

Analytisch-technische Untersuchungen

Nachweis von Spuren von Schwefelwasserstoff in SO₂-haltigen Gasen

Von Dr. J. FISCHER, Analytische Forschungs- und Beratungsstelle der Metallgesellschaft, Frankfurt a. M.

In verschiedenen technischen Prozessen ist ein etwaiger Gehalt von H₂S in SO₂-haltigen Gasen nicht ohne Interesse. Es wurde deshalb untersucht, bis zu welchen Grenzen herab H₂S neben großen Mengen SO₂ in einfacher Weise nachweisbar ist.

Von den üblicherweise zum Nachweis von H₂S verwendeten Reagentien scheidet ein großer Teil wegen der Gegenwart von SO₂ von vornherein aus. So verliefen verständlicherweise Vorversuche mit Blei-Salzen unter den zufordernden Bedingungen negativ; ebenso die Reaktion mit Nitroprussidnatrium. Eine gute Empfindlichkeit zeigte die Reaktion mit verd. Silbernitrat-Lösung — in konz. Lösungen fällt Silbersulfit aus —, die darauf näher untersucht wurde.

Versuchsdurchführung.

Das für die Versuche verwendete Gasgemisch war

Stickstoff mit etwa
8,5% SO₂
8,5% CO₂
0,5% O₂
0,3—0,0002% H₂S.

Die einzelnen Bestandteile der Mischung wurden Stahlflaschen entnommen und enthielten die in diesen Gasen normalerweise vorhandenen Verunreinigungen, so der Stickstoff etwas Sauerstoff, dem der Sauerstoff-Gehalt der vorstehend genannten Gasmischung entstammt. Nur der Schwefelwasserstoff wurde in einem Kippsschen Apparat entwickelt. Eine Reinigung und Trocknung der Gase fanden nicht statt. Die einzelnen Gasmengen wurden vor dem Mischen mit geeichten Bremskapillar-Strömungsmessern¹⁾ gemessen. Zunächst wurden die drei Hauptgase in einem Mischgefäß I vereinigt, das durch ein enges Rohr mit einem zweiten Mischgefäß (II) verbunden war, in dem die Zumischung des Schwefelwasserstoffs erfolgte. Während die Hauptmenge der Gasmischung (insgesamt ~ 1200 cm³/min) nach Durchperlen einer hoch mit Wasser gefüllten Waschflasche (zur Druckerhöhung im gesamten System) zum Abzug ging, konnten für den Nachweis wahlweise kleinere Mengen Gas (100—300 cm³/min) aus dem Mischgefäß I oder II entnommen und so in einfacher Weise stets der Ausfall einer Reaktion mit dem der Blindprobe verglichen werden. Zur genügend genauen Dosierung der sehr kleinen H₂S-Mengen konnten außerdem die Teilgasströme I und II unter Verwendung zweier weiterer Strömungsmesser in meßbarem und beliebig einstellbarem Verhältnis gemischt werden, so daß auch ein Gassstrom mit sehr kleinem Gehalt an H₂S mit befriedigender Genauigkeit hergestellt werden konnte. Eine Kontrolle des H₂S-Gehaltes der Gasmischung geschah nach Fortlassung der SO₂-Zumischung durch eine gravimetrische Bestimmung in der üblichen Weise durch Fällen als Cadmiumsulfid, Umwandeln in Kupfersulfid und Auswägen als Kupferoxyd.

Für den Nachweis wurden die auf ihre Eignung zu prüfenden Reagentien in kleine Reagensgläschchen gefüllt und nacheinander aus Gefäß I und II Gas in langsamem Strom durch die Flüssigkeit hindurchperlen gelassen. Vielfach fielen dabei weiße, schwer

¹⁾ Riesenfeld, Chemiker-Ztg. 51, 678 [1927].

lösliche Sulfite aus. Arsenige Säure, Silbernitrat und Quecksilber(I)-nitrat ergaben aber auch bei geringem H₂S-Gehalt noch eine positive Reaktion (Gelb- bzw. Schwarzfärbung).

Feste Träger²⁾ für das Nachweisreagens zeigten etwa die gleiche Empfindlichkeit, aber eine recht große Trägheit. Silbernitrat auf Aluminiumgel war etwas empfindlicher als auf Kieselgel, jedoch waren wesentliche Unterschiede nicht festzustellen.

