

Beiträge zur Kenntnis der Steinkohlengasentschweflung

Von F. Foerster † und E. v. Sahr¹⁾

Mit 10 Figuren

(Eingegangen am 23. Oktober 1935)

I. Die Schwelung ausgebrauchter Gasreinigungsmasse

1. Allgemeines

Die schwefelhaltigen Bestandteile des Steinkohlengases sind in der Hauptsache Schwefelwasserstoff. Bis in die neueste Zeit hinein wurde zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs fast ausschließlich Eisenoxydhydrat in trockenem Zustand z. B. als Raseneisenerz, Luxmasse, Lautamasse usw. angewandt.

Diese eisenhaltige Gasreinigungsmasse besteht gemäß ihrem Verwendungszweck in der Hauptsache aus Eisenoxydhydrat und Wasser. Da sie aus natürlichem Raseneisenerz und den Abfällen der Tonerdefabrikation angemischt wird, enthält sie außerdem eine große Anzahl von Begleitstoffen, die in diesen Ausgangsmaterialien vorhanden waren. Zur Auflockerung werden ferner zuweilen Sägespäne zugesetzt und schließlich werden während des Reinigungsvorganges selbst nicht nur Schwefel, sondern auch verschiedene andere Gasbestandteile von der Gasmasse festgehalten. Feld²⁾ erwähnt in seinen Untersuchungen über die Cyanbestimmung in der Gasmasse bereits eine ganze Anzahl derartiger Stoffe.

¹⁾ Diss. E. v. Sahr, Dresden 1932. Die noch bei Lebzeiten meines unvergeßlichen Lehrers, Herrn Geh.-Rat Prof. Dr. Dr.-Ing. e. h. Fritz Foerster abgeschlossenen und textlich niedergelegten Untersuchungen habe ich nach seinem Tode zu dieser stark gekürzten Abhandlung zusammengefaßt.
E. v. Sahr.

²⁾ Feld, Journ. f. Gasbel. 1903, 561.

In der nachfolgenden Übersicht sind die wichtigsten Bestandteile der ausgebrauchten Gasreinigungsmasse nach der Literatur¹⁾ zusammengestellt worden:

Na, NH_4 , Al, C, Si, N, S, Mn, Fe, gebunden an O (als Oxyde), an H (als Kohlenwasserstoffe) und, soweit Kationen, an die Säuren H_2CO_3 , $\text{H}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, HSCN , H_2SiO_3 , H_3PO_4 , H_2S . Bestandteile undefinierter Zusammensetzung: Teer, Wurzelfasern, Sägespäne, Streutorf.

Die ausgebrauchte Gasreinigungsmasse, im folgenden kurz Masse genannt, enthält etwa 50% freien Schwefel, der aus ihr durch einfache trockne Destillation, im folgenden Schwelung genannt, wiedergewonnen werden kann. Die Schwelung ist schon seit langem von den verschiedensten Seiten vorgeschlagen worden²⁾, ohne daß es bisher zu einer allgemeinen praktischen Durchführung dieser Vorschläge gekommen wäre. Nur Gluud³⁾ erwähnt die großtechnische Destillation von Eisenoxydhydrat enthaltendem Rohschwefel, der aus Gasen mit einer Aufschwemmung von Eisenoxydhydrat gewonnen wurde.

Der erste Vorschlag findet sich im D.R.P. 229 vom Jahre 1877, nach dem die Masse in Retorten unter gleichzeitigem Durchleiten von überhitztem Wasserdampf destilliert werden soll. Das chemische Zentralblatt enthält bis in die neueste Zeit hinein eine erhebliche Zahl von Vorschlägen und Patenten zur Destillation von Masse, die jedoch nichts wesentlich Neues enthalten und mehr die praktische Durchführung betreffen.

Beim Erhitzen der Masse wird voraussichtlich nicht nur der Schwefel abdestillieren, sondern es werden auch die zahlreichen anderen in der Masse enthaltenen Stoffe mit dem Schwefel oder miteinander in Reaktion treten. Ein Teil des Schwefels wird also in Form von nichtflüchtigen Sulfiden, z. B. Eisensulfid usw. im Rückstand verbleiben. Zum Teil werden sich die anderen Stoffe oder deren Reaktionsprodukte verflüch-

¹⁾ Bössner, Verwertung ausgebrauchter Gasreinigungsmassen. Lunge, Handbuch der Schwefelsäureindustrie Bd. I. Schäfer, Einrichtung und Betrieb eines Gaswerkes. Bertelsmann, Lehrbuch der Leuchtgasindustrie.

²⁾ Lunge, Handbuch der Schwefelsäureindustrie I, 32.

³⁾ Gluud, Ber. d. Ges. f. Kohlentechnik II, 142.

tigen und zusammen mit dem Schwefel wieder niederschlagen. Außerdem geben die Cyanverbindungen, Wurzelfasern, Sägespäne usw. kohlenstoffhaltige Rückstände, die erfahrungsgemäß viel Schwefel zurückhalten¹⁾. Dieses vorauszusehende, wenig befriedigende Ergebnis dürfte der Grund gewesen sein, weshalb bisher die Masse in der Technik nicht geschwelt, sondern nur abgeröstet wurde.

2. Die Schwelapparatur

Da Schwefel mit Metallen in der Wärme in Reaktion tritt, erschien es nicht zweckmäßig, die Schwelung im Fischer'schen Schwelapparat vorzunehmen. Einige orientierende Schwelversuche mit diesem Apparat ergaben auch, daß dieser sich im Inneren und im Ansatzrohr mit einer schwarzen Sulfid-

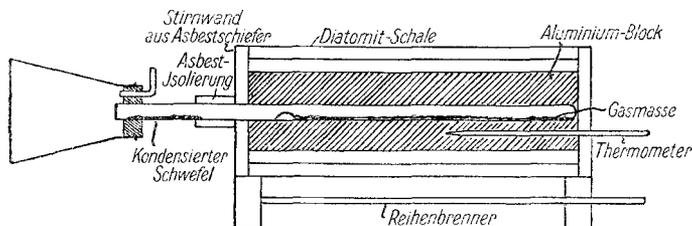


Fig. 1. Schwelapparatur

schicht überzog und daß das Ansatzrohr durch einen besonderen Brenner warm gehalten werden mußte, weil es sich sonst durch den erkalteten Schwefel verstopfte.

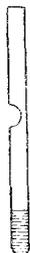
Es erschien daher zweckmäßig, die Schwelung in einem an einem Ende zugeschmolzenen Glasrohr (Weite etwa 16 mm) vorzunehmen, wobei als Vorteil bei einer wagerechten Anordnung des Rohres noch die geringe Schichtdicke der zu verschwelenden Masse hinzukam. Das Glasrohr wurde in einem liegenden Aluminiumblockofen (vgl. Fig. 1) erhitzt, der eine ähnliche Form wie der von F. Fischer²⁾ für katalytische Gasreaktionen empfohlene Ofen hatte.

Erhebliche Schwierigkeiten bereitete der Abschluß der Gasmasse gegen das offene Ende des Schwelrohres, der schließlich auf folgende

¹⁾ Grünert, Diss. Dresden 1928.

²⁾ Fischer u. Tropsch, Brennstoffchemie 8, 333 (1927).

einfache Weise erreicht wurde. Nach dem Einwägen der Masse wurde das Rohr fast senkrecht gehalten und etwa 200 mm vom zugeschmolzenen Ende entfernt erhitzt. Durch Saugen mit dem Munde wurde an dieser Stelle eine brückenartige Einbuchtung in das Rohr eingezogen, durch die das Übertreten der Masse in die andere Rohrhälfte während der Schwelung sehr gut verhindert werden konnte (vgl. Fig. 2). Nach dem Erkalten des Rohres wurde die Masse durch Klopfen über das Rohr bis zur Einbuchtung gleichmäßig verteilt und dieses wurde dann in den Aluminiumblockofen eingeführt.



Das Schwelrohr bildete zugleich die Vorlage, indem es etwas länger gehalten wurde. Im kälteren Teil des etwa 150 mm aus dem Ofen herausragenden Rohres kondensierte sich der Schwefel und nach Beendigung des Versuches wurde dieser Teil zur weiteren Untersuchung einfach abgesprengt. Das aus dem Ofen herausragende Rohrstück wurde weiterhin mit Asbestpapier isoliert und durch diese verlangsamt Abkühlung konnte eine befriedigende Kondensation des Schwefeldampfes erreicht und das Austreten von Schwefelnebeln vermieden werden¹⁾.

Das während der Schwelung entweichende Wasser wurde in einem auf das offene Ende aufgeschobenen Erlenmeyerkolben aufgefangen. Der Ofen wurde mit einer geringen Neigung aufgestellt, um ein Zurückfließen des Wassers in den Ofen und damit ein Zerspringen des Schwelrohres zu vermeiden.

3. Die Schwelversuche

a) Vorbereitung und Untersuchung des Ausgangsmaterials

Die zu schwelende Masse wurde zunächst entsprechend dem Vorschlage von W. Feld²⁾ unter öfterem Umwenden in flachen Schalen längere Zeit an der Luft getrocknet. Nach sorgfältigem Zerkleinern wurde die Masse durch ein Sieb mit 5000 Maschen auf 1 qcm getrieben und in einer Glasbüchse aufbewahrt.

Zur Bestimmung des Schwefelgehaltes wurden 10 g Masse in bekannter Weise im elektrisch beheizten Soxhletapparat mit Schwefelkohlenstoff oder Benzol extrahiert. Nach dem Abtreiben des Lösungsmittels, Durchleiten von Stickstoff bei 70° und schließlichem Abkühlen wurde der Kolben gewogen. Dieser Extrakt bestand aus Schwefel und aus teerigen Substanzen. Sein Schwefelgehalt wurde nach der weiter unten beschriebenen Methode von Järvinen ermittelt.

b) Die Ausführung der Schwelung

Das Schwelrohr wurde mit 8 g Masse beschickt, in der oben geschilderten Weise mit einer Brücke versehen und im

¹⁾ A. Grüner, Ztschr. anorg. Chem. 56, 145 (1907); O. Ruff u. G. Graf, Ber. 40, 4199 (1907); Ztschr. anorg. Chem. 58, 209 (1908); E. Grünert, Diss. Dresden 1928.

