

Über die Bestimmung von Schwefel in Kohlen*.

Von

G. Jantsch, F. Zemek und O. Zemek.

Aus dem Institut für anorganisch-chemische Technologie und analytische Chemie der Technischen Hochschule Graz.

Mit 5 Abbildungen.

(Eingelangt am 26. Nov. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 3. Dez. 1953.)

Der Aschenschwefel der Kohle wird durch Reduktion mit Aluminiumpulver in abröstbaren Schwefel übergeführt und ebenso wie der verbrennliche Schwefel auf titrimetrischem Wege nach *E. Abrahamczik* bestimmt.

Um eine Kohle auf ihre Eignung für einen bestimmten Verwendungszweck bzw. für einen chemischen Prozeß, dem dieselbe zugeführt werden soll, zu überprüfen, genügt es im allgemeinen, neben der Bestimmung ihres Heizwertes, Aschegehaltes, Feuchtigkeit usw. den verbrennlichen und den Aschenschwefel zu bestimmen oder durch Bestimmung des Gesamtschwefels und eines der beiden aus der Differenz den verbrennlichen bzw. Aschenschwefel zu berechnen.

Die Bestimmung des verbrennlichen Schwefels wird meistens durch die Verbrennung der feinstgemahlenden, lufttrockenen Kohle im Luft- oder Sauerstoffstrom in der *Krekeler-Grote-Apparatur*¹, Absorption des Schwefeltrioxyds in einer ammoniakalischen Wasserstoffsperoxydlösung und Fällung des Sulfations nach Ansäuern mit Salzsäure mittels Bariumchlorid durchgeführt.

Die Fällung des Sulfations als Bariumsulfat ist als Schnellmethode kaum geeignet, da, um einen leicht filtrierbaren Niederschlag zu erreichen,

* Herrn Universitätsprofessor i. R. Dr. phil. *Adolf Franke* zum 80. Geburtstag gewidmet.

¹ *W. J. Müller* und *E. Graf*, Technologie der Brennstoffe, Franz Deuticke, Wien 1945, S. 504, 506.

das Bariumsulfat mindestens 3 bis 4 Stdn. am Wasserbad, besser noch über Nacht stehengelassen werden muß und außerdem durch adsorptiv gebundenes Bariumchlorid und Sulfation eine Verfälschung der Schwefelwerte eintreten kann.

Die Bestimmung des Aschenschwefels der Kohle wird fast ausschließlich nach der *Eschka*-Methode¹ ausgeführt, bei welcher das erhaltene Sulfation ebenfalls als Bariumsulfat zur Wägung gebracht wird.

Die Anwendung der *Eschka*-Methode zur Bestimmung des Gesamtschwefels, insbesondere für gasreiche und jüngere Braunkohlen, ist nicht zu empfehlen, da hierbei schwefelhaltige Verbindungen entweichen und die gefundenen Schwefelwerte meistens zu niedrig liegen. Durch eine Kombination der Methode von *Krekeler-Grote* und der *Eschka*-Methode haben *Förster* und *Probst*² die Bestimmung des Gesamtschwefels in der *Krekeler*-Apparatur durchgeführt. Die Kohle wird mit einem Zuschlag von *Eschka*-Mischung verbrannt, das entweichende Schwefeldioxyd im sekundären Sauerstoffstrom oxydiert und das entstandene Schwefeltrioxyd in einer ammoniakalischen Wasserstoffsuperoxydlösung absorbiert. Der Inhalt des Schiffchens wird nach der Verbrennung mit der Vorlage vereint, mit Salzsäure angesäuert und nach dem Filtrieren das Sulfation mit Bariumchlorid gefällt.

Tabelle 1.

Lfde. Nr.	Art der Kohle	Herkunft der Kohle	Aschen-S	Verbrennl. S	Gesamt-S
			in %	in %	in %
(bezogen auf lufttr. Kohle)					
1	Steinkohlen	Ruhr	0,21	1,04	1,25
2		Polen	0,46	0,58	1,04
3		Gaming	0,00	2,30	2,30
4	Glanzkohlen	Fohnsdorf	0,25	1,88	2,13
5		Seegraben	0,20	1,00	1,20
6		Tombach	0,89	4,13	5,02
7	Ältere Braunkohle	Brüx	0,10	0,82	0,92
8	Lignitische Braunkohle	Zangtal	0,76	1,69	2,45
9		Köflach, Karlschacht	0,23	0,12	0,35
10		Oberdorf	0,71	1,15	1,86
11		Köflach, Marienschacht	0,27	0,06	0,33
12		Kleinsemmering	0,90	7,17	8,08
13		Tauchen	0,52	2,48	3,00
14		Ilz	0,57	7,18	7,75
15	Lavanttal	0,38	0,24	0,62	

² F. Förster und J. Probst, Brennstoff-Chem. 4, 357 (1923).

