## Methan mit minimalen Mitteln

### **Einfache Experimente im Low-Cost-Design**

### Viktor Obendrauf

## 1. Siebenundneunzig Prozent Methan

Methan gilt als "sauberer" und zukunftsträchtiger Energieträger. Als Hauptkomponente von fossilem Erdgas deckt es bereits zu 24 % Österreichs Primärenergiebedarf. Die übrigen "Tortenstücke" gegen den heimischen Energiehunger sind: 39 % Erdöl und Erdölprodukte, 12 % biogene Brenn- und Treibstoffe (u.a. auch Methan als "Biogas"!), 12 % Strom. 13 % Kohle (2002) [1]. In Deutschland sind die Verhältnisse in Bezug auf Erdgas ganz ähnlich: Im Jahr 2003 betrug der Erdgasanteil am deutschen Primärenergiekuchen fast 23 % (Importanteil 82 %). Tendenz steigend. Über 17 Millionen deutsche Wohnungen wurden im Jahr 2003 in mit Erdgas beheizt. Das sind 46 % des Gesamtbestandes.

Insgesamt wurden in Österreich im Jahr 2002 rund 8 Milliarden m³ Erdgas verbraucht, wobei 20 bis 25 % davon aus eigenen Lagerstätten vor allem in Niederund Oberösterreich stammen. Der "Rest" wird aus Sibirien und von der Nordsee zugekauft. Der zitierte Jahresverbrauch in Österreich entspricht rechnerisch immerhin einer 8 km hohen Gassäule mit 1 km² Grundfläche. Zum Vergleich: Ende 2002 wurden die in Österreich sicher und wahrscheinlich gewinnbaren Naturgasreserven auf rund 22,8 Milliarden m³ geschätzt, was etwa 11,5 Jahresförderungen entspricht [2].

In größeren Tiefen als Erdöl vor Millionen Jahren entstanden, wird Erdgas in [1] als Energieträger mit Zukunft bezeichnet, vielleicht weil die Wahrscheinlichkeit der globalen Verfügbarkeit (in [2] geschätzt auf 62 Jahre) durch neue Auffindungsmethoden um weitere 90 Jahre erhöht werden könnte. In Generationen gedacht ist diese positive Einschätzung allerdings wieder zu relativieren, obwohl die derzeit unwirtschaftliche Nutzung von festen Methangashydraten in Permafrostgebieten und in der Tiefsee in das Szenario noch nicht einbezogen ist.

Die Zusammensetzung des Energieträgers Erdgas kann beträchtlich schwanken: "Nasses" Erdgas, das noch einen

gewissen Anteil an Ethan, Propan und Butan aufweist, hat eine Dichte von 1,3 g/dm³. "Trockenes" Erdgas, aus dem der Großteil dieser Flüssiggase abgeschieden wurde, hat nur mehr eine Normdichte von etwa 0,7 g/dm³. Für reines Methan mit einer Molmasse von ca. 16 g/mol errechnet sich eine Normdichte von 0,71 g/dm³. Tatsächlich besteht unser Erdgas zu 97 % aus reinem Methan (CH4). Die restlichen 3 % setzen sich aus geringen Mengen Ethan, Propan, Butan und nicht brennbaren Stoffen wie Kohlendioxid (CO2) und Stickstoff (N2) zusammen.

Je nach Herkunftsland unterscheidet man beim angelieferten Erdgas zwischen L (Low)-Gas und H (High)-Gas. L-Gas hat einen Methangehalt von 80-87 %, H-Gas dagegen enthält 84-99 % Methan mit entsprechend geringen Anteilen an Kohlenstoffdioxid und Stickstoff. Je höher der Methangehalt, desto besser ist natürlich der Heizwert. Bei H-Gas liegt der Heizwert bei 13,1-13,63 kWh/kg, L-Gas besitzt einen Heizwert von 10,66-11,26 kWh/kg. Mit H-Gas (als CNG = "Compressed Natural Gas" für Fahrzeuge mit Erdgasbetrieb auf 200 bar verdichtet) erzielt man zwar eine größere Reichweite pro Tankfüllung, das L-Gas weist hingegen meist eine noch höhere Klopffestigkeit (> 120 Octan) als H-Gas auf. Der Bedarf bzw. die Bedürfnisse scheinen zumindest geweckt: Das CNG-Tankstellennetz soll in Deutschland bis



Abb.1: Im 19. Jhdt. hatte man noch Zeit für das mühsame Sammeln von Methan aus dem Sumpf stehender Gewässer. [6]

Ende 2006 auf 1000 (!) Stationen ausgebaut werden [3]. Nichts zu tun haben derartige Tankstellen mit den bekannten "Autogas-Stationen", wo schon seit Jahrzehnten verflüssigtes Propan/Butan getankt werden kann, womit allerdings die Einfahrt in Tiefgaragen aus Sicherheitsgründen verwehrt ist. LNG (= Liquified natural gas) hingegen ist verflüssigtes Erdgas bei etwa –162 °C. 1 m³ LNG (meist zu Transportzwecken kondensiert) kann zu 600 m³ Erdgas verdampft und expandiert werden.

