
C₂H₅SHgCl (Beilstein). Für unsere Versuche wurde eine etwa
1/10-n.HgCl₂-Lösung, der etwas festes Natriumacetat zugesetzt worden war, benutzt.

Verhalten anderer organischer S-Verbindungen gegenüber der HgCl z-Lösung.

| ** | 5 | . 11 | Aethylmerkaptan + " | 11 | ١. | +1 | (| · = | Bofort dicker, |
|------|---|------|---------------------|------|----|------|---|--------------|-------------------------------|
| | | | in the state. | | | | V | • | voluminöser Niederschlag. |
| . 19 | 5 | mg | Schwefelkohlenstoff | + " | | . 11 | | , h <u>.</u> | keine Reaktion. |
| 11 | 5 | 11 | Diaethylsulfid | + 11 | | 11 | 1 | | allmähliche Kristallabscheid. |

¹⁾ Lab.Ber.Dr. Wachenheim, Amm. Lab. Op. Nr. 46 v. 22.6.1918.

messer durch zwei Waschflaschen, die je etwa 300 bis 400 ccm einer ca. 1/10-n.Mercurichloridlösung und einige Gramm Natriumacetat enthielten, gesaugt. (Strömungsgeschwindigkeit ca.20 bis 25 Ltr/Std.). Der gelblich-weisse Niederschlag wurde auf einem Glasfiltertiegel gesammelt, mit Wasser gut ausgewaschen, bei 105° getrocknet und gewogen. In einem Teil (ca. 0,5 g) wurde der S-Gehalt (z.B.nach Carius) bestimmt, wobei das erhaltene BaSO₄ mikroanalytisch aufgear= beitet wurde. Der gefundene Schwefel wurde auf die Gesamtmenge des Niederschlages und dann auf mg S / cbm Gas umgercchnet. Der Niederschlag hatte im Durchschnitt folgende Zusammen= setzung:

Hg = 80,20 %; Cl = 12,61 %; N = 0,16 %; S = 0,022 %; C = 3,15 %; H = 0,36 %; er besteht in der Hauptsache aus Quecksilberchlorür (ber.85,1 % Hg und 14,9 % Cl) und enthält neben etwas Hg-acetylid und - cyanid die S-Verbindungen der Mercaptane, Thioaether, Thiophene u.dergl.

4) Thiophen.

Versetzt man eine Thiophenlösung in Benzol oder Aethanol mit einer schwefelsauren Mercurisulfatlösung im Ueberschuss, so scheidet sich eine Quecksilberthiophenver= bindung ab, die nach Deniges 1) die Zusammensetzung: (HgSO₄ · HgO)₂ C₄H₄ S + 2 H₂O hat; Thiophen kann auf diese Weise quantitativ bestimmt werden. Versuche mit reinen Thiophenlösungen in Aethanol (z.B. 1,299 g Thiophen in 1 Ltr Aethanol; davon 10 ccm = 12,99 mg Thiophen) gaben zufrieden= stellende Ergebnisse; enthielt aber die Lösung noch Mer= kaptane (z.B. Aethylmerkaptan), so fielen die Werte zu hoch aus²). Aus diesem Grunde schied auch eine Bestimmung der

C.r. 120, S.781; Ber.27 (1895), S.348.
 Schwalbe (Ber.38 (1905), S.2208) erhielt bei der Bestimmung des Thiophens im Benzol nach der Deniges-Methode zu hohe Thiophenwerte.

Thiophene in dem im Absorptionsgefäss (S.3) befindlichen Aethanol, das neben Benzol, Merkaptanen u.ä. auch die Thiophene enthielt, aus; aus dem Gewicht des gelblichen (statt rein weissen) Niederschlags errechneten sich viel zu hohe Phiophenwerte.

Es wurde deshalb zur Bestimmung der Thiophene in folgender Weise verfahren:

Bei der Bestimmung der Benzole im Gas (s.Seite 9) werden diese an aktiver Kohle adsorbiert; mit den Benzolen scheiden sich von dem im Gas befindlichen organischen Gesamt-Schwefel (im Durchschn.128,9 mg S/cbm) im Mittel = 7,5 mg S/cbm = 5,8 % des Gesamt-S ab. Darunter befinden sich neben anderen organischen S-Verbindungen (Merkaptanen u.ä.) Thiophen und dessen Homologe. Vorversuche ergaben, dass bei der Destillation der Benzole, insbesondere die Fraktionen zwischen 79° und 100° (und auch noch zwischen 100° und 135°) die Thiophenreaktion mit Isatin-Schwefelsäure zeigten.