Um die zeitraubenden analytischen Operationen, wie das Aufschließen, Filtrieren, die Kornvergrößerung des Bariumsulfats usw., bei der Bestimmung des Gesamtschwefels zu umgehen, haben wir versucht, denselben durch Verbrennung der Kohle unter Beimengung eines geeigneten Zuschlages zu erfassen und durch direkte Titration des Sulfations dessen Fällung als Bariumsulfat zu vermeiden.

Zur Erprobung der von uns ausgearbeiteten Methoden haben wir Kohlen verschiedenen Alters und Herkunft auf ihren Gehalt an verbrennlichen und Aschenschwefel nach dem gebräuchlichen Verfahren untersucht und die Ergebnisse in der vorstehenden Tabelle I zusammengefaßt.

1. Die Bestimmung des Gesamtschwefels der Kohle durch Verbrennung.

Auf Grund von Reduktionsversuchen an Kalziumsulfat mit Beimischungen von metallischem Zinn bzw. Aluminium als Reduktionsmittel und Quarzsand zur Vergrößerung der Oberfläche sowie der Verwendung eines Kohlensäurestromes ergaben sich folgende Versuchsbedingungen:

Die Methode zur Bestimmung des Gesamtschwefels durch Verbrennen der Kohle in der *Krekeler-Grote*-Apparatur muß in zwei Phasen zerlegt werden:

1. in eine Reduktionsphase, in welcher der Aschenschwefel durch das beigemengte Aluminiumpulver, welches sich dem Zinn gegenüber als geeigneter erwies, zu Sulfid reduziert wird und

2. in eine Oxydationsphase, in der das durch die Reduktion entstandene und das bereits in der Kohle vorhandene Sulfid abgeröstet, das entweichende Schwefeldioxyd durch Sekundärsauerstoff zu Schwefeltrioxyd oxydiert und absorbiert wird.

Je nach dem zu erwartenden Schwefelgehalt werden 0,2 bis 0,5 g feinstgepulverter, lufttrockener Kohle (900 Maschen) mit 1 bis 2 g Quarzsand und 0,5 bis 1 g Aluminiumpulver gut vermischt und in einem Porzellanschiffchen in die *Krekeler*-Apparatur eingeführt. Die in der Apparatur befindliche Luft wird durch einen CO₂-Strom verdrängt und die Kohle langsam erhitzt.

Verwendet man einen elektrischen Wicklungssofen, so genügt die Anheizdauer desselben, um eine ruß- und teerfreie Verbrennung in der mit Sauerstoff beschickten Sekundärverbrennungszone zu gewährleisten. (Bei Verwendung eines Gebläses wird auf 200° vorgewärmt und dann bis 600° langsam erhitzt, wodurch die Kohle ihre flüchtigen Bestandteile abgibt.)

Nach dem Verglimmen der Kohle wird die Temperatur auf 1100° gesteigert, 15 bis 20 Min. bei dieser Temp. erhitzt, wobei die Reduktion des Sulfatschwefels zum Sulfidschwefel stattfindet und der flüchtige Schwefel ausgetrieben wird. Anschließend wird der CO₂-Strom abgeschaltet und durch Hindurchleiten von Luft (15 bis 20 Min.) der als Sulfid in der Kohle

enthaltene Schwefel zum Schwefeldioxyd verbrannt, mit dem Sekundärsauerstoff zu Trioxyd oxydiert und dieses ebenfalls in einer 3%igen ammoniakalischen Wasserstoffsperoxydlösung absorbiert und als Bariumsulfat gefällt.

Im Verbrennungsrückstand konnte kein Schwefel nachgewiesen werden.

Tabelle 2 enthält in Spalte 2 den Gesamtschwefel durch Summation von verbrennlichem und Aschenschwefel, in Spalte 3 den durch Verbrennung gefundenen Gesamtschwefel.

