

146. UV.-spektrophotometrische Bestimmung von Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff in Gasen¹⁾

von Ernst Geiger, Horst Nobs und Peter Halasz

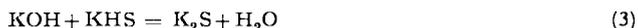
(20. IV. 59)

In der Literatur sind viele Methoden für die Bestimmung von Schwefelwasserstoff²⁻⁴⁾ und Schwefelkohlenstoff⁵⁾ in Gasen beschrieben worden. Alle Methoden bestimmen diese zwei Komponenten nach getrennten Verfahren. In der vorliegenden Arbeit beschreiben wir eine Methode, die es gestattet, Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff in methylalkoholischer Kalilauge zu absorbieren und nebeneinander spektrophotometrisch auszuwerten.

Bei der Absorption von Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff setzen sich diese Produkte nach den bekannten Gleichungen 1 und 2 um.



Die Komponenten KOH und KHS der Gleichung 2 stehen noch miteinander im Gleichgewicht 3:



Das Methylxanthogenat besitzt ein ausgeprägtes Extinktionsmaximum bei 302 $m\mu$, die Sulfidverbindung hat ein Maximum bei 229 $m\mu$, absorbiert aber bei 302 $m\mu$ nicht (s. Fig. 1). Wenn die Extinktionskoeffizienten für das Xanthogenat bei 302 $m\mu$ und 229 $m\mu$ sowie für das Sulfid bei 229 $m\mu$ bekannt sind, können die Verbindungen nebeneinander spektrophotometrisch bestimmt werden.

Die Extinktionskoeffizienten ϵ für die Xanthogenatgruppe wurden von verschiedenen Autoren⁶⁻⁹⁾ bestimmt und diskutiert. TREIBER⁶⁾ bestimmte die molaren Extinktionskoeffizienten verschiedener Xanthogenate und errechnete daraus einen Mittelwert von 14800 bei 302 $m\mu$. MAURICE & MULDER⁷⁾ fanden rund 18000, wäh-

¹⁾ Diese Methode hat sich besonders bei der Schnellbestimmung von H_2S und CS_2 in den Arbeitsräumen von Viskosespinnereien bewährt.

²⁾ E. FIELD & C. S. OLDACH, Ind. Eng. Chemistry, Analyt. Ed. **18**, 665 (1946); J. K. FOGO & M. POPOWSKY, Analyt. Chemistry **21**, 732 (1949).

³⁾ E. GEIGER, Textilrundschaue **7**, 186 (1952); W. SONNENSCHNEIN & K. SCHÄFER, Z. analyt. Chem. **140**, 15 (1953).

⁴⁾ E. TREIBER, H. KOREN & W. GIERLINGER, Mikrochem. **40**, 32 (1952-53); F. C. RIESENFELD & H. K. ORBACH, Petrol. Eng. **25**, June C 32-38 (1953); W. LANG & E. MADER, Z. analyt. Chem. **145**, 180 (1955); B. PHILIPP, Faserforsch. Textiltechn. **9**, 36 (1958); E. B. OFFUT & L. U. SORG, Analyt. Chemistry **27**, 429 (1955); B. M. JACOBS & M. M. BRAVERMAN, Analyt. Chemistry **29**, 1349 (1957).

⁵⁾ E. TREIBER & H. KOREN, Chem. Ing. Techn. **25**, 192 (1953); H. DEMUS, Faserforsch. Textiltechn. **5**, 65 (1954); D. N. FINKEL'SHTEIN, Zhur. Analyt. Khim. **12**, 754 (1957).

⁶⁾ E. TREIBER, Kolloid Z. **130**, 39 (1953).

⁷⁾ M. I. MAURICE & I. L. MULDER, Mikrochimica Acta, **1957**, 662.

⁸⁾ I. P. DUX & L. H. PHIFER, Analyt. Chemistry **29**, 1842 (1957).

⁹⁾ E. SCHAUENSTEIN & E. TREIBER, Melliand Textilberichte **32**, 43 (1951).

rend DUX & PHIFER⁸⁾ für das Cellulosexanthogenat 15900 bei 303 $m\mu$ angeben. Diese immerhin beträchtlichen Abweichungen veranlassten uns, den Extinktionskoeffizienten für das Xanthogenat neu zu bestimmen, wobei wir speziell die Abhängigkeit des Extinktionsmaximums in verschiedenen Lösungsmitteln untersuchten. Vor den Messungen wurde das von uns verwendete BECKMAN-DU-Spektralphotometer mit einer Quecksilberdampfampe geeicht.