²⁾ W. Feld, Journ. f. Gasbel. 1903, 561.

Al-Blockofen in 90 Minuten auf 500° C erhitzt, dort 15 Minuten gehalten und wieder Abkühlen gelassen. Nun wurde das Schwelrohr herausgenommen und in ihm durch vorsichtiges Neigen und Klopfen der Schwelrückstand auf dem Boden gesammelt. Hierauf wurde der das Destillat enthaltende Teil abgesprengt.

4. Die Untersuchung der Schwelprodukte

a) Die Untersuchung des Rückstandes

Der Rückstand sah zufolge seines Gehaltes an Eisensulfid und verkokten organischen Substanzen schwarz aus. Er war schwach gebacken und wurde, da sein Gewicht bei längerem Stehen an der Luft zunahm, nach dem Wiegen in einem Wägeschälchen aufbewahrt.

In diesem Rückstand wurde der Schwefelgehalt durch Verbrennen von 0,3 g Eschkamischung im Sauerstoffstrom nach Foerster und Probst¹⁾ bestimmt.

Der Eisengehalt konnte gleichzeitig in derselben Analyse ermittelt werden, weil das Eisen und alle übrigen Bestandteile vor der Fällung mit Bariumchlorid entfernt werden mußten. (Mehrfaches Abdampfen der vereinigten Verbrennungsprodukte in einer Schale mit konz. Salzsäure unter Zusatz von Jodammonium. Unlöslichmachen und Abfiltrieren der Kieselsäure. Fällung des Eisens mit Ammoniak. Abfiltrieren und Wiederauflösen des Eisens, Reduzieren mit Zinnchlorür und Titration mit n/10-Kaliumpermanganat nach Zimmermann-Reinhardt).

b) Die Untersuchung des Destillates

Das Destillat war von gelber Farbe, es haftete ihm ein Geruch nach Naphthalin und organischen Schwefelverbindungen an. Es bestand in der Hauptsache aus Schwefel, der aber, wie bereits vorausgesagt, stark durch Salze verunreinigt war, die sich in und neben ihm auf der ganzen Länge des Rohres abgeschieden hatten. Diese Salze waren zum Teil hygroskopisch und bestanden größtenteils aus Ammonrhodanid und Ammoncarbonat.

Zur Bestimmung der Ausbeute an destilliertem Schwefel wurde dieser aus dem Rohrabchnitt mit Schwefelkohlenstoff extrahiert, nachdem vorher die Salze mit warmem Wasser ausgelaugt worden waren. Im Extrakt wurde der Schwefelgehalt wieder nach der Methode von Järvinen bestimmt.

¹⁾ Landgraf, Diplomarbeit Dresden 1927; Foerster u. Probst, Brennstoffchemie 4, 357 (1923).

5. Die Versuchsergebnisse

Es wurden zwei verschiedene Versuchsreihen durchgeführt. In dem einen Falle wurde bei Atmosphärendruck, im anderen Falle wurde bei Unterdruck geschwelt, indem der Druck mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe auf 14 mm Quecksilbersäule gehalten wurde. In letzterem Falle konnte eine höhere Ausbeute an Schwefel erzielt werden. Durch Erhöhung des Vakuums auf 1 mm (Benutzung einer Ölpumpe) konnte diese nicht noch weiter gesteigert werden.

Ergebnisse

1. Schwefelgehalt der Masse 53,0%, Einwaage 8,0 g

2. Schwelung bei Atmosphärendruck

	Gewicht in g	Schwefelgehalt in g	% des Gesamt- schwefels in %
Rückstand . . .	3,08	0,695	22,5
Destillat . . .	3,47	3,13	90,2
Verlust . . .	1,45	—	—

3. Schwelung bei 14 mm Quecksilbersäule

	Gewicht in g	Schwefelgehalt in g	% des Gesamt- schwefels in %
Rückstand . . .	2,71	0,475	17,5
Destillat . . .	4,04	3,50	86,6
Verlust . . .	1,25	—	—

Durch verminderten Druck konnte also die Ausbeute an Schwefel im Destillat von 74% auf 83% gesteigert werden.

Der Rückstand enthielt bei den bei Atmosphärendruck durchgeführten Schwelungen auf 1 Atom Eisen 1,4 Atome Schwefel. Die Zusammensetzung des im Rückstand enthaltenen Eisensulfids würde sich somit der Formel Fe_2S_3 nähern. Beim Erhitzen von Eisenoxydhydrat mit Schwefel entsteht nach Wöhler¹⁾ Pyrit, der Eisen und Schwefel im Verhältnis 1:2 enthält. Im vorliegenden Falle konnte also die Grenzzusammensetzung nicht ganz erreicht werden. Bei längerem Liegen an der Luft und wiederholtem Anfeuchten oxydierte sich der Rückstand zu Eisenoxydhydrat und Schwefel unter gleichzeitiger Bildung von Ferrisulfat. Seine Farbe blieb jedoch, wohl zufolge des Koksgehaltes, schwarzgrau.

¹⁾ E. Müller, Das Eisen S. 296.

II. Die Untersuchung und Reinigung des Gasschwefels

1. Die Bestimmung des Reinschwefelgehaltes

Die analytische Bestimmung des Gehaltes an Reinschwefel in Proben von elementarem Schwefel, ist mit gewissen Schwierigkeiten verbunden, deren Beseitigung in der Literatur auf verschiedene Weise vorgeschlagen wird. Nach einer Überprüfung verschiedentlicher Angaben, wurden einige Methoden näher untersucht.

a) Die Oxydation mit Salpeter- und Salzsäure im geschlossenen Rohr bei 80—100° C

Bei dieser ziemlich langwierigen Methode wurden bei Beachtung aller Vorsichtsmaßregeln brauchbare Werte erhalten. Das Rohr wurde mit einem Tuch umwickelt und 3 Stunden im Wasserbade erhitzt. Es erwies sich aber als notwendig, das Erhitzen wenigstens zweimal zu unterbrechen. Nach dem jedesmaligen Abkühlen mußte das Rohr herausgenommen und kräftig umgeschüttelt werden. Sonst wurde der Schwefel nicht vollständig gelöst.

b) Die Oxydation mit Brom in alkalischer Lösung

Das Auflösen des Schwefels in der alkalischen Bromlösung beanspruchte erhebliche Zeit. Außerdem machte es sich unangenehm bemerkbar, daß in der Wärme aus dem Glas Kieselsäure in Lösung ging, die vor der Ausfällung des Bariumsulfates entfernt werden mußte.

c) Die Oxydation mit Brom in saurer Lösung nach Järvinen¹⁾

Die Methode erwies sich als recht brauchbar. Sie hat gegenüber der Oxydation in alkalischer Lösung den Vorteil, daß die Lösung hernach keine Fremdsalze und keine Kieselsäure enthält.

0,1—0,2 g Schwefel wurden in einen 500 ccm fassenden Erlenmeyerkolben eingewogen. Dazu wurden 50 ccm Wasser und vorsichtig 4 ccm reines Brom gegeben. Unter zeitweiligem mäßigen Bewegen des Kolbens wurde der Schwefel gelöst, was im allgemeinen nach 25 Minuten der Fall war. Sobald sämtlicher Schwefel verschwunden, d. h. in die Bromschicht übergegangen war, wurden vorsichtig 5 ccm Äther zugegeben und die Lösung ruhig sich selbst überlassen. Umschütteln war unzweckmäßig, weil nach Einsetzen der Reaktion durch das

¹⁾ Järvinen, Ztschr. anal. Chem. 63, 377 (1923); 72, 98 (1927).

Schütteln leicht Bromschwefel und Schwefeldioxyd an die Oberfläche des Bromwassers gelangten und sich verflüchtigten. Durch die Reaktion erwärmte sich die Flüssigkeit etwa bis zur Handwärme und allmählich verschwand die Bromschicht bis auf einen am Boden liegenden durchsichtigen Bromäthertropfen. Nun wurden auf dem Wasserbade Brom und Äther verjagt und in der Siedehitze erfolgte dann in bekannter Weise die Fällung mit 1n-Bariumchloridlösung.

Vorversuche mit reinstem Schwefel gaben folgende Werte:

Einwaage in g Rein S	Auswaage in g BaSO ₄	% Schwefel
0,1478	1,0730	99,71
0,1894	1,3765	99,80
0,1730	1,2530	99,50

2. Die Reinigung des Gasschwefels

a) Allgemeines

Der aus Kohlendgasen abgeschiedene Schwefel sieht im allgemeinen nicht gelb, sondern braun aus. Diese Farbe wird durch die gleichzeitige Abscheidung von Teerbestandteilen verursacht. Besonders der aus Gasreinigungsmasse mit organischen Lösungsmitteln extrahierte Schwefel enthält erhebliche Mengen von teerigen Substanzen.

In der Literatur findet sich eine Unzahl von Vorschlägen und Patenten zur Reinigung des Gasschwefels. Eine gründliche Nachprüfung ergab, daß die allermeisten Verfahren von falschen Voraussetzungen ausgingen.