### 2. Methan als Biogas, Deponiegas, Klärgas und Sumpfgas

Wenn Experten der steirischen Landwirtschaftskammer ein umsetzungsreifes Biogas-Treibstoffkonzept für Österreich vorstellen, das von 400 Mio. m<sup>3</sup> Biogastreibstoff aus 400 landwirtschaftlichen Biogasanlagen mit 400 Gastankstellen ausgeht, dann lässt sich das merkantile Potenzial erahnen, das auch in vergärbarer Biomasse steckt: 375.000 PKWs sollen auf diese Weise klimafreundlich mobil gemacht werden [4]. Ein ehrgeiziges Vorhaben, wenn man weiß, dass Ende 2002 trotz gezielter Förderung gerade einmal 110 landwirtschaftliche Biogasanlagen mit einer installierten elektrischen Leistung von 45 GWh in Betrieb waren [5]. Obgleich die Intentionen bestechend klingen: Die Landwirtschaft etabliert sich mit der Bereitstellung eines erneuerbaren Energieträgers nicht nur als ökologischer Partner einer förderungswürdigen Energiewirtschaft im Sinne des Kyoto-Protokolls; das Vergären von landwirtschaftlich-organischen Abfallstoffen (z.T. angereichert mit Speiseund Gemüseresten sowie Fetten) bedeutet auch deren umweltfreundlichen Beseitigung. Gleichzeitig wird wertvoller organischer Dünger gewonnen. Außerdem können Geruchsbelästigungen (durch Gülle und Mist) mittels technisch ausgereifter (!) Methanisierung reduziert werden.

Hinter dem Vokabel "Methanisierung" verbirgt sich ein natürlicher biochemischer Prozess, bei dem unter anaeroben Bedingungen mit Hilfe von Methanbakterien aus organischem Material ein energiereiches, Methan hältiges Gas und ein ausgegorenes Substrat entstehen. In der Natur geschieht dies zum Beispiel in der anaeroben Zone eines stehenden Gewässers (Sumpf), wo das Methan theoretisch in Kleinstmengen für Demonstrationszwecke auch mühsam gewonnen werden könnte (siehe Abb. 1)

In landwirtschaftlichen Anlagen wird als organische Substanz meist Gülle, angereichert mit festen organischen Stoffen verwendet. Dieses Gemisch wird in einem Gärbehälter durch ein Rührwerk ständig durchmischt und im Laufe von 25 bis 30 Tagen bei 30 bis 35 °C vergoren. Das ausgefaulte Substrat kann abgezogen und als Dünger verwendet werden. Das gebildete Methangas wird abgepumpt und nach dem Passieren eines Gasreinigers meist in einem kleinen Blockheizwerk zu Strom und Heizwärme veredelt. In kommunalen Reaktoren kann Methanisierung des organischen Substrates bei 37 °C auch schon nach etwas mehr als 2 Wochen beendet sein.

Auch in tieferen Schichten einer Mülldeponie siedeln sich im anaeroben Milieu Methanbakterien an. Das gebildete Deponiegas muss in Gasbrunnen gesammelt und abgepumpt werden, um Schwierigkeiten bei der abschließenden Begrünung der Deponiefläche und Geruchsprobleme zu vermeiden. Es ist naheliegend, das gesammelte Gas nicht bloß abzufackeln, sondern energetisch zu nutzen, was derzeit österreichweit in 15 Deponiegasanlagen mit einer installierten Leistung von 16 MW<sub>el</sub> geschieht. Mit dem Deponiegas aus Wiens größter Mülldeponie am Rautenweg wird die zur Zeit größte Biogasanlage Europas mit rund 8 MW elektrischer Leistung betrieben

Das in Österreich energetisch genutzte Methan in Form von Klärgas aus dem Faulschlamm von großen kommunalen Kläranlagen liefert bei einer installierten Leistung von insgesamt 17,4 MW<sub>el</sub> in rund 80 Anlagen schätzungsweise zurzeit rund 100 GWh pro Jahr [5].