Tabelle 2.

Kohlenart	Gesamt-S in %	Gesamt-S durch Verbr.	Abweichungen in Relativ-%
Tombacher Glanzkohle	5,02	5,08	+ 1,2
Brücker Braunkohle	0,96	0,95	- 0,96
Köflacher Marienschacht-Braunkohle	0,33	0,33	0,0
Oberdorfer Braunkohle	1,88	1,90	+ 0,94
Lavanttaler Braunkohle	0,61	0,62	+ 1,5
Tauchener Braunkohle	3,00	3,02	+ 0,7
Zangtaler Braunkohle	2,44	2,55	+ 0,4

Da sich die Abweichung der Schwefelwerte höchstens auf 1,5 Relativprozent beläuft, wobei noch zu berücksichtigen ist, daß der in der Spalte 2 verzeichnete Schwefelwert die Analysenfehler aus der Bestimmung des verbrennlichen und des Aschenschwefels enthält, können die Ergebnisse als durchaus befriedigend angesehen werden.

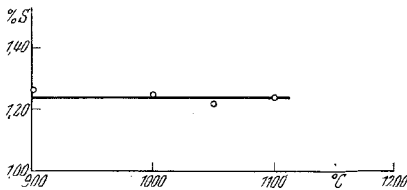


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit des Schwefelwertes. Steinkohlen (Ruhr, Deutschland).

Tabelle 3.

Temp. °C	% S
900	1,26
1000	1,25
1050	1,22
1100	1,24

Um die Abhängigkeit der Analysenwerte von der Verbrennungstemperatur feststellen zu können, haben wir den Schwefelgehalt von Kohlen mit verschiedenem Inkohlungsgrad bei verschiedenen Temperaturen von 900 bis 1150° bestimmt. Die nachstehenden Tabellen und Abbildungen zeigen den gefundenen Schwefelgehalt in Abhängigkeit von der Verbrennungstemperatur.

Steinkohle.

Einwaage: 0,5 g.

Verbrennungsdauer: Je 15 Min. in Kohlendioxyd und Luft.

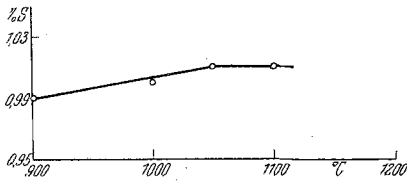


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit des Schwefelwertes.
Ältere Braunkohlen (Brüx, CSR.).

Tabelle 4.

Temp. °C	% S
900	0,99
1000	1,00
1050	1,01
1100	1,01

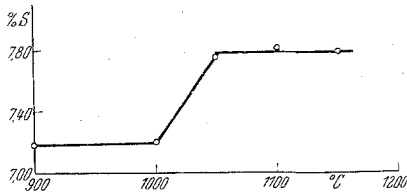


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit des Schwefelwertes.
Lignitische Braunkohlen (Ilz, Österreich).

Tabelle 5.

Temp. °C	% S
900	7,18
1000	7,20
1050	7,75
1100	7,80
1150	7,78

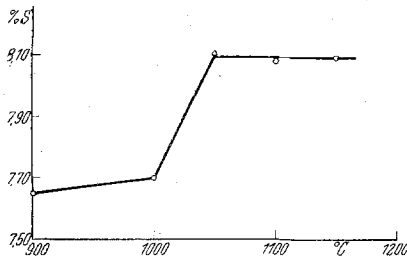


Abb. 4. Temperaturabhängigkeit des Schwefelwertes.
Lignitische Braunkohlen (Kl.-Semmering, Österreich).

Tabelle 6.

Temp. °C	% S
900	7,65
1000	7,70
1050	8,10
1100	8,08
1150	8,09



Abb. 5. Temperaturabhängigkeit des Schwefelwertes.
Lignitische Braunkohlen (Oberdorf, Österreich).

Tabelle 7.

Temp. °C	% S
900	1,68
1000	1,70
1050	1,90
1100	1,92
1150	1,91

Wie aus der Abb. 1 ersichtlich, besteht keine wesentliche Abhängigkeit des gefundenen Schwefelwertes von der Verbrennungstemperatur, wenn diese mindestens 900° beträgt. Das Verhalten ist auf den geringen

Aschenschwefel und die gute Reduktionswirkung der Steinkohle selbst zurückzuführen.