Bei allen Versuchen wurde die gleiche Gasreinigungsmasse angewandt wie vorher bei den Schwelversuchen.

b) Versuche zur Reinigung des Gasschwefels auf physikalischem Wege

Zunächst wurde versucht, den aus der Gasreinigungsmasse mit Benzol extrahierten Rohschwefel durch Umschmelzen zu reinigen¹⁾. Der nach dem Verdampfen des Benzols hinterbleibende Rohschwefel wurde zerkleinert und dann in engen Reagenzröhren bei gewöhnlichem oder vermindertem Druck umgeschmolzen. Nach 2 Stunden hatten sich zwar die teerigen Bestandteile an der Oberfläche des Schwefels angereichert,

¹⁾ Gluud, Ber. d. Ges. f. Kohlentechnik II, S. 121; Th. Goldschmidt, F.P. 608 930.

aber die Farbe der Hauptmasse des Schwefels war noch bräunlich. Bei einer Erhöhung der Umschmelztemperatur traten Schwefel und teerige Bestandteile unter Gasentwicklung in Reaktion, ohne daß sich dabei die Beschaffenheit des Schwefels besserte.

Dasselbe gilt von Versuchen, bei denen der Schwefel im geschlossenen Rohr mit Wasser oder gesättigter Chloreciumlösung erhitzt wurde in der Erwartung, daß sich der Teer vom Schwefel trennen und auf der Oberfläche der Flüssigkeit ansammeln würde.

Ebenso negativ waren die Ergebnisse bei Versuchen, den Teer aus dem Schwefel oder auch aus seiner Lösung in Benzol mit Wasserdampf abzutreiben.

Mit flüssiger schwefeliger Säure ließen die teerigen Bestandteile sich ebenfalls nicht vollständig aus dem Schwefel extrahieren. Außerdem zeigte die schwefelige Säure ein merkliches Lösungsvermögen für Schwefel.

Verhältnismäßig am besten gelang die Entfernung der teerigen Bestandteile noch durch Schütteln der benzolischen Lösung mit aktiver Kohle.

Die im Gasschwefel enthaltenen teerigen Bestandteile sind ebenso wie der Steinkohlenteer aromatischer Natur und lösen sich daher in aromatischen Lösungsmitteln, z. B. Benzol, am besten. In aliphatischen Lösungsmitteln, z. B. Normalbenzin, lösten sie sich hingegen nur sehr wenig. Da dieses aber gleichzeitig ein schlechtes Lösungsmittel für Schwefel ist, konnte so eine Trennung der beiden Komponenten nicht erreicht werden. Die Prüfung einer größeren Anzahl von Lösungsmitteln organischer Natur, insbesondere chlorierter Kohlenwasserstoffe ergab, daß anscheinend gute Lösungsmittel für Schwefel auch viel Teer und umgekehrt schlechte Lösungsmittel für Schwefel auch wenig Teer auflösen. In jüngster Zeit hat man daher auch andere Wege beschritten¹⁾.

Durch Destillation läßt sich der teerhaltige Schwefel ebenfalls reinigen, wenn der Schwefel zunächst zur Dehydrierung und Verkohlung der teerigen Verunreinigungen längere Zeit auf 300° gehalten und erst dann destilliert wird²⁾.

c) Die Reinigung des Gasschwefels auf chemischem Wege

Um festzustellen, welchen Körperklassen die teerigen Verunreinigungen überhaupt angehörten, lag es nahe, in derselben Weise wie bei der Untersuchung eines Rohteeres oder Rohbenzols vorzugehen. Der Rohschwefel wurde daher in kaltem Benzol gelöst. Die Anwendung von Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel kam hier nicht in Frage, weil dieser zu leicht verdampft und außerdem mit Natronlauge in Reaktion tritt.

¹⁾ I. G. Farbenindustrie D.R.P. 457 270, 462 092, 463 138.

²⁾ W. Glud, Ber. d. Ges. f. Kohlentechnik II, S. 122.

Die kalte benzolische Lösung des Gasschwefels wurde in einem Scheidetrichter nacheinander mit 2 n-Schwefelsäure und 2 n-Natronlauge geschüttelt und auf diese Weise von basischen und sauren Bestandteilen befreit. Dadurch trat bereits eine merkliche Aufhellung der Lösung ein. Nun wurde die Lösung mit konz. Schwefelsäure geschüttelt, um die ungesättigten Substanzen zu entfernen. Diese reagierte sofort kräftig, jedoch ohne Erwärmung, mit den teerigen Verunreinigungen und nahm eine dunkelbraune Farbe an, während sich über der Schwefelsäure eine fast farblose benzolische Schwefellösung abschied. Damit war bewiesen, daß die teerigen Bestandteile in der Hauptsache aus ungesättigten Stoffen bestanden. Infolgedessen erschien es möglich, diese auch auf andere Weise, z. B. durch Anwendung von Kondensationsmitteln, zu entfernen.

Es wurden zunächst Versuche mit Aluminiumchlorid, später mit anderen Kondensationsmitteln¹⁾ durchgeführt. Feingepulvertes Aluminium- oder Eisen- oder Zinkchlorid wurden zu der benzolischen Lösung des Rohschwefels gegeben. Schon nach 5 Minuten langem Schütteln reagierten diese Stoffe in der Kälte mit den teerigen Verunreinigungen unter Bildung von Kondensationsprodukten. Ein Teil von diesen blieb jedoch benzollöslich, so daß Farbe und Reinheitsgrad des Schwefels nicht befriedigten. Bessere Ergebnisse wurden durch die Einwirkung des Aluminiumchlorids auf den Rohschwefel bei 130° C erhalten.

Am besten und gründlichsten wurden jedenfalls die teerigen Verunreinigungen durch konz. Schwefelsäure entfernt²⁾. In der benzolischen Lösung blieben nur geringe Mengen einer Art von Cumaronharz zurück, die der Lösung einen schwach gelbgrünen Schimmer verliehen. Der aus der Lösung erhaltene Schwefel war von gelber Farbe, mit einem geringen Stich ins Rötliche. Sein Reinheitsgrad wurde nach der oben beschriebenen Methode von Järvinen ermittelt. Im gereinigten Schwefel wurden 99,1% S gefunden, während der teerhaltige Ausgangschwefel 96,0% Schwefel enthielt.

Beispiel:	Teerhaltiger Rohschwefel	Gereinigter Schwefel
Einwaage in g	0,1540	0,1576
Auswaage in g BaSO ₄	1,0774	1,1359
% Schwefel	96,0	99,12

¹⁾ Scheibe u. Sändig, Die künstlichen Harze, Stuttgart 1928.

²⁾ Hood, D.R.P. 331 038; E.P. 155 692.

III. Die Entschweflung des Steinkohlengases mit Aufschwemmungen von Eisenoxydhydrat

1. Allgemeines

In den letzten zwei Jahrzehnten versuchte man bei der Entschweflung des Steinkohlengases das feste Eisenoxydhydrat durch seine Aufschwemmungen in Wasser zu ersetzen¹⁾. In jüngster Zeit hat Glud²⁾ mit seinen Mitarbeitern darüber mehrere Arbeiten veröffentlicht³⁾.

Theoretisch ist es zunächst von Bedeutung, zu wissen, ob bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Eisenoxydhydrat Ferrosulfid und Schwefel nach der Gleichung



oder Ferrisulfid nach der Gleichung



entsteht. Diese Frage hat die Chemiker seit langem beschäftigt. Sie ist für das ganze Problem von Wichtigkeit, weil Ferrisulfid nach der Gleichung $\text{Fe}_2\text{S}_3 \rightarrow \text{FeS} + \text{FeS}_2$ in Ferrosulfid und Eisenbisulfid zerfallen und Eisenbisulfid schwer oder gar nicht zu Eisenoxyd und Schwefel oxydiert werden kann.

Von den zahlreichen Arbeiten haben die von Walter Feld⁴⁾ und diejenigen von Mecklenburg und Rodt⁵⁾ die Frage wesentlich gefördert. Diese beiden Forscher kamen zu dem Ergebnis, daß nur Ferrisulfid nach Gleichung (2) entsteht, daß aber die Bildung von Eisenbisulfid eine sekundäre, nicht schwer auszuschließende Erscheinung ist.

In den letzten Jahren beschäftigten sich andere Forscher wieder mit der vorgenannten Frage⁶⁾, Moldenhauer und

¹⁾ Literatur und Patentszusammenstellung: Ber. d. Ges. f. Kohlentechnik Bd. II, S. 97—108; Muhlert, Der Kohlenschwefel, Halle 1930; Bräuer-D'Ans, Ztschr. angew. Chem. 44, 411 (1931).

²⁾ W. Glud, Stahl und Eisen, 47, 453 (1927); W. Glud, Gas und Wasserfach 72, 1251 (1929); W. Glud, Brennstoffchemie 11, 23 (1930).

³⁾ Ferber, Gas- und Wasserfach 71, 1133 (1928).

⁴⁾ W. Feld, Ztschr. angew. Chem. 23, 969 (1910); 24, 99 (1911); 25, 705 (1912).

⁵⁾ W. Mecklenburg u. V. Rodt, Mitt. Mat. Pr. Amt 35, 25 (1917); Ztschr. anorg u. allgem. Chem. 102, 140 (1918); V. Rodt, Ztschr. angew. Chem. 29, 422 (1916); Mitt. Mat. Pr. Amt 36, 93 (1918).

⁶⁾ Krepelka u. Podrouzek, Rec. Trav. chim. pays Bas. 44, 416 (1925); Chem. Zentralbl. 1926, I, 179; Moldenhauer u. Mischke,

Mischke schlossen aus ihren Beobachtungen bei der Umsetzung mit saurer Cadmiumsulfatlösung, daß der aus Eisenoxydhydrat und Schwefelwasserstoff gebildete Niederschlag als ein Ferrosulfid aufzufassen sei.

In der vorliegenden Arbeit wird gemäß den bei der Darstellung von Eisenbisulfid gemachten Erfahrungen das Reaktionsprodukt bei der Vereinigung von Schwefelwasserstoff mit Eisenoxydhydrat als Ferrisulfid bezeichnet werden.