### 3. Methan und die Medien

Methan ist nach [7] 21-mal so treibhauswirksam wie Kohlendioxid. Der Anteil von Methan am anthropogen-österreichischen Treibhauseffekt betrug im Jahr 2002 etwa 9 % [7]. Methan hat damit auch in der aktuellen Klimadiskussion einen entsprechenden medialen Stellenwert erobert. Meldungen aus Australien, dass man dort den Rindern beibringen möchte, weniger als 200 Liter treibhausrelevantes Methan pro Tag zu

rülpsen [8], sind jedenfalls genau so eine kleine Story wert wie die Entdeckung von Methan in der Marsatmosphäre mittels erdgebundener Teleskope. Da sich das leichte Gas nur wenige 100 Jahre in der Marsatmosphäre halten kann, muss es dort eine Methanquelle geben, wobei bisher nicht entdeckte Vulkane und Bakterien in Frage kommen. Medial gut verwertbare Spekulationen zum Thema "Leben" auf dem Mars bieten sich an [9].

Auch der Mythos um das berühmtberüchtigte Bermuda-Dreieck zwischen den Bermuda-Inseln, Puerto Rico und Florida, wo überproportional viele Schiffe ohne äußeren Anlass plötzlich verschwinden, wird in letzter Zeit immer häufiger im Zusammenhang mit Methan gesehen: Die spontane Freisetzung von großen Mengen an Methan aus Methangashydraten könnte selbst große Schiffe in plötzliche Seenot gebracht haben, weil das gasdurchsetzte Wasser mit lokal geringer Dichte nicht mehr für den nötigen Auftrieb sorgen kann.

Die wissenschaftliche Meldung [10], dass die Freisetzung von Methan aus vulkanischer Aktivität als "Initialzündung" für die plötzliche globale Erwärmung der Erde im Eozän (vor 53 bis 37 Mio. Jahren die zweitälteste Epoche des Tertiär) gewirkt haben könnte, liefert in der gegenwärtigen Klimadiskussion

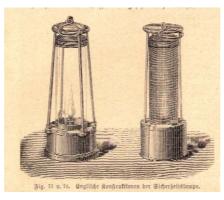


Abb. 2: Davysche Sicherheitslampen mit einem Kupferdrahtnetz zur Ableitung der Wärme unter die Entzündungstemperatur von Methan-Luft-Gemischen in Kohlebergwerken. [12]



Abb. 3: Modellversuch zur Davyschen Sicherheits-Grubenlampe mit Lötbrenner (Baumarkt) und einem Fettspritzschutzgitter (Haushaltsware).

zusätzlichen Gesprächsstoff.

In den verkaufsfördernden bzw. quotenrelevanten "Bad News" über katastrophale Grubengasexplosionen in (sibirischen) Kohlebergwerken und über folgenschwere Erdgasexplosionen in Wohnhäusern (2. 12. 1999 Wilhelmsburg [11]) stehen Erdgas bzw. Methan ebenfalls für einige Zeit im Mittelpunkt des öffentlichen Interesses. Sicherheitsgrubenlampen, die "schlagende Wetter" verhindern können, sind seit der Erfindung durch H. Davy (1778-1829) in Generationen von Chemielehrbüchern und Nachschlagwerken abgebildet ([12] s. Abb. 2). Modellversuche dazu sind in der chemiedidaktischen Literatur ebenfalls sehr häufig beschrieben [13].

### 4. Methan in der experimentelldidaktischen Literatur

Anbetracht der aufgelisteten Kontexte, in denen Methan als einfachster Kohlenwasserstoff einen lebensweltlich orientierten Unterricht bereichert, kann diese Verbindung mit seinen typischen physikalischen und chemischen Eigenschaften von keinem seriösen Experimentierbuch völlig ignoriert werden. Obwohl die Experimente mit Methan ohne die Verfügbarkeit von Erdgas im Schullabor oder ohne teures "bottled methane" recht frustrierend verlaufen können. Eine 1L-Einweg-Minican®-Druckgasdose Linde mit 12 Liter Methan kostet immerhin 48,50 Euro exkl. MWSt. Dazu kommt noch der Druckregler inkl. Dosierventil um 133,00 Euro exkl. MWSt [14].

Bei näherer Betrachtung vor allem von verschiedenen Quellen im Internet drängt sich angesichts der oberflächlichen und letztlich frustrierenden Vorschriften z.B. zur Darstellung von Methan nicht selten der fatale Verdacht auf, dass diverse "Homepage-Presenter" den von ihnen beschriebenen Versuch gar nicht selbst nachgestellt haben, sondern die reproduzierende (Profilierungs-)Arbeit unreflektiert am Computer erledigten. Ohne Rücksicht auf den tatsächlichen praktischen Nutzen für die Kollegenschaft.