Siedekurve der Benzole im Saarferngas:

(60 ccm der mittels aktiver Kohle aus 60 cbm Gas erhaltenen Benzole wurden destilliert):

Eine direkte kolorimetrische Bestimmung der Thiophene nach Art der Thiophenbestimmung in Benzol nach Schwalbe¹⁾ in den einzelnen Fraktionen war nicht möglich, weil diese noch andere die Isatin-Schwefelsäure-Recktion störenden Stoffe enthielten. Es wurde deshalb nach Dimroth²⁾ nach Art der Isolierung

¹⁾ Ch.Ztg.1905, 29 S.895. 2) Ber.32 (1899), S.759; Ber.35 (1902), S.2035.

des Thiophens aus Handelsbenzol gearbeitet:

Je 10 cem der Fraktionen 3 und 4 wurden mit 15 cem einer
Lösung von 40 g HgO in 300 cem Wasser und 40 cem Eisessig
am Rückflusskühler ca. 3/4 Stunden gekocht. Der entstandene
Niederschlag (Thiophenquecksilberdiacetat und andere S-haltige Kondensationsprodukte) wurde abfiltriert, mit Alkohol
und Aether ausgewaschen und nach Zusatz von verd. Salzsäure
mit 5 cem thiophenfreiem Benzol destilliert. Im Destillat
wurde Thiophen kolorimetrisch nach Schwalbe¹⁾ bestimmt.

Gefunden: Frakt.3 (21 ccm) = 0,025 g Thiophon

4 (16.1 ") = 0,012 g "

0,037 g Thiophon in 60 cbm Gas

| Datum 1938 | S wis | b S als COS | c S als Merkaptane Thioather u.ä. | d S als Thiophen | zusammen a-d | gefunden Ges.S dch. Verbrenn. |
|---|--|--|---|------------------------|--|--|
| 2728.1. 51.11.2. 1.210.2. 1113.2. 1415.2. 1617.2. 2324.2. 2324.2. 233.3. 45.3. 78.3. 1112.3. 1415.3. 1415.3. 2122.3. 2324.3. 2829.3. 2829.3. 2031.3. 2.43.4. | 32,3 30,4 37,5 38,9 48,6 47,5 44,4 43,0 43,0 43,0 45,7 54,0 | 90,0 80,1 78,0 79,0 78,2 71,8 67,6 77,7 90,4 94,5 75,5 82,4 84,0 91,0 91,6 | 8743122356334577632 | Clmg | 131,2 117,5 120,4 114,5 118,6 118,5 129,1 131,5 145,4 121,5 149,4 152,9 137,7 148,7 | 134,7 120,0 127,6 117,3 107,0 109,4 110,3 129,6 129,0 145,9 127,9 127,9 143,9 145,2 151,2 151,2 151,2 151,2 |
| Mittel aus 59 Tagen | 42.5 (30,4- 60,0) | 83.6 (67,6- 102,0) | (1,4-8,9) | (1 mg | Aceky | |

¹⁾ Ch.Ztg.1905, 29 S.895.

II. Benzole.

Die Benzolbestimmung erfolgte nach der Methode von Berl¹⁾ durch Ueberleiten des Gases über aktive Kohle (T-Kohle), Freimachen der Benzole aus der Kohle durch überhitzten Wasserdampf und Messen in einer Mikrobürette. In den Benzolen wurde jeweils eine S-Bestimmung ausgeführt; auch die Thiophenbestimmung (s.Seite .7..) wurde in einzelnen Benzolfraktionen durchgeführt. (Das Siedeverhalten der Benzole s.S.7)

| Datum | ccm Benzole im cbm/Gns red. | mg S/cbm Gas red., der mit den Benzolen an T-Kohle absorbiert wird |
|---|--|---|
| 2224.11.37 2526.11.37 2729.11.37 911.12.37 1113.12.37 2427.12.37 1012.1.38 2426.1.38 2931.1.38 5 7.2.38 2224.2.38 3 5.3.38 5 7.3.38 | 1,68 1,06 1,28 1,34 1,10 1,21 1,16 1,37 1,13 1,11 1,14 1,28 1,17 | 8,8 8,7 7,9 6,8 9,9 7,6 6,7 7,0 5,8 7,3 6,5 |

Mittel aus 38 Tg. 1,23 (1,06-1,68)ccm Benzole/cbm Gas red.