Die Oxydation des feuchten Ferrisulfids wurde ebenfalls von verschiedenen Forschern untersucht. Mecklenburg und Rodt¹⁾ stellten fest, daß das feuchte Sulfid fast vollständig nach der Gleichung



zu gelbem Eisenoxydhydrat und Schwefel oxydiert wird, daß nur Spuren von Ferrosulfat entstehen, und daß die Bildung von Eisenbisulfid keine Rolle spielt. Hinsichtlich der Bildung von Sulfat kam Gluud²⁾ zu ähnlichen Ergebnissen, Mecklenburg und Rodt vermuteten, daß diese Spuren von Sulfat durch die Oxydation einer ganz geringen Menge von Eisenbisulfid entstanden seien. Die Oxydation des Ferrisulfids ist nach Bunte³⁾ mit einer Wärmeentwicklung von 145 Cal. verbunden.

Das trockene Ferrisulfid ist, wie Mecklenburg und Rodt fanden, an der Luft recht beständig, wenn seine pyrophoren Eigenschaften durch eine Vorbehandlung mit Kohlendioxyd beseitigt werden.

2. Die Darstellung des Ferrisulfids

a) Herstellung und Aufbewahrung des Schwefelwasserstoffwassers

Das Ferrisulfid wurde durch Zusammenbringen von Schwefelwasserstoff mit Eisenoxydhydrat dargestellt. Der Schwefelwasserstoff wurde in Form von Schwefelwasserstoffwasser an-

Ztschr. Elektrochem. **23**, 252 (1926); Feigl, Bäcker und Rosenberg, Ztschr. anal. Chem. **72**, 32 u. 40 (1927); **74**, 394 (1928); Pearson u. Robinson, Journ. chem. Soc., London 1928, 817; Chem. Zentralbl. 1928, II, 634, 698; L. A. Sayce, Journ. chem. Soc., London 1929, 2002.

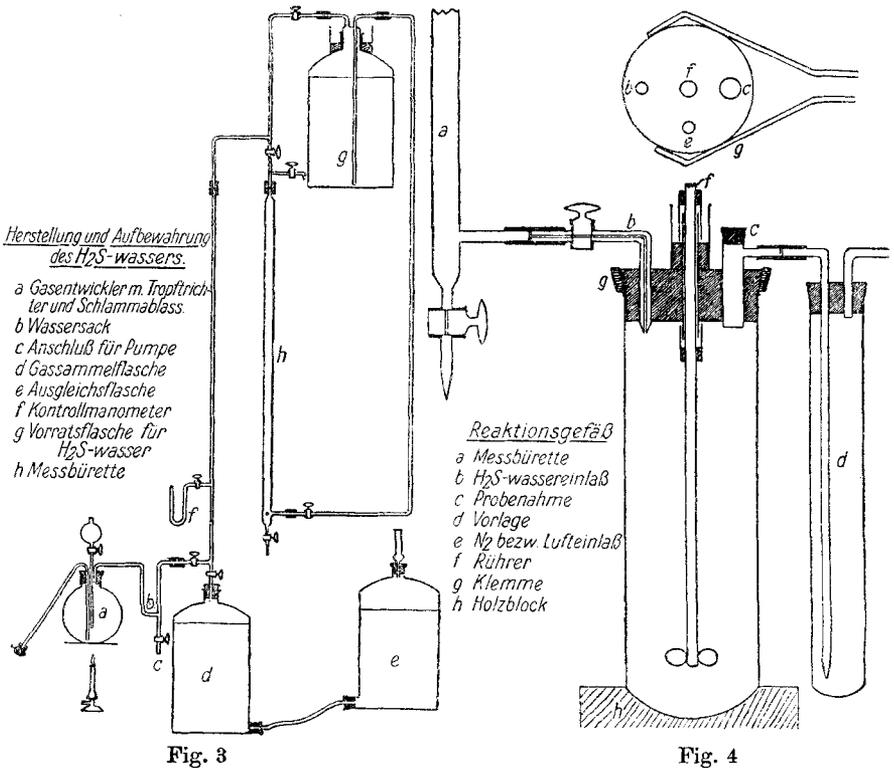
¹⁾ Mecklenburg u. Rodt, Ztschr. angew. Chem. **29**, 423 (1916).

²⁾ W. Gluud, Brennstoffchemie **11**, 32 (1930).

³⁾ W. Bunte, J. f. G. **46**, 709 (1903); Schäfer, Einr. u. Betrieb eines Gaswerkes.

gewandt, das durch Sättigen von ausgekochtem destillierten Wasser mit Schwefelwasserstoffgas hergestellt wurde.

Das Gas wurde in einem Rundkolben durch Erhitzen von Natriumsulfhydratlösung mit Magnesiumchloridlösung nach vorherigem Evakuieren der Apparatur (vgl. Fig. 3) erzeugt. In einer Gassammelflasche wurde



das Gas aufgefangen und dann durch Heben der Ausgleichsflasche allmählich in die lichtgeschützte Vorratsflasche für Schwefelwasserstoffwasser gedrückt. Als Sperrflüssigkeit wurde gesättigte Kochsalzlösung benutzt. Nach 3 Tagen war das Wasser mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Mit Hilfe eines an der Schwefelwasserstoffleitung angebrachten Manometers wurde dann in der Apparatur immer der gleiche Überdruck aufrechterhalten. Nach Aufbrauchen des Flascheninhaltes konnte frisches Schwefelwasserstoffwasser in der Apparatur erzeugt werden, indem durch den unteren Bürettenhahn ausgekochtes destilliertes Wasser in die Vorratsflasche eingesaugt und dieses dann wieder mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt wurde.

b) *Untersuchung des Schwefelwasserstoffwassers*

Der Schwefelwasserstoffgehalt wurde im Schwefelwasserstoffwasser mit Hilfe eines Reaktionsgefäßes bestimmt, das mit einer kleinen Vorlage verbunden war (vgl. Fig. 4). Das Reaktionsgefäß wurde mit 100 ccm Wasser und 10 ccm 2 n-Natronlauge beschickt und von unten auf den Gummistopfen aufgeschoben. Die Vorlage enthielt 30 ccm Wasser und 2 ccm 2 n-Natronlauge. Durch die seitlich von der Meßbürette abgehende Leitung wurden langsam unter Rühren 10—20 ccm Schwefelwasserstoffwasser einfließen gelassen. Der Inhalt des Reaktionsgefäßes und der Vorlage wurde dann langsam unter Umschütteln in einen 500 ccm fassenden Erlenmeyerkolben gegeben, der 30—40 ccm 0,1 n-Jodlösung und 15 ccm 2 n-Salzsäure enthielt. Das überschüssige Jod wurde in bekannter Weise mit 0,1 n-Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert. Der Inhalt der Vorlage verbrauchte bei sämtlichen Bestimmungen kein Jod.

Beispiel:

Angewandt	Verbrauch	Demnach Faktor
ccm H_2S -Wasser	ccm 0,1 n-Jodlösung	des $\sim 0,2$ n- H_2S -Wassers
12,05	26,62	0,2210
12,00	26,50	0,2210

c) *Darstellung und Untersuchung des Eisenoxydhydrates*

50 g Eisenchlorid p. a. wurden in einem 4 Liter fassenden Standzylinder in etwa 3 Liter Wasser gelöst und in der Kälte mit Ammoniak versetzt. Nach dem Absitzen des Niederschlages wurde die überstehende Flüssigkeit so oft durch Dekantieren entfernt und durch frisches Wasser ersetzt, bis der Niederschlag anfang, kolloid in Lösung zu gehen. Dieser wasserhaltige Eisenoxydhydratschlamm wurde in einer Pulverflasche aufbewahrt.

Chlorid war in dem Schlamm nur in Spuren vorhanden. Zur Prüfung auf Chlorid wurden 20 ccm Schlamm in chlorfreier Salpetersäure aufgelöst und mit Silbernitratlösung versetzt.

Zur Bestimmung des Eisenoxydgehaltes wurde durch die Vorratsflasche ein lebhafter Luftstrom geleitet. Mit einer Pipette wurden dann rasch Proben von 4—5 ccm entnommen und in tarierte Tiegel gebracht. Nach dem Wägen wurden die Tiegel im Trockenschrank getrocknet, vorsichtig gegläht und gewogen. Der Eisenoxydgehalt konnte auf diese Weise mit befriedigender Genauigkeit bestimmt werden.

Beispiel:

	I	II
Einwaage an Schlamm in g	5,2364	3,7303
Gewicht des Fe_2O_3 in g	0,0787	0,0566
g Fe_2O_3 in 100 g Schlamm	1,50	1,51

Da der Schlamm für die Versuche mit der Pipette abgemessen wurde, wurde auch der Eisenoxydgehalt eines bestimmten Volumens ermittelt.

Beispiel:

	I	II
Angewandt ccm Schlamm	2	4
Gewicht des Fe_2O_3 in g	0,0296	0,0588
g Fe_2O_3 in 100 ccm Schlamm	1,48	1,47

d) Darstellung des Ferrisulfids

Aus diesem Schlamm wurden — wieder unter Rühren — je nach der gewünschten Eisenoxydmenge 20—50 ccm entnommen und in das Reaktionsgefäß gebracht. Nach Zugabe einer abgemessenen Menge Wasser wurde das Gefäß verschlossen und reiner Stickstoff hindurchgeleitet. Hierauf wurde unter kräftigem Rühren aus der Meßbürette die gewünschte Menge Schwefelwasserstoffwasser zugegeben. Der mit dem Stickstoff entweichende Schwefelwasserstoff wurde in der Vorlage zurückgehalten, die mit 2 ccm 2n-Natronlauge und 30 ccm destilliertem Wasser beschickt war. Zweckmäßig wurde zur vollständigen Umsetzung nach dem Einlassen des Schwefelwasserstoffwassers noch 30 Min. kräftig gerührt. Ähnliche Beobachtungen machte Hüttig¹⁾. Er benutzte direkt die Umsetzungsgeschwindigkeit zwischen Schwefelwasserstoff und Eisenoxydhydraten als Maß für die „Reaktivität“. Glud²⁾ stellte fest, daß Schwefelwasserstoff aus Gasen durch eine Aufschwemmung von Eisenoxydhydrat nur unvollständig ausgewaschen wird und daß zur vollständigen Auswaschung die Waschflüssigkeit freies Alkali enthalten muß. Zur Ermittlung des noch nicht gebundenen Schwefelwasserstoffes wurde unter Rühren eine Probe entnommen und mit der nebenstehend abgebildeten Vorrichtung (Fig. 5) unter Druck filtriert. Das Filtrat wurde in verdünnter Natronlauge aufgefangen und darin wurde der Schwefelwasserstoff in bekannter Weise bestimmt.