Zwei labortechnische Darstellungsmethoden von Methan werden in der Literatur sehr häufig genannt:

- a) Die Bildung von Methan aus Aluminiumcarbid ( $Al_4C_3$ ) mit Hilfe von Wasser oder verd. Salzsäure.
- b)Die Erzeugung von Methan aus wasserfreiem Natriumacetat und Natriumhydroxid (bzw. Natronkalk. In der einschlägigen Literatur sind

jedoch oft nicht einmal ansatzweise jene Schwierigkeiten aufgelistet, die bei der Darstellung von Methan aus Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> und Wasser entstehen können.

Allein die unerwartet hohe Reaktionswärme verbunden mit einem voluminösen Schäumen des Reaktionsgemisches führt zur Verwendung von großvolumigen Gasentwicklern (250 mL) und adäquaten Mengen an Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> (10g!) zur Verdrängung der Luft aus der Apparatur [15]:

$$Al_4C_3 + 12 H_2O \rightarrow 4 Al(OH)_3 + 3 CH_4$$
 (1)

die hohe Bildungsenthalpie von Aluminiumhydroxid ( $\Delta H_f = -1276 \text{ kJ/Mol}$ , bedingt durch die hohe Gitterenergie) und die verhältnismäßig niedrige Bildungsenthalpie von Aluminiumcarbid errechnet sich für die gesamte Reaktion (1) eine Reaktionsenthalpie von  $\Delta H_R = -5119 \text{ kJ/Mol}$  $Al_4C_3$  (143,95 g)! Das sind (ohne Berücksichtigung von Entropieänderungen und Lösungswärmen) 35,56 kJ (oder 8,5 kcal) pro 1 Gramm Al-Carbid! Mit dieser Energie kann man theoretisch immerhin 85 mL Wasser von 0 auf 100°C erhitzen. Vorgeschlagen wird in etlichen, weniger hilfreichen Versuchsvorschriften die Zugabe von nur wenig (?) Wasser zu 1 g Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> in einem bildlich großvolumig dargestellten Erlenmeyerkolben mit aufgesetztem Tropftrichter mit Druckausgleich (siehe z.B. [16]). Nach dieser Vorschrift sollen auf diese Weise 180 mL Methan gewinnbar sein. Rechnerisch sind für 500 mL Methan rund 1,18 g "frisches" Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> notwendig, wenn man eine 85%ige Ausbeute in vernünftiger Reaktionszeit annimmt. Was reichen muss, um die Luft aus der großvolumigen Apparatur zu verdrängen. Dass dabei zusätzlich auch große Mengen an störendem Wasserdampf gebildet werden, ist hier nirgends vermerkt. Unter günstigen Bedingungen (intermittierende Kühlung) des Kolbens kann mit der vorgesehenen Apparatur etwa 150 mL reines Methan gesammelt werden. Dass dieser Ansatz mit 1 g Aluminiumcarbid bereits unter günstigen Voraussetzungen heute bereits mehr als 1,4 Euro an Chemikalienkosten verursacht, ersichtlich (Roth ebenfalls nicht Laborbedarf: 25 g Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> >90%ig Best.Nr. 3094.2.25 kosten 35,34 Euro inkl. MWSt Transport). exk1 Die hauseigene Herstellung von Al-Carbid aus den Elementen (5 g Al-Pulver - welche Qualität? - mit 3,5 g fein gepulverter Holzkohle im Überschuss gemischt) funktioniert nur virtuell so gut wie in [17] dargestellt:

$$4 \text{ Al} + 3 \text{ C} \rightarrow \text{Al}_4\text{C}_3 \quad (2)$$

Nach [18] wird Al-Carbid normalerweise aus Aluminiumoxid und Kohle bei Temperaturen über 2000 °C synthetisiert:

$$Al_2O_3 + 9 C \rightarrow Al_4C_3 + 6 CO$$
 (3)

Die Herstellung ist offensichtlich aufwendig, sonst wäre der Preis für  ${\rm Al}_4{\rm C}_3$  auch nicht so hoch.

Anstelle von Wasser wird häufig auch die Verwendung von 10%iger Salzsäure vorgeschlagen, was den Start der Reaktion vereinfacht, weil das gebildete Aluminiumhydroxid — siehe Gleichung (1) — gelöst wird und die weitere Hydrolyse der Carbid-Partikel nicht gebremst werden kann.