Ältere Braunkohle.

Auch beim Typus der älteren Braunkohle ist außer einem geringen Ansteigen des Schwefelgehaltes bis 1050° kaum eine Temperaturabhängigkeit gegeben.

Lignitische Braunkohle.

Braunkohlen weisen gegenüber den Steinkohlen meist einen höheren Aschenschwefelgehalt auf und es ist daher zur Reduktion des Sulfats ein größerer Aufwandaufwand nötig. Aus den Abbildungen ersieht man, daß zur Erfassung des Gesamtschwefels eine Mindesttemperatur von 1050° benötigt wird. Eine Andeutung dieser Temperaturgrenze ist bereits beim Brüxer Braunkohlentypus beobachtbar. Bei lignitischen Braunkohlen ist dieses Temperaturminimum zum Fußpunkt eines steil ansteigenden Kurvenstückes geworden.

2. Titrimetrische Bestimmung des Sulfations.

Zur Verkürzung der Analysendauer haben wir, wie bereits betont wurde, die titrimetrische Bestimmung des Sulfations durchgeführt.

Wegen der störenden Verbrennungsprodukte (Kohlensäure, organische Verbindungen oxydierender oder reduzierender Art usw.) kann eine acido- oder jodometrische Bestimmung der Sulfatlösung nicht angewendet werden. Wir versuchten daher zuerst das Schwefeltrioxyd in einer gestellten Bariumchloridlösung zu absorbieren und den Überschuß an Bariumion mit Komplexon oder Plexochrom unter Verwendung von Erio T bzw. Chromenschwarz als Indikator zu titrieren.

Der Umschlag war jedoch sehr unscharf und konnte auch, im Gegensatz zu den von anderen Autoren³ gemachten Erfahrungen, durch Erwärmung und Zusatz von Zink- oder Magnesiumchloridlösung nicht verbessert werden.

Wir versuchten daher die Methode nach *Pregl*, welche von *E. Abrahamczik*⁴ und *J. F. Alicino*⁵ modifiziert worden war, auf ihre Verwendung zur Bestimmung der durch Verbrennung erhaltenen Sulfatlösung anzuwenden. Zur Durchführung der Titration benötigt man eine 0,1 n Bariumchloridlösung: eine Pufferlösung, pH = 3, aus 7 g tertiärem

³ *Th. J. Manns, M. U. Reschowsky* und *A. J. Certa*, *Analyt. Chemistry* **24**, 908 (1952). — *J. R. Munger, R. W. Nippler* und *R. S. Ingols*, *ibid.* **22**, 1455 (1950). — *R. Aldrovandi* und *F. De Lorenzi*, *Il farmaco* **6**, 367 (1951).

⁴ *E. Abrahamczik*, *Mikrochim. Acta* [Wien] **1**, 354 (1937).

⁵ *J. F. Alicino*, *Anal. Chem.* **104**, 299 (1949).

Natriumcitrat und 560 ml 0,1 n Salzsäure auf 500 ml aufgefüllt und eine 0,5%ige Lösung von Dikaliumrhodizonat als Indikator. Dieselbe muß stets frisch durch Verreiben des Salzes mit destilliertem Wasser in einer Achatschale bereitet werden.

Durch die Titration einer vorgelegten 0,1 n Bariumchloridlösung mit einer 0,1 n Schwefelsäure, wobei wir die Vorlage von 1,0 bis 10,0 ml steigerten und den pH-Wert jeweilig änderten, konnten wir folgende Arbeitsbedingungen festlegen:

Tabelle 8.

0,1 n BaCl ₂ - Vorlage in ml	Theor. Verbr. in g H ₂ SO ₄	Prakt. Verbr. in g H ₂ SO ₄
1,0	0,0046	0,0048
2,0	0,0092	0,0094
3,0	0,0138	0,0137
6,0	0,0275	0,0273
10,0	0,0460	0,0458

1. Eine Pufferung der vorgelegten Bariumchloridlösung ist nicht nötig, da der pH-Wert der Titrierlösung die Werte nicht beeinträchtigt.

2. Wie aus der Tabelle 8 hervorgeht, sinken die Fehlerprozentage von 4 auf 0,4 bei Steigerung der Bariumchloridvorlage,

wodurch sich eine Mindestmenge von 5 ml Bariumchloridlösung ergibt.