Es zeigte sich weiterhin, daß bei Anwendung der Reagentien als Tüpfelfleck auf Filterpapier die Empfindlichkeit des Nachweises beträchtlich erhöht und die Bequemlichkeit seiner Handhabung wesentlich gesteigert wird. Ein Tröpfchen der Reagenslösung, auf einen Streifen Filterpapier gebracht und gegen die aus einer dünnwandigen Capillare (l. W. ~ 1 mm) ausströmenden Gase (Strömungsgeschwindigkeit max. 300 cm³/min) gehalten, ergab meist nach wenigen Sekunden eine intensive Färbung. Zur Ermittlung der günstigsten Nachweisbedingungen wurden verschiedene Papierarten und -sorten untersucht und die Konzentration der Reagenslösung variiert. Am zweckmäßigsten ist Filterpapier, wobei die Sorte keine Rolle spielt. Die untersuchten Silbernitrat-Konzentrationen waren 5, 1 und 0,1%. Die größte Empfindlichkeit wurde bei Verwendung 5%iger Lösung erreicht, in diesen Konzentrationen kamen dann auch die anderen Reagentien zur Anwendung. Der Tropfen auf dem Filterpapier muß noch feucht sein; nach dem Trocknen nimmt die Nachweisempfindlichkeit beträchtlich ab.

Versuchsergebnisse.

Diese sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt, die in der ersten Spalte den H₂S-Gehalt der untersuchten Gasmischung (0,3—0,0002% H₂S) enthält, in den folgenden die Farbänderung, die die am Kopf aufgeführten Reagentien auf einem Streifen Filterpapier erleiden, sowie die Zeit, innerhalb der die Veränderung eintritt. Am unteren Ende der Tabelle sind die Anwendungsbereiche der einzelnen Reagentien zusammengestellt, so daß es leicht möglich ist, eine unbekannte H₂S-Konzentration einzugabeln. Für die ersten Untersuchungen, bei denen Angaben über den H₂S-Gehalt nicht vorhanden sind, ist die Verwendung von Quecksilber(I)-nitrat zu empfehlen, das bis zu den kleinsten untersuchten H₂S-Gehalten augenblicklich eine Schwarzung ergibt, und von Kupfer(II)-sulfat, das wegen der guten Beständigkeit und Gradation der damit erhaltenen Färbungen vor den anderen den Vorzug verdient.

Für den qualitativen Nachweis ist Quecksilber wegen seiner Empfindlichkeit, für eine größtenteils ordnungsmäßige Schätzung Kupfer wegen seiner guten Gradation und der Beständigkeit der erzielten Färbung besonders geeignet.

Frl. H. Wittich sei bedankt für die Durchführung der experimentellen Arbeiten. Eingege. 8. September 1943. [A. 37.]

²⁾ U. S. Dep. Interior, Bur. Mines, Rep. Invest. 3276 [1935]. Nach F. Bayer: Gasanalysen, 1938, S. 84.

Reaktion von H₂S mit verschiedenen Reagentien.

Reagens ^{a)} : H ₂ S-Gehalt %	Quecksilber(I)		Silber		Kupfer(II)		Arsen(III)		Cadmium(II)		Zinn(II)		Wismut(III)		Antimon(III)	
	Farbe	Zeit	Farbe	Zeit	Farbe	Zeit	Farbe	Zeit	Farbe	Zeit	Farbe	Zeit	Farbe	Zeit	Farbe	Zeit
0,3	schw.	sof.	schw.	sof.	braun	sof.	gelb	lang.	gelb	sof.	braun	lang.	schwach	braun	schwach	gelb
0,1	schw.	sof.	braun	sof.	braun	sof.	gelb	5"	gelb	3"	hellbraun	15"	—	30"	—	30"
0,03	schw.	sof.	schw.	2"	hellbraun	sof.	schwach	30"	hellgelb	15"	—	60"	—	—	—	—
0,01	schw.	sof.	schw.	15"	braun	20"	schwach	60"	schwach	20"	—	—	—	—	—	—
0,003	schw.	sof.	hellbraun	30"	hellbraun	40"	schwach	120"	schwach	120"	—	—	—	—	—	—
0,001	schw.	sof.	hellbraun	30"	schwach	50"	gelb	120"	—	—	—	—	—	—	—	—
0,0003	schw.	sof.	schwach	15"	braun	80"	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,0002	schw.	sof.	schwach	15"	braun	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Bemerkungen	etwa nach 1 h abblasen		dunkelt am Licht nach		beständig, gute Gradation		Färbung schwach, verblaßt langsam wieder		—		—		—		—	
Anwendungsbereich bzw. untere Nachweisgrenze	für qualitativen Nachweis besonders geeignet		0,1—0,0002%		0,3—0,0003%		0,003%		0,01%		0,1%		0,3%		0,3%	

^{a)} Die Reagentien waren 5%ige Lösungen folgender Salze:

1. HgNO₃ aq 2. AgNO₃ 3. CuSO₄·5 aq 4. As₂O₃ in HCl gel. 5. CdSO₄·8/3 aq 6. SnCl₂·2 aq 7. Bi(NO₃)₃·5 aq 8. Sb₂O₃ in HCl gel.

schw. = schwarz
— = keine Reaktion