Weitaus komfortabler funktioniert jedoch die Gewinnung von Methan nach der Methode b) durch Thermolyse von wasserfreiem Natriumacetat Natriumhydroxid vorausgesetzt Natriumacetat ist wirklich rieselfreudig und wasserfrei (Fluka: Best. Nr. 1181.250: Natriumacetat 250 g wasserfrei, 12,60 Euro inkl. MWSt. exkl. Transport) und das Ätznatron besitzt die passende kleine Körnung (z.B. Roth Laborbedarf Best. Nr. 9356.1.1.: Natriumhydroxid >99%ig Perlform 1 kg; 12,18 Euro inkl. MWSt. exkl. Transport).

Unter diesen Bedingungen sind auch kleine Mengen an Ausgangsstoffen gut misch- und umsetzbar. Man erspart sich das mühselige Zerreiben der hygroskopischen NaOH-Plätzchen mit dem Na-Acetat im Mörser wie in [15] vorgeschlagen:

$$\begin{array}{c} \mathrm{CH_{3}COONa_{(s)} + NaOH_{(s)}} \rightarrow \\ \mathrm{Na_{2}CO_{3}} \ \scriptscriptstyle{(s)} + \mathrm{CH_{4}} \end{array} \ \ (4) \\$$

Rein rechnerisch sind aus 1 g Natriumacetat rund 296 mL Methan (bei 25 °C) darstellbar. In einer Smallscale-Apparatur kann man mit einem moderaten Überschuss an Natriumhydroxid in vernünftiger Zeit rund 160 mL brennbares Gas mit geringer Dichte sammeln (Ausbeute rund 54 %). Diese Gasmenge reicht für eine Reihe von Versuchen aus, vorausgesetzt man verwendet Apparaturen im adäquaten Maßstab.

Die Kosten pro Ansatz sind deutlich niedriger als beim Ansatz mit Al-Carbid: Das Gemisch aus 1 g Na-Acetat und 1 g NaOH für rund 160 mL Methan kostet 6 Cent. Das zur Thermolyse verwendete Reagenzglas Fiolax 16/160 ist ebenfalls als Verbrauchsmaterial zu kalkulieren (0,26 Euro), weil es in der Abkühlphase

Sprünge bekommt. Man erspart sich durch das Einweg-Reagenzglas jedoch Zeit in der Nachbereitung, weil sich die Reinigung des Gasentwicklers erübrigt. Zeit ist auch Geld.

Im folgenden sind überhaupt nur Experimente skizziert, die in vernünftig kurzer Zeit durchführbar sind und die wesentlichsten physikalischen und chemischen Eigenschaften von Methan charakterisieren.

### 5. Experimenteller Teil

## 5.1. Gewinnung von Methan aus Aluminiumcarbid

Material und Chemikalien:

Fiolax Reagenzglas 16/160, Weichgummistopfen Verneret® 18D, 2 Kanülen 1,2/40 mm, PVC-Isolierung von 2poligem Kabel (Kupferlitzen mit Pinzette ausgezogen), Stück Scheuerspirale (Vileda®), 2-mL-Spritze ohne Gummidichtung, 10 Stück 20-mL-Spritzen ONCE® mit O-Ring am Spritzenstempel, Spatel (gekehlt), Seitenschneider, Waage (Genauigkeit 0,01 g), 10%ige Salzsäure, Al-Carbid (Roth Laborbedarf: 25 g Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> >90%ig Best.Nr. 3094.2.25), Siliconöl, Mikrobrenner (Proxxon), Reagenzglasgestell, Schutzbrille, Stahlwolle 00 (Hinweise zu den Materialien siehe z.B. auch [19-20])

### Durchführung:

Einmalige Vorbereitung: Der Weichgummistopfen wird mit 2 Kanülen (parallel im Abstand von etwa 0,5 cm) wie in Abb. 4 durchbohrt. Die Kanülen bleiben im Stopfen. Die Kanülenspitzen werden mit dem Seitenschneider gekappt. Eine der Kanülen erhält eine Schlauchverlängerung in Form einer PVC-Isolierung eines Elektrokabels aus dem die Cu-Litzen ausgezogen wurden. Die 20-mL-Spritze wird mit Siliconöl geschmiert; die 2-mL-Spritze ist innen mit Stahlwolle aufzurauhen.



Abb. 4: LC-Gasentwickler mit geringem Totvolumen für Methan aus Al-Carbid: Ein Tropfen Siliconöl bremst das Schäumen, der Wasserdampf wird durch die Scheuerspirale zurückgehalten.