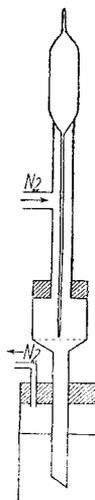


Fig. 5

3. Die maÑanalytische Bestimmung des Ferrisulfids

Bei der Verfolgung des Oxydationsvorganges war in einer wäßrigen Aufschwemmung Ferrisulfid neben Eisenoxydhydrat

¹⁾ Hüttig, Ztschr. anorg. u. allg. Chem. 171, 323; 179, 49; 184, 121; Ztschr. Elektrochem. 36, 259; Ztschr. angew. Chem. 42, 885.

²⁾ A. a. O.

und Schwefel zu bestimmen. Moldenhauer und Mischke¹⁾ hatten bereits festgestellt, daß sich Schwefelwasserstoffwasser sehr rasch mit verdünnten Ferrichloridlösungen zu Ferrosalz und freiem Schwefel umsetzt. Infolgedessen lag es nahe, das Ferrisulfid mit einer Ferrichloridlösung, die infolge Hydrolyse sauer reagiert, zu zersetzen und den freiwerdenden Schwefelwasserstoff mit dem Ferrichlorid zu freiem Schwefel zu oxydieren. Das entstandene Ferrochlorid konnte dann in einfacher Weise mit 0,1 n-Kaliumpermanganatlösung titriert werden. Die Reaktion vollzieht sich nach der Gleichung:



Arbeitsweise: Unter lebhaftem Rühren und unter Durchleiten eines kräftigen Gasstromes wurde aus dem Reaktionsgefäß mit der Pipette eine Probe von 20 ccm Schlamm entnommen. Die Pipette wurde in einem 250 ccm fassenden Maßkolben, der mit 200 ccm einer 0,03 molaren (= ~ 5 g FeCl_3 /l) Eisenchloridlösung beschickt war, möglichst weit unterhalb des Flüssigkeitsspiegels entleert. Nach vollständiger Zersetzung des Sulfids wurde umgeschüttelt und 3 Minuten stehen gelassen. Zur Entfärbung der Lösung wurden 10 ccm Phosphorsäure (vom spez. Gew. 1,6) zugegeben. Dann wurde bis zur Marke aufgefüllt, wieder umgeschüttelt und durch ein trocknes Faltenfilter in einen trocknen 200 ccm fassenden Maßkolben bis zur Marke hineinfiltriert. Dieser aliquote Teil von 200 ccm wurde unter Zusatz von Mangansulfat in bekannter Weise mit 0,1 n-Kaliumpermanganatlösung titriert.

Es war besonders darauf zu achten, daß während der Probenahme durch kräftiges Gaseinleiten und Rühren die gleichmäßige Verteilung des Niederschlages in der Flüssigkeit gesichert wurde.

Beispiel: Im Reaktionsgefäß befanden sich

- 50 ccm Eisenoxydhydratschlamm,
- 50 ccm dest. Wasser,
- 50 ccm 0,2126 n-Schwefelwasserstoffwasser.

Insgesamt 150 ccm Flüssigkeit. Der Inhalt der Vorlage verbrauchte nach Herstellung des Ferrisulfids 1,83 ccm 0,1 n-Jodlösung. Für 20 ccm Schlamm errechnete sich dann ein Verbrauch von 11,13 ccm 0,1 n-Kaliumpermanganatlösung. Gefunden wurden 11,10 und 11,14 ccm.

4. Die Oxydation des Ferrisulfids

A. Qualitative Versuche

Die leichte Oxydierbarkeit des Ferrisulfids konnte durch zwei einfache Versuche gut veranschaulicht werden.

¹⁾ Moldenhauer u. Mischke, a. a. O.

Der gesamte Ferrisulfidschlamm, der durch Zusammenbringen von 20 ccm 0,2 n-Schwefelwasserstoffwasser, 50 ccm Eisenoxydhydratschlamm (mit 0,521 g Eisenoxyd) und 50 ccm destilliertem Wasser im Reaktionsgefäß erzeugt worden war, wurde in einer 2 Liter fassenden Flasche 20 Minuten lang mit der überstehenden Luft kräftig geschüttelt. Das Ferrisulfid war dann vollständig oxydiert. Beim zweiten Versuch wurde die Flasche zunächst mit Sauerstoff gefüllt, dann rasch mit der gleichen Menge Sulfidschlamm beschickt und kräftig geschüttelt. Das rasche Fortschreiten der Oxydation, die nach 5 Minuten beendet war, konnte dabei sehr gut an der Farbe beobachtet werden. Die Oxydationsgeschwindigkeit ist also in erster Linie stark vom Partialdruck des Sauerstoffs abhängig.

Weiter ist es von Bedeutung, welche Menge Ferrisulfid in der Zeiteinheit mit dem Sauerstoff in Berührung kommt. Ließ man z. B. eine Luft enthaltende Flasche mit Ferrisulfidschlamm 1 Tag lang ohne Umschütteln stehen, so hatte sich nur die obere Schicht oxydiert. Wandte man ferner bei den unten beschriebenen quantitativen Oxydationsversuchen für die gleiche Menge Ferrisulfidschlamm an Stelle des Reaktionsgefäßes von 200 mm Länge und 50 mm Durchmesser ein solches von 750 mm Länge und 20 mm Durchmesser an, so konnte die Oxydationszeit bei derselben Luftgeschwindigkeit von 180 Minuten auf 60 Minuten herabgesetzt werden.

B. Quantitative Versuche

a) Allgemeines

Das Ferrisulfid wurde in demselben Reaktionsgefäß, in dem es dargestellt worden war, mit Luft oxydiert. Dabei wurde, ebenso wie bei der vorangegangenen Darstellung, mit Hilfe eines das Gefäß umgebenden Thermostaten eine gleichmäßige Temperatur, nämlich 0°, 20° oder 40° C ($\pm \frac{1}{2}^\circ$ C) eingehalten. Der Luftstrom wurde mit einer Wasserstrahlpumpe erzeugt, seine dauernde Gleichmäßigkeit wurde mit einem Strömungsmesser kontrolliert. Er strömte durch dasselbe Einleitungsrohr, durch das vorher der Stickstoffstrom in die Flüssigkeit eingeleitet worden war. Nach jedesmal 60 Minuten wurde eine Probe von 20 ccm entnommen und ihr Ferrisulfidgehalt bestimmt. Im Verlaufe der Versuche wurde festgestellt, daß

die Strömungsgeschwindigkeit der Luft nicht zu gering sein darf, weil der Schlamm sonst nicht mehr gleichmäßig in der Flüssigkeit verteilt wird. Störend machte sich der allmähliche Schlammabsatz in Höhe des Flüssigkeitsspiegels an der Wand des Reaktionsgefäßes bemerkbar; die Schlammkruste bestand aus Eisenoxydhydrat und Ferrisulfid. Sie konnte von Zeit zu Zeit dadurch beseitigt werden, daß während einiger Sekunden an Stelle des Luftstromes ein kurzer, aber sehr kräftiger Stickstoffstrom durch die Flüssigkeit gejagt wurde.

Die Oxydation des Ferrisulfids wurde in neutraler und sodaalkalischer Lösung untersucht. In beiden Fällen wurde der Einfluß der Temperatur und der Menge an überschüssigem Eisenoxydhydrat geprüft. Außerdem wurde festgestellt, ob die Einlaßgeschwindigkeit des Schwefelwasserstoffwassers für die Form des Sulfids und damit für dessen Eigenschaften bei der Oxydation von Bedeutung ist. Aus den nachfolgenden Tabellen läßt sich der Verlauf der Oxydation ersehen. In den dazugehörigen graphischen Darstellungen wurde auf der Abszissenachse die Zeit in Minuten, auf der Ordinatenachse die Anzahl Kubikzentimeter 0,1 n-Kaliumpermanganatlösung aufgetragen, die eine Schlammprobe von 20 ccm verbrauchte.

b) *Oxydation in neutraler Lösung*

Angewandt: 30 ccm Eisenoxydhydratschlamm
 70 ccm destilliertes Wasser
 50 ccm 0,206 n-Schwefelwasserstoffwasser

Eine Probe von 20 ccm verbrauchte ccm 0,1 n-KMnO ₄ nach				Ange- wandt Milli- mol H ₂ S	Es waren oxydiert nach							
					60 Min.		120 Min.		180 Min.			
0 Min.	60 Min.	120 Min.	180 Min.	Milli- mol H ₂ S	Milli- mol H ₂ S	% des ges. H ₂ S	Milli- mol H ₂ S	% des ges. H ₂ S	Milli- mol H ₂ S	% des ges. H ₂ S		
t = 0° C												
11,0	8,1	4,30	0,6	5,16	1,36	26,4	3,14	60,8	4,88	94,5		
t = 20° C												
11,0	7,30	2,7	150 Min. 0,4	5,16	1,73	33,6	3,88	75,4	4,97	150 Min. 96,4		
t = 40° C												
11,0	7,10	2,6	150 Min. 0,4	5,16	1,83	35,5	3,94	76,4	4,97	150 Min. 96,4		

Vgl. hierzu Fig. 6.