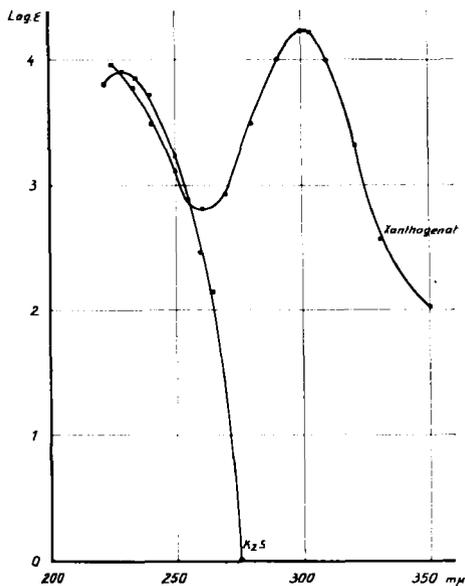


Fig. 1

Wir stellten uns Stammlösungen von Kaliumäthylxanthogenat *pro anal.* Merck in verschiedenen Lösungsmitteln her. Diese Stammlösungen wurden nochmals mit dem entsprechenden Lösungsmittel verdünnt und die Extinktionen bei den jeweiligen Maxima gemessen. Wenn E die Extinktion, M das Molekulargewicht und C die Konzentration in g/l der Substanz bedeutet, so ist der molare Extinktionskoeffizient $\epsilon = M \cdot E/C$. Sämtliche Stammlösungen wurden jodometrisch kontrolliert. Tab. 1 zeigt die Xanthogenatlösungen in den verschiedenen Medien mit den zugehörigen Wellenlängen und Extinktionskoeffizienten.

Tabelle 1. Extinktionskoeffizienten ϵ von Xanthogenat

Lösungsmittel	ϵ	λ_{\max}	Lösungsmittel	ϵ	λ_{\max}
0,1-n. NaOH	16740	301,5	2-n. NaOH	16560	301,5
0,1-n. NaOH	16760	301,5	2-n. NaOH	16590	301,5
0,1-n. NaOH	16540	301,5	96-proz. Äthanol	16720	303
0,1-n. NaOH	16500	301,5	96-proz. Äthanol	16770	303
0,05-n. NaOH	16360	301,5	H ₂ O	16360	301
0,05-n. NaOH	16550	301,5	H ₂ O	16500	301

Gleiche Resultate erhielten wir bei der Herstellung des Kaliumäthylxanthogenates aus CS₂ und äthylalkoholischer KOH.

Wir finden in Übereinstimmung mit MAURICE & MULDER⁷⁾, dass die Extinktionsmaxima vom Lösungsmittel abhängig sind. Der von uns bestimmte mittlere Extinktionskoeffizient ist aber wesentlich verschieden von den Werten, die MAURICE & MULDER gefunden haben. Wir können aber auch keine Übereinstimmung mit den von TREIBER⁶⁾ sowie DUX & PHIFER⁸⁾ bestimmten Koeffizienten feststellen.

Die molaren *Extinktionskoeffizienten von Natriumsulfid* in Wasser wurden von H. LEY & B. ARENDS¹⁰⁾ bei verschiedenen Wellenlängen bestimmt. Sie finden für Na₂S in Wasser bei 234 mμ und 222 mμ einen molaren Extinktionskoeffizienten von 4246. Bei Messungen mit 410 Mol. NaOH im Überschuss geben diese Autoren log ε mit 2,5 an. Unsere Messungen zeigen völlig andere Resultate (s. Tab. 2). Wir vermuten, dass die von LEY & ARENDS verwendeten, sehr verdünnten Sulfidlösungen schon vor der Messung teilweise oxydiert waren.