Das Reagenzglas wird mit 0,50 bis 0,55 g (!) Al-Carbid bzw. einem Tropfen Siliconöl beschickt und mit dem Gummistopfen verschlossen, wobei die Schlauchverlängerung der einen Kanüle fast bis zum Al-Carbid reichen soll. Im oberen Teil des Reagenzglases wird ein Stück Scheuerspirale zur Kondensation des Wasserdampfes eingeschlossen (siehe Abb. 4).

Auf den Lueransatz der Kanüle mit der Schlauchverlängerung wird die schwergängig gemachte 2-mL-Spritze (gefüllt mit 10%iger Salzsäure) aufgesetzt. Die 2. Kanüle wird mit einer geölten 20-mL-ONCE-Spritze versehen.

Durch Zugeben von 1 bis 2 Tropfen Salzsäure und Erwärmen mit dem Mikrobrenner wird die Reaktion rasch gestartet. Die erste Fraktion an Gas, das sich in der 20-mL-Spritze sammelt, ist noch mit Luft vermischt und wird verworfen. Die weiteren Fraktionen werden sukzessive in 20-mL-Spritzen gesammelt, wobei aus der 2-mL-Spritze nach und nach weiter Salzsäure zugetropft wird. Um die Diffusion des gesammelten Gases aus den Spritzen zu minimieren, werden die Luer-Ansätze mit Kanülen verschlossen. Ein Überdruck in der geschlossenen Apparatur im Reagenzglasständer ist zu vermeiden. Die Beweglichkeit des Spritzenstempels der 20-mL-Spritze ist während der Gasentwicklung händisch zu überprüfen.

Resultat: Bei langsamer und sukzessiver Zugabe von Salzsäure kann die Reaktion auch in der kleinen Apparatur mit geringem Totvolumen thermisch beherrscht werden. Der Großteil des gebildeten Wasserdampfes kondensiert in der Vileda-Scheuerspirale. Das Reaktionsgemisch erhitzt sich dabei sehr stark und schäumt trotz Siliconöl. Der Schaum erreicht allerdings nicht den improvisierten Füllkörper. Auf diese Weise können in kurzer Zeit aus 0,5 g Al-Carbid über 200 ml Methan gesammelt werden.

### 5.2. Gewinnung von Methan durch Thermolyse von Natriumacetat mit NaOH

Material und Chemikalien:

Reagenzglas Fiolax® 16/160, Weichgummistopfen Verneret® 18D, Kanüle 1,2/40 mm, Waage (Genauigkeit 0,01g), Spatel (gekehlt), Mikrobrenner, 10 Stück 20-mL-Spritzen ONCE® mit Kanülen, Siliconöl zum Ölen der 20-mL-Spritzen, Schutzbrille, Natriumacetat wasserfrei (z.B. Fluka: Best. Nr. 1181.250), Natriumhydroxid >99%ig Perlform (z.B. Roth Laborbedarf Best. Nr. 9356.1.1.)

Durchführung:

Je 1,0 g Natriumacetat bzw. Natriumhydroxid werden in das Reagenzglas transferiert. Nach dem Verschließen des Reagenzglases mittels passendem Weichgummistopfen (mit Kanüle) wird das Eduktgemisch durch einfaches Schütteln durchmischt. Die Kanüle im Stopfen wird mit einer leichtgängig gemachten 20-mL-Spritze versehen bevor das Eduktgemisch mit dem Mikrobrenner (mit fächelnder Flamme) zum Schmelzen gebracht wird (Abb. 5). Jeder Überdruck in der Apparatur ist zu vermeiden. Die Beweglichkeit des Spritzenkolbens ist händisch zu überprüfen. Die Gasentwicklung lässt sich durch kontrollierte Wärmezufuhr recht gut steuern.

Resultat:

Nach Verwerfen der ersten Fraktion (20 mL) können in kurzer Zeit rund 160 mL (8 Spritzen) an brennbarem Gas gesammelt werden, wobei das Reaktionsgemisch von verschiedenen Seiten mit fächelnder (!) Mikrobrennerflamme kräftig erhitzt werden muss.

Beim Abkühlen des sehr heißen Reagenzglases entstehen im Bereich der erstarrten Schmelze Sprünge. Vorsicht! Der Rückstand ist stark alkalisch.