III. Gesamt-Cyan.

Die Bestimmung erfolgte nach <u>Drehschmidt</u>², indem etwa 500 bis 800 ltr Gas in etwa 16 Std. durch zwei Glockenwasch-flaschen gesaugt wurden, die jede mit einem Gemisch von 50 ccm 10 %iger frischer Ferrosulfatlösung und 100 ccm 25 %iger Natronlauge beschickt waren. Nach dem Ausspülen der Wascheflaschen wurde die Flüssigkeit mit Salzsäure angesäuert, das Berliner Blau abfiltriert (ev.gehärtetes Filter) und mit

¹⁾ Zt.angow.Chem.34, 1921, S.125.

²⁾ Lunge-Berl, Methoden 1923, III, S.99.

wenig kaltem Wasser ausgewaschen¹⁾. (Das Eisenchlorid braucht nicht quantitativ ausgewaschen zu werden). Das Filter wurde auf dem Dampfbad in einem Becherglas mit etwas 10 %iger Kalilauge erwärmt und die entstandene Ferrocyankaliumlösung über ein Glasfilter abgesaugt. Nach dem Auswaschen des Filters wurde die Flüssigkeit in einer Platinschale mit Schwefelsäure abgedampft und der Rückstand schwach geglüht. Die Aufarbeitung des Eisenoxydes erfolgte entweder gravimetrisch, jodometrisch oder kolorimetrisch (1 g Fe = 2,79 g Cyan).

| Da tum | mg Gesamt-Cyan/cbm Gas red. |
|----------------|---|
| 3 4.3.38 | 1,70 |
| 7 8.3.38 | 0,25 |
| 910.3.38 | 0,44 |
| 1112.3.38 | militaria (m. 190) |
| 1415.3.38 | 3,43 |
| 1617.3.38 | 3,5 0 |
| 2223.3.38 | 9,60 |
| 2425.3.38 | 12,00 |
| 2728.3.38 | 7,40 |
| 2930.3.38 | 1.80 |
| 31.3.38 | 1.70 |
| 1 2.4.38 | 1.10 |
| 2 3.4.38 | 0,46 |
| Mittelwert aus | 25 Tagen = 3,7 (0,25 bis 12,0) mg Cyan /cbm |

IV. Acetylen.

In einer geeichten Gaswurst wurden etwa 2 Liter Gas mit 50 ccm Ilosvay'schem Reagenz geschüttelt; das entstandene Kupfersalz wurde durch ein Glasfilter abfiltriert und massanalytisch nach Willstätter u.M. schmann²) bestimmt. (1 ccm 1/10-n. KMnO₄ = 1,301 mg Acetylen).:

¹⁾ F.Weisser, Clem.Ztg.36 (1912) S.1285.

²⁾ Ber.53, (192)), S.939.

| Da tum | g Acetylen/com Gas red. |
|--|--|
| 7.1.38 14.1.38 15.1.38 4.3.38 7.3.38 8.3.38 9.3.38 | 2,02 1,81 2,00 2,39 1,76 2,33 2,26 2,26 |
| 11.3.38 14.3.38 15.3.38 | 2,58 1,98 1,87 |
| Mittel au 11 Tagen | 2,12 (1,76-2,58) |

Zusammenfassung.

Das Saarferngas wurde einer eingehenden Untersuchung auf Nebenbestandteile und Verunreinigungen unterzogen; es wurde gefunden im Kubikmeter Gas red.:

| a·) | Gesamt-S | | 128,9 | (105,9-171 | ,1) mg | s; Mi | ttel | ານຮ | 60 | Tg. |
|-----|-----------------------|--------|------------|-------------|-----------|---|-------------|------|----|------|
| į | Schwefelkohl stoff | = | | (30, 460,0 | | 11 | H. | 100 | 30 | |
| c) | Kohlenoxysul | fid ;= | 83,6 | (67,6-102, | 0) | U | ,lt , | 11 | 39 | :1 |
| | Merkaptane | | | (1,4-8,9 | | Ħ | 11 | 71 | 39 | 11 |
| e) | Thiophene | = | 1 1 | ng | | 2 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - | 11 ° | | | |
| f) | Benzole | | 1,2 | 3 (1,06-1,6 | 8) ccm. | | n i | . ti | 38 | - 11 |
| g) | Cyan | = | 3,7 | (0,25-12, | 0) mg | · · · · · · · · · · · · · · · · · · · | 11 | | 25 | |
| h) | Acetylen | = | 2,12 | 2 (1,76-2,5 | 8) g | · | , II | 15 | 11 | it. |

Eassier

Analytisches Laboratorium Oppau, 22. April 1938.

Livas