

Ein Beitrag zur Bestimmung von SO_2 neben H_2S in technischen Gasen.

Von Dipl.-Ing. ROTH und Dr.phil. OHME, Dortmund.

Bei der Überwachung der Trockengasreinigung ergibt sich die Notwendigkeit, SO_2 neben H_2S zu bestimmen. Hierfür fanden in der Technik unter anderen 2 Verfahren Anwendung, die kritisch untersucht wurden. Die Arbeitsvorschriften für diese beiden Verfahren sind folgende:

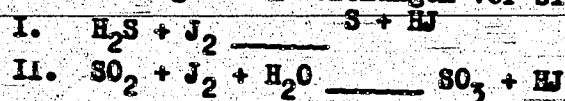
I. Verfahren:

Das Gas wird durch $n/10$ Jodlösung hindurch geleitet, wodurch Schwefelwasserstoff und Schwefeloxyd 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 H_2S und SO_2 äquivalent. Der Gehalt an Schwefelwasserstoff wird in der üblichen Weise durch eine Parallelbestimmung mit Cadmiumacetat festgestellt. Durch Subtraktion der H_2S -Menge von der Gesamtmenge $\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2$ wird die SO_2 -Menge erhalten.

II. Verfahren:

Das Gas wird durch $\frac{n}{10}$ Jodlösung geleitet, wobei der Schwefelwasserstoff und Schwefeloxyd durch Jod oxydiert werden. $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfat wird nachgeschaltet, wodurch vom Gasstrom mitgeführtes Jod festgehalten wird. Nach dem Durchleiten wird die Jodlösung durch Titration mit Natriumthiosulfat entfärbt, und die durch die Jodoxydation aus SO_2 entstandene Schwefelsäure mit $\frac{n}{10}$ Natronlauge titriert und auf SO_2 g/Nm berechnet. Der Schwefelwasserstoffgehalt wird mit Cadmiumacetat in einer Parallelbestimmung ermittelt.

Bei beiden Verfahren werden H_2S und SO_2 durch Jod oxydiert. Diese Jodoxydation geht 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 Einwirken des Jodes gebildeten SO_4 -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 in $\text{SO} + \text{H}_2\text{S}$ 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

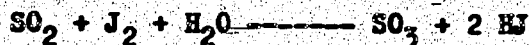
Vers.	Mit Cd-acetat bestimmte Menge H_2S g / Nm	Verfahren I SO_2 g / Nm	Verfahren II SO_2 g / Nm
1	2,20	0,303	0,0141
2	2,74	0,58	0,00336
3	3,19	0,254	0,0126
4	0,15	0,27	0,00927

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

Vers.	Angewandte Menge SO_2 in g	Durch Titration mit $\frac{n}{10}$ NaOH gefundenes SO_2 in g	Fehlmenge in %
1	0,0605	0,0560	-7,4
2	0,0535	0,0485	-9,4
3	0,0345	0,0310	-6,1

Die durch Titration mit $\frac{n}{10}$ Natronlauge gefundenen SO_2 -Werte sind stets zu niedrig. Diese Differenzen können folgendermassen erklärt werden: Bei der Oxydation von SO_2 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 Natriumsulfat entfärbt. Die durch Oxydation entstandene Jodwasserstoffsäure macht aus $Na_2S_2O_3$ die entsprechenden Thio-Säure frei, die äusserst instabil ist und nicht zu übersehende Umlagerung erfährt. Diese Reaktionen sind für die verschiedenen falschen SO_2 -Werte bei der Titration mit Natronlauge verantwortlich zu machen. Als weiterer Beweis für dieses Verhalten der HJ-Säure wurde 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

Vers.	Angewandte Menge H_2S g	Gefundene Menge H_2S durch Titra- tion 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 gleichen 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_2 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.

1) Das zurückgebildete Jod tauscht demnach bei der Oxydation von H_2S u. SO_2 einen zu geringen Jodverbrauch vor. Ein weiterer Fehler, vor allem bei Koksgasuntersuchungen entsteht durch Anlagerung von Jod an im Gas enthaltene ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Die Reaktion würde zu grossen Jodverbrauch für die Oxydation von H_2S und SO_2 ergeben.