#### 5.3. Dichte von Methan

Material:

20-mL-Spritze, gefüllt mit Methan aus Versuch 5.1. oder 5.2., Kanüle, trockenes Reagenzglas Fiolax 16/160, Feuerzeug

Durchführung:

Das Reagenzglas wird mit der Öffnung nach unten gehalten. In die Öffnung werden 20 mL Methan gedrückt. Die an die 20-mL-Spritze angesetzte Kanüle muss dabei ganz ins Reagenzglas eintauchen. Das auf diese Weise mit Methan (teilweise) gefüllte Reagenzglas wird mit der Öffnung nach unten an eine Feuerzeugflamme gehalten. Zum Vergleich wird versucht, ein Reagenzglas, das mit der Öffnung nach oben gehalten



Abb. 5. LC-Gasentwickler mit geringem Totvolumen für die bevorzugte Herstellung von Methan aus Na-Acetat und Natriumhydroxid. Durch dosiertes Erhitzen lässt sich die Gasentwicklung gut steuern.

wird, mit Methan zu füllen. Die Feuerzeugflamme wird auch an die Öffnung dieses Reagenzglases gehalten.

Resultat:

Das Methan kann nur im umgedrehten Reagenzglas gesammelt und entzündet werden. Das gesammelte Gas muss eine kleinere Dichte als Luft haben.

# 5.4. Nachweis von Kohlenstoff und Wasserstoff im Kohlenwasserstoff

Material:

20-mL-Spritze, gefüllt mit Methan aus Versuch 5.1. oder 5.2., Calciumhydroxid (klare, gesättigte Lösung), Kanüle, zwei trockene Reagenzgläser Fiolax 16/160, Feuerzeug

Durchführung:

Das Methan wird durch leichten, aber kontinuierlichen Druck auf den Spritzenstempel langsam aus der Spritze gedrückt und an der Kanülenspitze entzündet. Unter ständigem Drücken wird die Kanülenspitze mit dem fast unsichtbaren Flämmchen in das trockene Reagenzglas geschoben. Nach dem Verlöschen des Flämmchens gibt man in das Reagenzglas etwas Calciumhydroxid (ges.). Zum Vergleich wird auch das zweite Reagenzglas mit dem klaren Kalkwasser beschickt und geschüttelt.

Resultat:

An der inneren Reagenzglaswand bildet sich ein Kondensat. Dieses Reaktionswasser deutet darauf hin, dass das brennbare Gas Wasserstoff enthält. Nach Zusatz von klarem Kalkwasser bildet sich die charakteristische Trübung von Calciumcarbonat nur im Reagenzglas mit den Abgasen der Verbrennung. Das nachgewiesene Kohlenstoffdioxid beweist, dass das Gas u.a. gebundenen Kohlenstoff enthält.

### 5.5. Stöchiometrische Umsetzung von Methan und Sauerstoff in der Low-Cost-Kanone

Material:

"Low-Cost-Kanone" mit Piezozündung (siehe Abb. 6 bzw. Titelseite dieser Zeitschrift), Bauanleitung siehe [21–23], 20 mL Methan in 20-mL-Spritze aus Versuch 5.1. oder 5.2.,

PVC Schlauch 3–4mm, Länge 2 cm, Low-Cost-Gasentwickler für Sauerstoff (bestehend aus: Reagenzglas Fiolax® 16/160, Weichgummistopfen Verneret® mit 2 parallel positionierten Kanülen (s. Versuch 5.1.), 2-mL-Spritze (innen aufgerauht mit Stahlwolle 00), 20-mL-Spritze, Spritzenkolben leichtgängig gemacht mit Siliconöl, Katalysator-Tabletten (hergestellt durch Mischen von

aktivem Braunstein und Zement Vol. 1:1, Anrühren mit Wasser, Verfestigen des Teiges in den Vertiefungen einer Tabletten-Verpackung (z.B. Aspirin), siehe auch: [21–23], H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30%ig

Durchführung:

Entsprechend der Reaktionsgleichung (5)

$$CH_4 + 2 O_2 \rightarrow CO_2 + 2 H_2O$$
 (5)

füllt man in die Low-Cost-Kanone 1 Volumsteil Methan und 2 Volumsteile Sauerstoff (6 mL Methan und 12 mL Sauerstoff). Der Sauerstoff wird am einfachsten in einem Low-Cost-Gasentwickler durch Auftropfen von 30%igem Wasserstoffperoxid auf MnO2-Katalysator-Tabletten hergestellt. 12 mL werden direkt in der Low-Cost-Kanone gesammelt. Die 6 mL Methan werden mittels PVC-Schlauchstück von einer 20mL-Spritze in die Low-Cost-Kanone transferiert. Die Low-Cost-Kanone wird mit dem Reagenzglashalter so gehalten, dass der Spritzenstempel nicht verklemmt werden kann. Nachdem man sich vergewissert hat, dass der Stempel mindestens 10 m frei fliegen kann, ohne an eine Wand zu knallen, wird der Piezozünder betätigt.