3. Bestimmung des verbrennlichen Schwefels durch Titration des erhaltenen Sulfations.

Die Verbrennung wurde in der *Krekeler-Grote*-Apparatur in der üblichen Weise durchgeführt. Eine Zugabe von Ammoniak zur Absorptionsflüssigkeit erübrigt sich. Die Konzentration in der Vorlage soll ungefähr

Tabelle 9.

% S	Einwaage in g	Auffüll- volumen in ml	Vorlage an 0,01 n BaCl ₂ in ml
> 3,0	1,0	500	10
1,0—3,0	1,0	500	5—10
0,5—1,0	1,0	250	2—5
0,2—0,5	2,0	250	2—5
< 0,2	3,0	250	1—2

einer 0,1 n Schwefelsäure entsprechen, wir haben daher die Sulfatlösung je nach dem zu erwartenden Schwefelwert auf verschiedene Volumina aufgefüllt. Zur Erhöhung der Genauigkeit verwendeten wir eine 0,01 n Bariumchloridlösung. Tabelle 9 enthält das für jeden Schwefelgehalt ungefähr einzuhaltende Auffüllvolumen.

Unsere Versuche zeigten, daß bei Einhaltung der in der Tabelle 9 angegebenen Volumsverhältnisse und vorgelegten ml 0,01 n Bariumchloridlösung die Methode nach *Abrahamczik* und *Alicino* befriedigende Ergebnisse brachte.

Der Gehalt des Schwefels errechnet sich nach

$$\% S = \frac{a \cdot v \cdot 100}{p \cdot e}$$

a = Auffüllvolumen in ml;
 v = die der Bariumchloridvorlage entsprechende Menge S in g;
 p = Volumen der Probelösung in ml, das zur Ausfällung des Bariums aus der Vorlage benötigt wird;
 e = Einwaage in g.

Aus der Tabelle 10 ist zu ersehen, daß die titrimetrischen Werte eine gute Übereinstimmung mit den gravimetrisch erhaltenen zeigen.

Tabelle 10.

Nr. der Kohle	Einwaage g	Auff.-Vol. ml	BaCl ₂ -Vorl. ml	SO ₄ ''-Verbr. ml	% S titr.	% S grav.
9	1,0	250	2,0	62,0 62,0	0,12 0,12	0,12
15	1,0	250	2,0	34,0 33,5	0,23 0,25	0,24
2	1,0	250	2,0	12,7 12,9	0,59 0,58	0,58
5	1,0	500	2,0 5,0	14,9 37,5	1,00 1,00	1,00
13	1,0	500	5,0 10,0	15,0 30,2	2,50 2,49	2,48
12	1,0	500	10,0 5,0	10,3 5,2	7,25 7,20	7,18

Tabelle 11.

Nr. der Kohle	Einwaage g	Auff.-Vol. ml	BaCl ₂ -Vorl. ml	SO ₄ ''-Verbr. ml	% S titr.	% S grav.
7	0,5	250	2,0 2,0	15,5 15,2	0,95 0,95	0,96
8	0,2	250	2,0 5,0	15,0 37,0	2,50 2,45	2,45
14	0,2	500	5,0 5,0	24,0 24,3	7,80 7,73	7,75
6	0,2	500	2,0 2,0	15,0 14,8	5,00 5,05	5,02

In der Tabelle II sind die nach der Verbrennung der Kohle mit Aluminiumpulver in der *Krekel*-Apparatur titrimetrisch und gravimetrisch ermittelten Gesamtschwefelwerte zusammengefaßt.

Während bei der gravimetrischen Bestimmung des Schwefels durch Fällen mit Bariumchlorid der entstehende Sulfatniederschlag 3 bis 5 Stdn. absitzen muß, um ihn in einer gut filtrierbaren Form zu erhalten und die darauffolgende Filtration ebenfalls $\frac{1}{2}$ Std. beansprucht, ist es nach unserer Methode möglich, eine ebenso genaue Ermittlung des Schwefelgehaltes in höchstens $1\frac{1}{2}$ Stdn. einschließlich der Verbrennungsdauer durchzuführen. Da durch das Auffüllen der Sulfatlösung auf 250 bzw. 500 ml genügend Probelösung zur Verfügung steht, können mehrere Parallelbestimmungen in kurzer Zeit gemacht werden.