Die Oxydation des Ferrisulfids wird also durch eine Erhöhung der Temperatur beschleunigt. In homogenen Systemen steigt die Reaktionsgeschwindigkeit durch eine Temperaturerhöhung um 10° in der Nähe der gewöhnlichen Temperatur meist auf das Doppelte. Im vorliegenden Falle erscheint daher der Einfluß der Temperatur, besonders bei einer Erhöhung von 20°C auf 40°C , sehr gering. Die Darstellung des Sulfids erfolgte bei derselben Temperatur wie später die Oxydation. Vielleicht hat die erhöhte Temperatur von 40° schon ungünstig auf die Oberflächenentwicklung und damit auf die Reaktionsfähigkeit des Sulfids eingewirkt. Vgl. hierzu die im Nachtrag aufgeführte Arbeit von Pott, Broche und Thomas. Weiter ist zu berücksichtigen, daß hier eine heterogene Reaktion vorliegt, daß die Löslichkeit des Sauerstoffs mit steigender Temperatur abnimmt und daß auch die Adsorption des Sauerstoffes, gedacht als Vorstufe der Oxydation, als exothermer Vorgang ebenfalls bei steigender Temperatur schwächer wird.

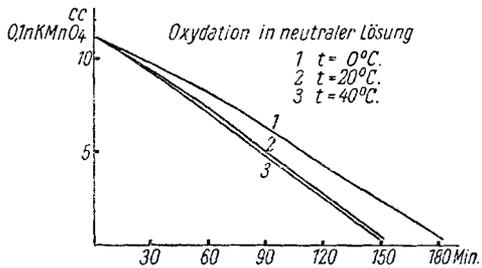


Fig. 6

Der zeitliche Verlauf der Reaktion hat überhaupt ein sehr auffallendes Gepräge. Bei gegebener Ausgangskonzentration eines gelösten Stoffes, also in homogener Reaktion, würde mit dessen Verbrauch die Reaktionsgeschwindigkeit sinken. Im vorliegenden Falle werden aber auch die letzten Anteile fast ebenso schnell umgesetzt wie die ersten. Die Sauerstoffkonzentration der Lösung wird hier während der Reaktion aufrechterhalten. Für die Oxydation muß aus diesem Vorrat der Sauerstoff an das Ferrisulfid herandiffundieren. Je mehr vom Sulfid noch vorhanden ist, um so schneller wird an ihm der Sauerstoff verbraucht. Das müßte also eine Reaktionsverlangsamung bewirken. Je geringer aber die übrig bleibende Sulfidmenge ist, um so größer bleibt der Sauerstoffüberschuß in deren Umgebung, um so schneller kann er an das Sulfid gelangen. Mit der Verkleinerung von dessen Oberfläche nimmt in deren Nähe also die Konzentration des Sauerstoffes zu;

beide Umstände wirken in entgegengesetzter Richtung. Ihre Überlagerung verursacht wahrscheinlich den eigenartigen zeitlichen Verlauf.

Der ganze Verlauf könnte auch den Gedanken nahelegen, daß es sich um eine Autokatalyse handelt. Die Ursache könnte man dem frei werdenden Eisenoxydhydrat zuschreiben. Dagegen spricht aber, daß bei den Versuchen von Anfang an schon mit einem Überschuß von Eisenoxydhydrat gearbeitet wurde. Außerdem zeigten weitere Versuche, daß auch ein großer Überschuß an Eisenoxydhydrat keine beschleunigende Wirkung ausübt. Möglich wäre aber, daß das Eisenoxydhydrat, während es aus dem Sulfid entsteht, dessen Dispersitätsgrad und damit dessen Oberfläche steigert. Wahrscheinlich erklärt die Ergebnisse am besten die erste Deutung, nach der die Oberfläche des Sulfids abnimmt, ihre Wirkung aber durch den erleichterten Sauerstoffzutritt aufgehoben wird.

Die Versuche lehren, daß die Reaktion praktisch vollständig ist. Wesentliche Mengen von nicht oxydiertem Ferrisulfid oder von andersartigen Reaktionsprodukten konnten weder im oxydierten Schlamm noch in der wäßrigen Lösung nachgewiesen werden. Zur Untersuchung der letzteren wurde der Schlamm filtriert und gründlich ausgewaschen. Das Filtrat wurde mit Silbernitrat auf Thiosulfat, mit ammoniakalischer Silbernitratlösung auf Polythionate und mit Bariumchloridlösung auf Sulfat geprüft.

Der Einfluß gesteigerter Überschußmengen an Eisenoxydhydrat wurde ebenfalls geprüft. Dabei zeigte sich, daß entsprechend der erhöhten Menge an Eisenoxydhydrat die Schlammansätze an den Wänden des Reaktionsgefäßes erheblich größer waren.

Angewandt: 50 ccm Eisenoxydhydratschlamm = 0,855 g Fe_2O_3
 50 ccm destilliertes Wasser
 50 ccm 0,2093 n-Schwefelwasserstoffwasser

Eine Probe von 20 ccm verbrauchte ccm 0,1 n- KMnO_4 nach				Angewandt Milli- mol H_2S	Es waren oxydiert nach							
					60 Min.		120 Min.		150 Min.			
0 Min.	60 Min.	120 Min.	150 Min.	Milli- mol H_2S	% des H_2S	Milli- mol H_2S	% des H_2S	Milli- mol H_2S	% des H_2S			
11,15	7,50	2,90	0,70	5,23	1,71	32,7	3,87	74,0	4,90	93,8		

Vgl. hierzu Fig. 7.

Man sieht, daß durch die Anwendung eines erhöhten Überschusses von Eisenoxydhydrat die Oxydationsgeschwindigkeit nicht wesentlich beeinflußt wird.

Ferner wurde die Geschwindigkeit des Zusammenbringens von Schwefelwasserstoffwasser und Eisenoxydhydrat variiert.

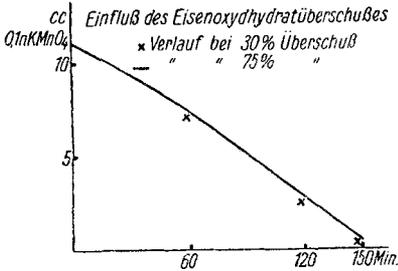


Fig. 7

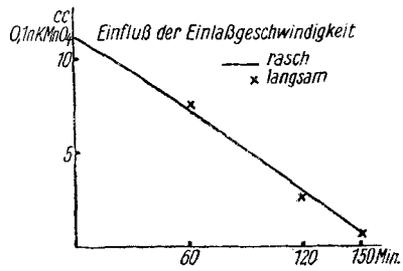


Fig. 8

In dem einen Falle wurde das Schwefelwasserstoffwasser rasch, in dem anderen Falle langsam in einzelnen Tropfen zugegeben.

Beispiel. Angewandt: 25 ccm Eisenoxydhydrat (= 0,425 g Fe_2O_3)
75 ccm destilliertes Wasser
50 ccm 0,210 n-Schwefelwasserstoffwasser

Eine Probe von 20 ccm verbrauchte ccm 0,1 n-KMnO ₄ nach				Angewandt Milli- mol H ₂ S	Es waren oxydiert nach					
0 Min.	60 Min.	120 Min.	150 Min.		60 Min.		120 Min.		150 Min.	
				Milli- mol H ₂ S	% des ges. H ₂ S	Milli- mol H ₂ S	% des ges. H ₂ S	Milli- mol H ₂ S	% des ges. H ₂ S	

1. Rasche Vereinigung

11,20 | 7,30 | 2,90 | 0,60 || 5,25 || 1,83 | 34,8 | 3,89 | 74,0 | 4,97 | 94,6

2. Langsame Vereinigung

11,20 | 7,40 | 2,80 | 0,70 || 5,25 || 1,78 | 33,9 | 3,94 | 74,9 | 4,92 | 93,8

Vgl. hierzu Fig. 8.

Die Geschwindigkeit des Zusammenbringens von Schwefelwasserstoffwasser und Eisenoxydhydrat hat also keinen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Oxydation von Ferrisulfid.

c) Oxydation in alkalischer Lösung

Bei diesen Versuchen wurde in der wäßrigen Aufschlammung von Eisenoxydhydrat vor dem Einlassen des Schwefelwasserstoffwassers eine bestimmte Menge von Soda aufgelöst.

Diese wurde so bemessen, daß die Gesamtflüssigkeit nach der Zugabe des Schwefelwasserstoffwassers jeweils 0,01-, 0,1- und 0,2 n an Soda war. Die fortlaufende Untersuchung der alkalischen Lösung während der Oxydation wurde in derselben Weise vorgenommen, wie bei der neutralen Lösung.

Beispiel.

Angewandt: 30 ccm Eisenoxydhydratschlamm (= 0,513 g Fe₂O₃)
 70 ccm destilliertes Wasser
 50 ccm 0,206 n-Schwefelwasserstoffwasser
 t = 20° C

Eine Probe von 20 ccm verbrauchte ccm 0,1 n-KMnO ₄ nach				Ange- wandt Milli- mol H ₂ S	Es waren oxydiert nach				
0 Min.	60 Min.	120 Min.	150 Min.		60 Min.		120 Min.		150 Min.
				Milli- mol H ₂ S	% des ges. H ₂ S	Milli- mol H ₂ S	% des ges. H ₂ S	Milli- mol H ₂ S	% des ges. H ₂ S

0,01 n-Na₂CO₃-Lösung

11,0 | 7,4 | 3,4 | 0,65 | 5,16 | 1,68 | 32,5 | 3,58 | 69,4 | 4,86 | 94,4

0,1 n-Na₂CO₃-Lösung

11,0 | 7,75 | 4,20 | 180 Min. | 1,65 | 5,16 | 1,53 | 29,6 | 3,19 | 61,8 | 4,39 | 85,1

0,2 n-Na₂CO₃-Lösung

11,0 | 8,45 | 5,45 | 180 Min. | 2,75 | 5,16 | 1,20 | 23,3 | 2,61 | 50,6 | 3,87 | 75,0

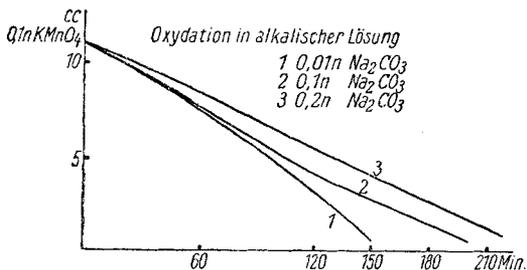


Fig. 9

Mit steigendem Sodagehalt nimmt also die Oxydationsgeschwindigkeit ab. Da es sich um eine heterogene Reaktion handelt, dürfte auch die Oberflächenbeschaffenheit eine Rolle spielen. Ein hoher Alkaligehalt dürfte eine Verdichtung des Niederschlags verursachen und so eine rasche Auflockerung des Gefüges und damit eine schnelle Oxydation erschweren.