Tabelle 2. *Extinktionskoeffizienten ε von Natriumsulfidlösungen*

Lösungsmittel	1-n. wässrige KOH	2-n. wässrige KOH	1-n. äthylalkohol. KOH	1-n. methylalkohol. KOH
ε	7620	7620	7600	8100

Bei 229 mμ und 302 mμ fanden wir folgende mittlere Extinktionskoeffizienten für das Xanthogenat und für das H₂S in methylalkoholischer KOH (Tab. 3).

Tabelle 3. *Mittlere Extinktionskoeffizienten ε̄ für CH₃OCS₂K und H₂S*

Wellenlänge mμ	Komponente	ε̄	s _ε	s _{ε̄}	n
229	CS ₂	7560	152	44	12
302	CS ₂	17090	234	60	15
229	H ₂ S	8100	233	48	24
302	H ₂ S	0	—	—	—

ε̄: mittlerer molarer Extinktionskoeffizient
s_ε: mittlerer Fehler der Einzelmessung
s_{ε̄}: mittlerer Fehler des Mittelwertes, n: Anzahl der Messungen

Für die Berechnung der CS₂- und H₂S-Konzentration gelten die von KORTÜM¹¹⁾ aufgestellten Gleichungen 4, 5, 6 und 7, worin m₁ die Extinktion bei 302 mμ und m₂ die Extinktion bei 229 mμ bedeutet.

$$m_1 = \epsilon A_1 \cdot C_{CS_2} + \epsilon B_1 \cdot C_{H_2S} \tag{4}$$

$$m_2 = \epsilon A_2 \cdot C_{CS_2} + \epsilon B_2 \cdot C_{H_2S} \tag{5}$$

Daraus berechnen sich:

$$C_{CS_2} = \frac{m_1 \cdot \epsilon B_2 - m_2 \cdot \epsilon B_1}{\epsilon A_1 \cdot \epsilon B_2 - \epsilon A_2 \cdot \epsilon B_1} \tag{6}$$

$$C_{H_2S} = \frac{m_2 \cdot \epsilon A_1 - m_1 \cdot \epsilon A_2}{\epsilon A_1 \cdot \epsilon B_2 - \epsilon A_2 \cdot \epsilon B_1} \tag{7}$$

¹⁰⁾ Z. physikal. Chem. B 15, 311 (1931).

Setzt man die mittleren Extinktionskoeffizienten in die Gleichungen 6 und 7 ein, so wird:

$$C_{CS_2} = m_1/17090 \text{ (Mole/l)} \quad (8)$$

oder $C_{CS_2} = m_1 \cdot 4,455 \cdot 10^{-3} \text{ (g } CS_2\text{/l)} \quad (9)$

und $C_{H_2S} = \frac{m_2 \cdot 17090 - m_1 \cdot 7560}{17090 \cdot 8100} \text{ (Mole/l)} \quad (10)$

oder $C_{H_2S} = (m_2 \cdot 4,207 - m_1 \cdot 1,861) \cdot 10^{-3} \text{ (g } H_2S\text{/l)} \quad (11)$

Ein Berechnungsbeispiel wird weiter unten gegeben.

Für die Absorption von CS_2 und H_2S verwendeten wir die in Fig. 2 skizzierte Apparatur. In der ersten Absorptionsröhre mit einem Glasfilter G_1 befindet sich ca. 1-n. methylalkoholisches KOH, in der zweiten dest. Wasser für die Absorption des abdestillierenden Methanols. Mit Hilfe der Niveaufässer werden während 1 Std. 4–5 l Luft durch die Absorptionsröhren geleitet. Die Extinktionen beider Lösungen werden dann nach der Vereinigung und entsprechender Verdünnung mit dest. Wasser bei 229 $m\mu$ und 302 $m\mu$ gemessen.

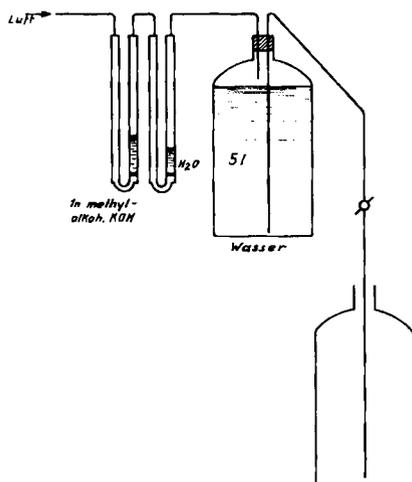


Fig. 2

Zur Kontrolle, ob das gebildete K_2S nicht durch Sauerstoffeinwirkung oxydiert wird, leiteten wir durch eingestellte Sulfidlösungen in 1–2 Std. ca. 4 l Luft und kontrollierten die Extinktionen erneut (Tab. 4).