Als Fehlerquelle bei Verfahren I treten also auf:

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

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

3. Umsetzung des Jodwasserstoffes mit $Na_2S_2O_3$ u. Zerfall der entstehenden Säure.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass beide Verfahren für die Bestimmung von SO_2 neben H_2S nicht brauchbar sind.

In folgenden ist ein Verfahren angegeben, das es ermöglicht, die Bestimmung von SO_2 neben H_2S einwandfrei durchzuführen.

Durch Veröffentlichungen von Matschin u. Pollak³⁾ ist bekannt, dass sich SO_4^{2-} durch Titration mit $BaCl_2$ und Natriumrhodizonat als Tüpfelindikator quantitativ bestimmen lässt.

Diese Tatsache wurde für die vorliegenden Verhältnisse überprüft. Aus einer eingestellten Natriumsulfitlösung wurde mit H_2SO_4 SO_2 entwickelt und im Stickstoffstrom durch Jodlösung geleitet. Es wurde der Jodverbrauch bestimmt und das gebildete SO_4^{2-} anschliessend in der Lösung nach der Rhodizonatmethode mit $BaCl_2$ titriert.

Tafel IV

Vers.	Angewandte Menge SO ₂ in g, bestimmt mit J ₂	Gefundene Menge SO ₂ in g durch Titration mit BaCl ₂		
		1.	2.	Mittel
1	0,0470	0,0476	0,0474	0,0475
2	0,0680	0,0688	0,0682	0,0685

Die Werte zeigen eine hinreichende Übereinstimmung. Zur weiteren Erhärtung dieses Ergebnisses wurden Versuche durchgeführt, eine bekannte Menge SO₂ bei Anwesenheit von H₂S zu bestimmen. Aus einer bekannten Na₂SO₃-Lösung wurde mit H₂SO₄ eine bestimmte Menge SO₂ entwickelt, was ausserdem noch durch Titration mit Jod kontrolliert wurde. Das entwickelte Schwefeldioxyd wurde im Stickstoffstrom unter Zusatz von H₂S, das aus Na₂S entbunden wurde, durch Jodlösung geleitet. Der Natriumthiosulfat nachgeschaltet war. Die durch Oxydation entstandenen SO₄-Ionen wurden mit BaCl₂ titriert.

Tafel V

Vers.	Angewandte Menge H ₂ S in g	Angewandte Menge SO ₂ in g bestimmt mit J ₂	Durch Titration mit
			BaCl ₂ gefundene Menge SO ₂
1	0,0001	0,033	0,033
2	0,0002	0,033	0,033
3	0,0124	0,165	0,166

Die Übereinstimmung der Werte ist sehr gut.

Es wurde nun DO₂ und H₂S im Koksgas nach dem 3. Verfahren ermittelt.

Die Ergebnisse waren folgende:

Tafel VI

Vers.	H ₂ S g/Nm ³ bestimmt durch Cadmiumacetat	SO ₂ g / Nm ³		
		Verfahren I	Verfahren II	Neuer Verf.

Auf Grund der in Tafel IV u. V wiedergegebenen Ergebnisse mit bekannten SO₂-gehalten müssen die Werte nach dem neuen Verfahren als richtig bezeichnet werden. Die oben genannten 3 Fehlerquellen für Verfahren I u. II kommen bei diesem Verfahren in Wegfall.

Es wird deshalb folgende neue Arbeitsweise zur Bestimmung von SO₂ neben H₂S vorgeschlagen.

Das Gas wird zur Oxydation von H₂S u. SO₂ durch Jodlösung hindurch geleitet, der zum Auffangen von mitgeführten Joddämpfen Na₂S₂O₃ nachgeschaltet ist. Die aus SO₂ durch Oxydation entstandene Schwefelsäure wird mit BaCl₂ und Natriumrhodizonat als Ruffelindikator titriert³⁾ und auf SO₂ g/Nm³ berechnet. Der H₂S-Gehalt wird durch eine Parallelbestimmung mit Cadmiumacetat ermittelt.

Zusammenfassung: Zwei in der Technik angewandte Verfahren zur Bestimmung von SO₂ neben H₂S wurden kritisch untersucht. Es zeigte sich, dass beide Verfahren ungenaue Werte ergeben. Es wurde deshalb ein neues Verfahren ausgearbeitet und dafür eine Arbeitsvorschrift angegeben.