Außerdem sinkt die Löslichkeit des Sauerstoffs mit steigendem Alkaligehalt einer Lösung.

Die Untersuchung des Filtrates der oxydierten Aufschlammung ergab mit zunehmendem Sodagehalt wachsende Mengen von Natriumthiosulfat. Zur Feststellung des Thiosulfatgehaltes wurde die oxydierte Aufschlammung filtriert. Das Filtrat ließ man zu einer mit Salzsäure angesäuerten 0,1 n-Jodlösung fließen und bestimmte die Menge des unverbrauchten Jods in bekannter Weise durch Rücktitration mit 0,1 n-Natriumthiosulfatlösung.

Beispiel:

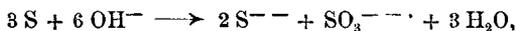
Angewandt: 30 ccm Eisenoxydhydratschlamm (0,506 g Fe_2O_3)
50 ccm 0,206 n-Schwefelwasserstoffwasser
70 ccm destilliertes Wasser.

Jodverbrauch nach der Oxydation:

In 0,01 n-Sodalösung	2,6 ccm	0,1 n-Jodlösung
„ 0,1 n- „	11,5 ccm	„
„ 0,2 n- „	20,5 ccm	„

d) Ursache und Vermeidung der Thiosulfatbildung

Schwefel kann mit Hydroxylion reagieren nach:



wobei zunächst Sulfit entsteht, das sich aber mit überschüssigem Schwefel sehr rasch zu Thiosulfat umsetzt¹⁾. Diese Vorbedingungen sind bei der Oxydation von Ferrisulfid in alkalischer Lösung gegeben. Es entsteht dabei elementarer Schwefel in feinsten Verteilung, der mit Hydroxylion leicht reagiert und als Nebenprodukt Thiosulfat bildet. Im Gegensatz hierzu entsteht bei der Oxydation von Ferrisulfid in neutraler Lösung nur elementarer Schwefel.

Es wurde vermutet, daß für die Menge des entstehenden Thiosulfates die Konzentration der Hydroxylionen von Bedeutung ist. Versuche, die in ammoniakalischer Lösung vorgenommen wurden, bestätigten diese Annahme. In dem einen Falle wurde die Oxydation in Gegenwart von Ammoniak allein durchgeführt, während in dem anderen Falle aus bekannten Gründen zur Zurückdrängung der Hydroxylionenkonzentration

¹⁾ Abegg, Handb. d. anorg. Chem. IV, 1, 1, 520; Polacci, Ber. 7, 1295, 1462.

außerdem Chlorammonium zugesetzt wurde. Hierdurch wurde die Thiosulfatbildung ganz erheblich eingeschränkt.

Beispiel:

Angewandt: 30 ccm Eisenoxyhydratschlamm (0,513 g Fe_2O_3),
50 ccm 0,210 n-Schwefelwasserstoffwasser,
10 ccm 2 n-Ammoniak,
70 ccm destilliertes Wasser,
Oxydationszeit 180 Minuten.

Jodverbrauch der oxydierten Flüssigkeit:

ohne Zusätze 6,5 ccm 0,1 n-Jodlsg.
bei Zusatz von 10 ccm 2 n-Chlorammoniumlsg. 0,9 ccm „

e) Die katalytische Beschleunigung der Oxydation von Ferrisulfid

Haber¹⁾ hat gezeigt, daß man die Oxydation von Nickeloxydul durch Zusatz von Natriumsulfit katalytisch beschleunigen kann. Nach $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{O}_2 \longrightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{O}$ werden die Sauerstoffmoleküle durch Natriumsulfit aufgespalten und das übrigbleibende O-Atom wirkt sofort auf das Nickeloxydul ein.

Es lag nahe, diesen Vorgang auch auf die Oxydation des Ferrisulfids zu übertragen. Einige Versuche, bei denen der Aufschwemmung von Ferrisulfid 20% Natriumsulfit zugesetzt wurde, zeigten jedoch keine Beschleunigung der Oxydation. Dies ist schließlich auch verständlich, denn Sulfit entsteht, wie oben gesagt, bereits ohnehin bei der Oxydation des Ferrisulfids in alkalischem Medium und müßte diese autokatalytisch beschleunigen, wofür sich aber kein Anhalt fand.

Die Theorie der Oxydation im allgemeinen wurde schon von vielen Forschern, z. B. von Engler²⁾, Traube³⁾, Wieland^{2) 3)}, Haber³⁾, Luther²⁾, Manchot²⁾, Bodenstein⁴⁾ und Noyes⁵⁾ bearbeitet. Die Oxydation von Sulfiten wurde von Haber⁶⁾, Baeckström⁷⁾, Terres⁸⁾ und von Vorländer⁹⁾ eingehend untersucht.

¹⁾ Böttger, Qual. Analyse S. 138.

²⁾ H. Ephraim, Lehrb. d. anorg. Chem.; Böttger, Qual. Analyse.

³⁾ Wieland, Ber. 62, 30 (1929).

⁴⁾ Bodenstein, Ztschr. phys. Chem. 53, 166 (1905).

⁵⁾ Noyes, Angew. Chem. 44, 893 (1931).

⁶⁾ Haber, Sitzungsber. Pr. Akad. 1931, 250.

⁷⁾ Baeckström, Trans. Far. Soc. 24, 601 (1928); Ztschr. phys. Chem. 25, 122 (1934).

⁸⁾ Terres, G. W. F. 72, 994 (1929).

⁹⁾ Vorländer, Angew. Chem. 43, 647 (1930).

Über Untersuchungen an Oxydationsvorgängen ähnlicher Art wie die Oxydation von Ferrisulfid, d. h. also an Oxydationen in einem System fest-flüssig-gasförmig, finden sich in der Literatur verhältnismäßig wenig Angaben¹⁾. Freun-
dlich erwähnt in seinem Buch „Kapillarchemie“ einige Arbeiten über die Oxydation von Oxalsäure, Phenylthioharnstoff, Cystin in wäßriger Lösung in Gegenwart von Kohle. In diesen Ar-
beiten wurde festgestellt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit im allgemeinen der Konzentration des Sauerstoffs in der Adsorp-
tionsschicht proportional ist.

Ähnlich dürften die Verhältnisse bei der Oxydation von Ferrisulfid liegen. Dies geht schon aus dem Ergebnis des oben geschilderten qualitativen Versuches hervor, bei dem durch Anwendung eines längeren engen Rohres, d. h. also einer größeren Flüssigkeitshöhe, die Oxydationsgeschwindigkeit erhöht werden konnte. Denn dann besteht für die einzelnen Sulfidteilchen viel eher die Möglichkeit, mit dem Sauerstoff in Berührung zu kommen und diesen zu adsorbieren, als bei einem kurzen breiten Rohr mit niedriger Flüssigkeitshöhe. In Fortführung dieses Ergebnisses müßte die Oxydation des Ferri-
sulfids dann am raschesten verlaufen, wenn die Aufschlammung des Sulfids fein zerstäubt würde.

IV. Die Bildung von Eisenbisulfid

a) Allgemeines

Schließlich war noch die Frage zu prüfen, ob sich im Ver-
lauf des oben geschilderten Absorptions- und Oxydationsprozesses auch Eisenbisulfid bildet. Anderson²⁾ glaubte die Bildung von Eisenbisulfid, auch in Gegenwart von Alkali nachgewiesen zu haben, während einige Jahre später Rodt³⁾ feststellte, daß Eisenbisulfid aus Ferrisulfid nach



nur in schwach saurer Lösung entsteht. Er bestätigte damit die Angaben von Walter Feld⁴⁾, der bereits erkannt hatte,

¹⁾ Ipatiew, Oxyd. v. Chromhydroxyd, Ber. 65, 572 (1932); Nel-
son, Oxyd. v. Pyrit, Ind. Eud. Chem. 25, 1355 (1933).

²⁾ Anderson, Journ. f. Gasbel. 57, 547 (1914); 59, 309 (1916);
Diss. Hannover 1913.

³⁾ V. Rodt, a. a. O.