Gleiche Konstanz zeigten die Methylxanthogenatproben.

Wir prüften die neue Methode, indem wir eingestellte Sulfid- und Kaliumäthylxanthogenatlösungen im bestimmten Verhältnis mischten, die Extinktionen bei 302 $m\mu$ und 229 $m\mu$ bestimmten und die Konzentrationen aus den Formeln 9 und 11 berechneten (s. Tab. 5).

Zur Berechnung der Analysenstreuungen haben wir in Reihenversuchen unsere Methode mit der massanalytischen Bestimmung verglichen.

¹¹⁾ Kolorimetrie, Photometrie und Spektrometrie, S. 31, Springer-Verlag, 1955.

Tabelle 4. Einfluss der Luft auf die Extinktionsmessungen von K_2S

Extinktionen am Anfang	Extinktionen am Ende	l Luft	Zcit in Min.
0,135/0,132	0,137	4,2	85
	0,130	4,0	105
	0,134	4,5	100
0,286/0,287	0,288	4,0	120
	0,193/0,191/0,193	0,196	4,3
0,294/0,296/0,287	0,198	4,2	120
	0,290	4,0	90
	0,288	4,0	90
	0,298	4,0	90
0,612	0,286	4,0	60
	0,609	4,0	60
0,370	0,368	4,2	90

Tabelle 5. Kontrollversuche

Komponente	K_2S			Xanthogenat		
vorhanden mg	87,9	17,5	87,4	43,0	86,2	4,3
gefunden mg	87,1/86,8	17,8	86,2	42,9/43,1	86,8	4,4

Es wurden einerseits 10 Proben einer bestimmten Viskose mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und das gebildete H_2S und CS_2 in 3 ml methylalkoholischer KOH aufgefangen, und andererseits von 10 Proben derselben Viskose das durch die Zersetzung gebildete H_2S in 0,02-n. Silbernitrat und das CS_2 in 13,6-proz. methylalkoholischer Kalilauge aufgefangen. H_2S und CS_2 der ersten 10 Proben wurden optisch bestimmt. Bei den übrigen 10 Proben wurde das überschüssige Silbernitrat mit 0,02-n. Ammoniumrhodanid zurücktitriert und das gebildete Kaliummethylxanthogenat in essigsaurer Lösung mit 0,01-n. Jodlösung bestimmt. Die Resultate beider Methoden sind in Tab. 6 zusammengefasst.

Tabelle 6. Statistischer Vergleich der Methoden

Methode	Komponente	Mittelwert in %	s	\bar{s}	n
spektralphotom. . .	CS_2	2,30	0,034	0,010	11
	H_2S	0,196	0,0084	0,0025	11
Massanalyse . . .	CS_2	2,31	0,054	0,017	10
	H_2S	0,158	0,021	0,0065	10

Die massanalytische Bestimmung liefert für das H_2S grundsätzlich zu tiefe Werte, welche durch die Analysenmethode bedingt sind.

Ausführung der Messungen. – 1. *Methylalkoholische ca. 1-n. KOH.* 56 g ca. 86-proz. Kaliumhydroxyd *pro anal.* MERCK werden in 900 ml Methanol *pro anal.* gelöst und nach Filtration durch einen Glasfiltertiegel G 4 auf 1000 ml aufgefüllt.

2. *CS_2 - und H_2S -Absorptionslösungen.* In die erste der in Fig. 2 angegebenen Glasfilterröhren von 30 cm Länge und 10 mm Durchmesser werden 3 ml methylalkoholische KOH, in die zweite 2 ml dest. Wasser abpipettiert. Mit Hilfe der Niveaufässer lässt man nun eine bestimmte, durch Wägen kontrollierte Wassermenge ablaufen, wodurch ein der abgelaufenen Wassermenge direkt entsprechendes Luftvolumen durch die Glasfilterröhren gesaugt wird.