#### Resultat:

Der winzige Funke des Piezo-Zünders ist heiß genug, um die vergleichsweise sehr hohe Entzündungstemperatur von Methan (650 °C) zu überschreiten (die Entzündungstemperaturen der Kohlenwasserstoffe nehmen mit steigender Kettenlänge bedingt durch die kleineren Bindungsenergien systematisch ab). Das Gasgemisch in der Low-Cost-Kanone explodiert mit lautem Knall. Der



Abb.6: 6 mL  ${\rm CH_4}$  gemischt mit 12 mL  ${\rm O_2}$  werden in der Low-Cost-Kanone piezoelektrisch gezündet. Der Stempel muss freie Flugbahn haben, sonst ist er kaputt.

Spritzenstempel wird mit großer Geschwindigkeit weggeschleudert.

#### Literatur:

- Infobroschüre der OMV: "Erdgas Energie aus der Natur"; siehe http://www.omv.com/smgr/ portal/jsp/index.jsp?p\_site=AT (Stand 17. 08. 2004)
- [2] http://www.oil-gas.at/daten\_2001/aufbringung\_erdgas.html (Stand: 18.08.2004)
- [3] http://www.adac.de/Auto\_Motorrad/ Kraftstoffe\_Umwelt/Alternative\_Kraftstoffe/Erd gas/ (Stand: 18.08.04)
- [4] BiogasGazette August 2004, siehe: http://www.naturschutzbund.at/arge\_biogas/c\_biogas.html (17.08.04)
- [5] http://www.eva.ac.at/(de)/projekte/ren-in-a06.htm; Stand: 17. 08. 2004)
- [6] R. Arendt: Technik der Experimentalchemie, 2. Aufl., Verlag von Leopold Voss, Hamburg u. Leipzig 1892

- [7] http://www.umweltbundesamt.at/umwelt/luft/treibhausgase/methan/ (Stand 15. 08. 2004)
- [8] http://www.3sat.de/3sat.php?http://www.3sat.de/ nano/news/53486/ (Stand 15, 08, 2004)
- [9] http://www.astronews.com/news/artikel/2004/03/0403-021.shtml (Stand 15.08. 04)
- [10] H. Svensen, et. al.: Release of methane from a volcanic basin as a mechanism for initial Eocene global warming. Nature 429, (June 2004), 542–445
- [11] http://www.bmlv.gv.at/miliz/milizinfo/artikel.php?id=132 (Stand: 19. 08. 2004)
- [12] Buch der Erfindungen, Gewerbe und Industrien,7. Aufl. Bd. 3, Verlagsbuchhandlung OttoSpamer, Leipzig und Berlin 1877, S. 106
- [13] V. Obendrauf: Freihandversuche mit dem Kippschen Apparat. Chem.Sch.(Salzbg.) 19 2004 Nr. 2 16–22
- [14] Hedinger, Lehrmittel Gesamtkatalog Chemie und Biologie 2004/2005 S. 56
- [15] F.Bukatsch, W. Glöckner: Experimentelle Schulchemie, Studienausgabe in 9 Bänden, Band 7, Aulis Verlag Deubner & CO KG Köln 1977. S. 1
- [16] http://www.seilnacht.com/versuche/gaseh.html (Stand: 15. 8. 2004)
- [17] http://www.omikron-online.de/cyberchem/ cheminfo/al4c3lex.htm (Stand 15.8. 2004)
- [18] Holleman-Wiberg: Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 101. Aufl., Walter de Gruyter Berlin New York 1995 S. 1086
- [19] V. Obendrauf: Holzgas ist brennbar Die Pyrolyse von Holz im Einweg-Reagenzglas. Chem.Sch.(Salzbg.) 19 (2004), Nr. 1 S. 9–12
- [20] V. Obendrauf: Von Hochzeitskanonen und Blitzen unter Wasser – zwei spektakuläre Experimente mit Alkinen. Chem.Sch.(Salzbg.) 14 (1999) Nr. 3. S. 12–16
- [21] V. Obendrauf: Die Low-Cost-Lachgas-Kanone. PdN-Ch 48 (1999), Nr. 3, S. 35–42
- [22] V. Obendrauf: Gasexplosionen in der Low-Cost-Kanone. In: Nick, Parchmann, Demuth (Hrsg.), Chemisches Feuerwerk, Aulis-Verlag Deubner&CO Kg, Köln 2001 S. 37–47
- [23] V. Obendrauf: Banana Ripening Experiments. Einfache Low-Cost-Versuche mit Ethen. Chem.Sch.(Salzbg.) 14 (1999), Nr. 2, S. 6–16

Viktor Obendrauf, A-8342 Gnas 136, viktor@obendrauf.com