⁴⁾ W. Feld, Ztschr. angew. Chem. 24, 99, 291 (1911).

daß die Bildung von Eisenbisulfid schon durch die Gegenwart von Calciumcarbonat verhindert wird.

b) Die Bildung von Eisenbisulfid in Gegenwart
von Eisenoxydhydrat

In kleinen Stehkolben mit verlängertem Hals wurden jeweils 15 ccm Eisenoxydhydratschlamm (mit 0,2565 g Eisenoxyd) eingebracht; alsdann wurde die entsprechende Menge von 43,7 ccm 0,2210 n-Schwefelwasserstoffwasser eingelassen. Nach dem Abschmelzen des Kolbenhalses wurden die Proben bei 20° C sich selbst überlassen und nach 2, 4 und 6 Wochen wieder geöffnet. Der Kolbeninhalt wurde in 50 ccm 2n-Salzsäure gegossen, um das Ferrisulfid zu zersetzen. Wäre Eisenbisulfid entstanden, so hätte dieses ungelöst zurückbleiben müssen, da es sich in Säure nicht ohne weiteres löst. Von dem ausgeschiedenen Schwefel und etwaigem Ungelösten wurde abfiltriert und ausgewaschen. Das Filter wurde verascht und gewogen. Der nach der Veraschung des Filters zurückbleibende Rückstand betrug nicht mehr als 1,5% des angewandten Eisenoxydes, größere Mengen von Eisenbisulfid waren demnach nicht entstanden. Da die Kolben über der Flüssigkeit Luft enthielten, hatte der Sauerstoff der Luft etwas Ferrisulfid zu Eisenoxyd und Schwefel oxydiert. Das Ferrisulfid war also während der Reaktionszeit immer mit Eisenoxyd in Berührung gewesen. Nach Feld und Rodt aber soll die Gegenwart von Eisenoxydhydrat die Bisulfidbildung bereits verhindern.

c) Die Entstehung von Eisenbisulfid in neutraler
Lösung

Bei dieser Versuchsreihe wurden 8 Ampullen mit Eisenoxydhydratschlamm beschickt und dann mit Stickstoff gefüllt. Die Ampullen wurden aus starken Reagenzgläsern und Glasrohren zusammengeblasen. Beim Einfüllen des Stickstoffes bewährte sich zur vollständigen Luftverdrängung die in nachfolgender Fig. 10 wiedergegebene Anordnung. In diese Ampullen wurde die zur Bildung von Ferrisulfid erforderliche Menge von Schwefelwasserstoffwasser gegeben. Nach 2, 4 und 6 Wochen wurden die Ampullen wieder geöffnet. Ihr Inhalt wurde wieder in der eben beschriebenen Weise untersucht.

Auch hier konnte selbst nach monatelangem Stehen kein Eisenbisulfid nachgewiesen werden.

d) Die Bildung von Eisenbisulfid in Gegenwart von Kohlensäure

Bei diesen Versuchen wurde der Eisenoxydhydratschlamm in den Ampullen vor dem Einlassen des Schwefelwasserstoffwassers mit Kohlensäure gesättigt. Dabei wurde wieder die oben zum Füllen mit Stickstoff verwandte Anordnung benutzt. In Abständen von jeweils 14 Tagen wurden die Ampullen wieder geöffnet. Der Inhalt reagierte in allen Fällen deutlich sauer gegen Lackmus. Überraschenderweise war aber trotzdem im Gegensatz zu den folgenden Versuchen mit überschüssigem Schwefelwasserstoffwasser kein Eisenbisulfid entstanden.

e) Die Bildung von Eisenbisulfid in Gegenwart von überschüssigem Schwefelwasserstoffwasser

Nach Rodt bildet sich Eisenbisulfid, wenn eine Aufschlämmung von Ferrisulfid längere Zeit mit überschüssigem Schwefelwasserstoffwasser in Berührung bleibt. Seine Angaben konnten bestätigt werden. Rein äußerlich zeigte sich gegen-

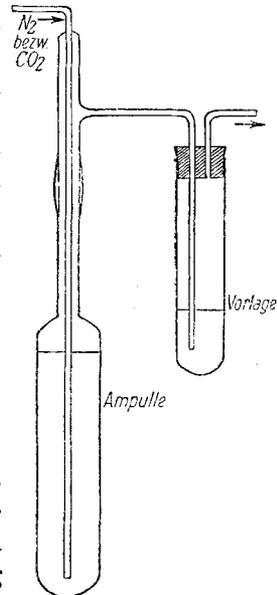


Fig. 10

über den vorbeschriebenen Versuchen bereits ein bemerkenswerter Unterschied. Während der Ferrisulfidschlamm sich sonst sehr rasch zu Boden setzte und die überstehende Flüssigkeit vollkommen klar wurde, bildete sich in Gegenwart von überschüssigem Schwefelwasserstoffwasser eine undurchsichtige schwarze Suspension, die über viele Wochen nicht sedimentierte. Auch hier wurden die Ampullen vor Zugabe des Schwefelwasserstoffwassers zweckmäßig mit Stickstoff gefüllt, weil sonst ein Teil des überschüssigen Schwefelwasserstoffes durch die überstehende Luft zu Schwefel oxydiert worden wäre. Es bestand dann die Gefahr, daß dieser feinverteilte freie

Schwefel sich an das nach $\text{Fe}_2\text{S}_3 \longrightarrow \text{FeS}_2 + \text{FeS}$ entstandene Ferrosulfid anlagern würde nach $\text{FeS} + \text{S} \longrightarrow \text{FeS}_2$. Es würde dann mehr Eisenbisulfid gebildet worden sein, als nach der ersten Gleichung zu erwarten war. Die schwarze Suspension wurde wieder in der Kälte mit 2n-Salzsäure zersetzt. Hierbei war es vorteilhaft, wenn die Flüssigkeit zur Teilchenvergrößerung vor dem Abfiltrieren noch 4 Stunden sich selbst überlassen wurde. In einigen Fällen wurde die Lösung nach Zugabe der Salzsäure gekocht. Dies erwies sich jedoch als unzulässig, denn auffallenderweise wurde dann das Eisenbisulfid zu einem großen Teile zersetzt.

Beispiel:

	Heiß zersetzt	Kalt zersetzt
Angewandt g Fe_2O_3	0,156	9,156
Gefunden g Fe_2O_3	0,0014	0,0110
Wiedergefunden % Fe_2O_3	0,89	7,05

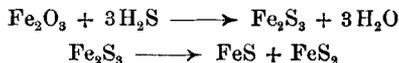
Somit ergaben sich für die Darstellung von Eisenbisulfid aus Ferrisulfid folgende Erfahrungen:

1. Sauerstoff muß durch vorherige Füllung der Ampullen mit Stickstoff ferngehalten werden.

2. Demzufolge muß auch etwa nachträglich zum Auffüllen verwandtes Wasser vorher durch Auskochen im Stickstoffstrom luftfrei gemacht werden.

3. Der Niederschlag darf nur mit verdünnter Salzsäure bei Zimmertemperatur zersetzt werden.

Unter Beachtung dieser Erfahrungen war es möglich, in 6 Wochen entsprechend den Gleichungen



50% des angewandten Eisenoxyds in Eisenbisulfid umzuwandeln.

Beispiel:

Angewandt: 10 ccm Eisenoxyhydratschlamm = 0,1560 g Fe_2O_3
 30 „ 0,204n-Schwefelwasserstoffwasser.

Gefunden nach Veraschung des in verdünnter Salzsäure unlöslichen Rückstandes 0,0774 g Fe_2O_3 .

In % des angewandten Fe_2O_3 : 49,6%.

Zusammenfassung der Ergebnisse

1. Nach Entwicklung einer geeigneten Schwelapparatur wurde ausgebrauchte Gasreinigungsmasse zur Gewinnung von Schwefel geschwelt. Je nach dem angewandten Druck wurden 74—83% des ursprünglich in der Masse enthaltenen Schwefels im Destillat wiedergefunden. Das Destillat enthielt außerdem erhebliche Mengen von Salzen, die zur Gewinnung und Reinigung des Schwefels mit heißem Wasser entfernt werden mußten. Der schwarze Schwelrückstand bestand in der Hauptsache aus Eisensulfid, das sich an feuchter Luft langsam zu Eisenoxydhydrat, Schwefel und Ferrisulfat oxydierte.

2. Für die analytische Bestimmung des elementaren Schwefels bewährte sich am besten die Methode von Järvinen. Die Versuche zur Reinigung des Gasschwefels ließen seine Verunreinigungen in der Hauptsache als ungesättigte organische Verbindungen erkennen. Diese sind nach der Auflösung des Schwefels in Benzol am besten mit konz. Schwefelsäure zu entfernen.

3. Weitere Untersuchungen bezogen sich auf die Entschweflung des Steinkohlengases durch Aufschlammungen von Eisenoxydhydrat. In eigens entwickelten Apparaturen wurde Ferrisulfid aus Schwefelwasserstoffwasser und Eisenoxydhydratschlamm dargestellt. Für die titrimetrische Bestimmung des Sulfids wurde eine Methode ausgearbeitet, bei der das Sulfid mit Eisenchlorid oxydiert und das gebildete Ferrochlorid oxydimetrisch ermittelt wurde. Auf diesem Wege wurde die Oxydation des Ferrisulfids in wäßriger Aufschlammung verfolgt. Es wurde festgestellt, daß die Oxydation von Anfang bis Ende mit fast unverminderter Geschwindigkeit verläuft. Temperatursteigerung beschleunigt die Oxydation nur wenig, wenn das Sulfid bereits bei der gleichen Temperatur dargestellt wurde. Steigende Mengen von Alkali wirken verzögernd auf die Oxydation und verursachen die Bildung wachsender Mengen von Thiosulfat. In ammoniakalischer Lösung kann durch Zusatz von Ammonsalz (NH_4Cl) die Thiosulfatbildung hintangehalten werden. Durch Zugabe von Natriumsulfit kann die Oxydation des Ferrisulfids nicht beschleunigt werden.

4. Schließlich wurde geprüft, ob als Nebenreaktion aus Ferrisulfid Eisenbisulfid entstehen kann, und dabei erkannt, daß bei gewöhnlicher Temperatur Eisenbisulfid nur bei längerer Einwirkung von überschüssigem Schwefelwasserstoff auftreten kann.

Nachtrag: Auf die kürzlich erschienene grundlegende Arbeit von Pott, Broche und Thomas, Glückauf **70**, 101 (1934) wird besonders hingewiesen. Diese enthält auch eine Zusammenstellung verschiedener inzwischen veröffentlichter Arbeiten.

Vgl. ferner Krebs, G. W. F. **77**, 193 (1934); Denecke, G. W. F. **77**, 434 (1934); Muhlert, Brennstoffchemie **15**, 76 (1934); Thau, Chemiker-Ztg. **59**, 193 (1935).

Dresden, Institut für anorganische und anorganisch-technische Chemie der Technischen Hochschule, Oktober 1935.