3. *Messung.* Der Inhalt der beiden Glasfilterröhren wird gut mit dest. Wasser in einen Messkolben gespült und auf 100 ml aufgefüllt. Diese verdünnte Lösung wird *sofort* gegen 3 ml methylalkoholische 1-n. KOH, die mit dest. Wasser auf 100 ml verdünnt wurde, bei 229 m μ und 302 m μ gemessen. Es werden von der verdünnten Lösung jedesmal 3 Parallelbestimmungen angesetzt und für die Berechnung der Mittelwert der Messungen genommen. Die 3 ml alkoholische KOH sind für beide Lösungen genau abzumessen, weil Methanol eine beträchtliche Eigenextinktion aufweist.

4. *Berechnungsbeispiel:*

Extinktionen: bei 229 m μ : $m_1 = 0,211; 0,210; 0,211$; Mittel 0,211

bei 302 m μ : $m_1 = 0,357; 0,359; 0,355$; Mittel 0,357

Durchgesaugte Luftmenge: 4,00 l

mg CS₂/4,00 l Luft = $0,357 \cdot 4,455/10 = 0,159$

mg CS₂/m³ Luft = $0,159 \cdot 1000/4 = 40$

mg H₂S/4,00 l Luft = $(0,211 \cdot 4,207 - 0,357 \cdot 1,861)/10 = 0,022$

mg H₂S/m³ Luft = $0,022 \cdot 1000/4 = 5,5$

5. *Bestimmung der molaren Extinktionskoeffizienten.* — a) *Schwefelkohlenstoff als Xanthogenat.* 300–500 mg reinstes CS₂ werden in methylalkoholischer 1-n. KOH gelöst und mit der gleichen Lösung auf 200 ml verdünnt. Von 30 ml dieser Lösung wird die Einwaage durch Jodtitration mehrmals kontrolliert. 10 ml davon werden mit methylalkoholischer KOH 1-n. auf 200 oder auf 500 ml aufgefüllt. 3 ml davon werden dann mit dest. Wasser auf 100 ml verdünnt und die Extinktion m_2 sofort gegen eine gleichverdünnte methylalkoholische KOH bei 229 m μ und 302 m μ gemessen. Die molaren Extinktionskoeffizienten ϵ berechnen sich dann aus der Formel 12.

$$\epsilon_{\lambda} = \frac{76,14 \cdot m_{\lambda}}{\text{g CS}_2/1000 \text{ ml}} \quad (12)$$

b) *Schwefelwasserstoff.* 56 g KOH 86-proz. *pro anal.* MERCK werden in einem Litermesskolben in 600 ml Methanol *pro anal.* sowie 100 ml dest. Wasser gelöst und mit Methanol aufgefüllt. In ca. 200 ml dieser Lösung wird so viel reines H₂S eingeleitet, dass 10 ml davon 10–14 ml Jodlösung verbrauchen. Wird die methylalkoholische KOH nicht mit Wasser verdünnt, fällt nach kurzer Zeit Kaliumsulfid aus. 10 ml der konzentrierten Sulfidlösung werden mit alkoholischer Kalilauge auf 200 ml oder 500 ml aufgefüllt. 3 ml dieser verdünnten Lösung werden mit dest. Wasser auf 100 ml aufgefüllt und die Extinktion der Lösung *sofort* gegen eine gleichkonzentrierte alkoholische Kalilauge bei 229 m μ gemessen. Diese verdünnte Sulfidlösung darf nicht stehen bleiben und nicht mehrmals gemessen werden, weil das Sulfid sehr schnell durch Photolyse zersetzt wird. Der molare Extinktionskoeffizient ϵ berechnet sich aus Formel 13.

$$\epsilon_{229} = \frac{110,26 \cdot m_{229}}{\text{g K}_2\text{S}/1000 \text{ ml}} \quad (13)$$

Zusammenfassung

Es wird eine Methode beschrieben, die gestattet, aus Luft absorbierten CS₂ und H₂S in einem Arbeitsgang spektralphotometrisch zu messen. Die dazu benötigten molaren Extinktionskoeffizienten von CS₂ und H₂S werden neu bestimmt.

Chemisches Laboratorium der STECKBORN KUNSTSEIDE AG.