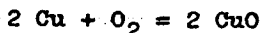


36. Bestimmung von Methan im Wasserstoff.  
(Umlaufgas bei der Katalysatorreduktion).

1. Literatur. Vgl. diese Unters. Methoden „Ausblasegas, S. 10.“
2. Allgemeines. Das Umlaufgas enthält neben Wasserstoff und Stickstoff noch kleine Mengen an Kohlendioxyd, Methan und Kohlenoxyd. Leitet man das Gas über glühendes Kupferoxyd, so verbrennen alle Bestandteile mit Ausnahme des Stickstoffs zu Kohlendioxyd und Wasser. Wenn man nun die so gebildete Kohlensäure mit eingestelltem  $n/10$  Barytwasser absorbiert, dann kann man das im Gas vorhandene Methan bestimmen, wenn man die ursprünglich im Gas befindliche Kohlensäure vorher mit Kalilauge entfernt und von der bei der Verbrennung gefundenen Kohlensäure eine dem Kohlenoxyd äquivalente Menge Kohlendioxyd abzieht. Der Gehalt an Kohlenoxyd muss in einer besonderen Probe getrennt bestimmt werden.
3. Reagentien.  $n/10$  Barytwasser,  $n/10$  Salzsäure, Konz. Kalilauge ( 1:1 ), Konz. Schwefelsäure, Phosphorpenoxyd.
4. Apparatur. Die Gasprobe wird in einer evakuierten 10-Liter-Flasche (1) mit doppelt durchbohrtem Gummistopfen und zwei Kapillarröhren aufgefangen. Die Druck- und Temperaturmessung der Flasche, deren Volumen vorher durch Auswägen mit Wasser genau festgestellt worden ist, gestattet eine einwandfreie Bestimmung des zur Analyse angewandten Gasvolumens.  
Das Gas wird nun mittels gesättigter Kochsalzlösung ( Flasche 2 ) aus der Probeflasche 1 herausgedrückt und gelangt durch zwei Waschflaschen mit starker Kalilauge ( 3 und 4 ) und eine Waschflasche mit konz. Schwefelsäure (6), die gegen die Kalilauge durch eine umgekehrt geschaltete leere Waschflasche ( 5 ) gesichert ist, in das Verbrennungsrohr (8), nachdem es zuvor noch ein schmales Rohr mit Phosphorpenoxyd (7) passiert hat. Dann wird das Gas in einem Quarzrohr im gewöhnlichen Verbrennungsöfen über Kupferoxyd verbrannt; die Verbrennungsgase werden durch drei hintereinandergeschaltete Waschflaschen mit  $n/10$   $Ba(OH)_2$  geleitet, wobei sie mit einer Wasserstrahlpumpe angesaugt werden.
5. Besondere Hinweise. Als Verbrennungsrohr verwendet man zweckmässig ein Rohr aus durchsichtigem Quarzglas von 1 m Länge, das in der angegebenen Weise gefüllt ist. Da es sich

um ein sehr wasserstoffreiches Gas handelt, wird die Kupferoxydschicht meist bis über die Hälfte zu Kupfer reduziert, so dass man nach erfolgter Verbrennung bei der nachfolgenden Oxydation des Kupfers mit Sauerstoff sehr vorsichtig sein muss, wenn man wegen der ziemlich stark erothermen Reaktion



lokale Überhitzungen und ein Durchschmelzen des Kupferoxyds und des Quarzrohres vermeiden will.

Um bei der Verbrennung kein explosionsfähiges Gemisch von Sauerstoff-Wasserstoff zu erhalten, muss man die Apparatur nach beendigter Oxydation mit Sauerstoff wieder sorgfältig mit Stickstoff ausblasen, zu welchem Zwecke man den Sauerstoff zweckmässig nicht vor der Waschflasche 3, sondern zwischen 7 und 8 einleitet, um den verhältnismässig grossen Gasraum der vorgeschalteten Reinigerflaschen nicht mit Sauerstoff zu belasten und so ein zeitraubendes Ausspülen mit Stickstoff zu vermeiden.

Hat man zahlreiche Bestimmungen nach einander auszuführen, so erneuert man die Kalilauge in der Waschflasche 3 nach zehn Verbrennungen.

Als Absorptionsgefässe für Barytwasser verwendet man 2 gewöhnliche Drechselsche Waschflaschen, um die Hauptmenge der Kohlensäure zu absorbieren, und schaltet dahinter eine Frittenwaschflasche mit feiner Gasverteilung. Es ist nicht ratsam, nur Frittenwaschflaschen zu verwenden, weil die starke Ausfällung von Bariumcarbonat die Filterporen sehr schnell verstopfen würde.

6. Ausführung. Man heizt zunächst den Ofen langsam an, wobei man Stickstoff durch die Vorreinigungsfラスchen und das Verbrennungsrohr schickt und gleichzeitig die Barytwasservorlagen vorbereitet.

Zu diesem Zweck stellt man sich ein praktisch kohlenstoffsaurefreies Wasser her, indem man destilliertes Wasser in einer Spritzflasche auf dem Drahtnetz etwa 5 Minuten lang kochen lässt, dann abkühlt und einige Minuten einen kräftigen Stickstoffstrom durchleitet. Die mit starker Salzsäure von Carbonatresten befreiten Waschflaschen werden erst mit Leitungswasser, dann mit kohlenstoffsaurefreiem dest. Wasser sorgfältig ausgespült und zuletzt mit Stickstoff ausgeblasen.

Dann bringt man die entsprechende Menge n/10 Barytwasser aus einer Bürette in die Waschflaschen, verdünnt mit CO<sub>2</sub>-freiem, dest. Wasser, setzt Phenolphthalein als Indikator zu und schliesst die Vorlagen an das Verbrennungsrohr und die Saugleitung an.

Inzwischen ist die Temperatur im Verbrennungsrohr auf dunkle Rotglut gestiegen, sodass man mit der Verbrennung des Gases beginnen kann. Zu diesem Zweck dreht man die Stickstoffzufuhr ab, schaltet die Saugung ein und reguliert nun durch entsprechende Hahnstellung den Sperrwasserzulauf zur Gasprobe sowie den Gasstrom aus der Probeflasche in das Verbrennungsrohr so, dass die Gasmenge von 10 l in frühestens 1 Stunde verbrannt ist.

Da bei der Verbrennung infolge des hohen Wasserstoffgehaltes von etwa 75% eine Kontraktion von 3/4 des ursprünglichen Gasvolumens stattfindet, ist die Strömungsgeschwindigkeit des Gases in den Vorreinigungsflaschen wesentlich größer als in den Barytwasservorlagen.

Man lässt das Sperrwasser in der Gasprobeflasche bis in die Hahnbohrung treten, schliesst den Hahn und treibt nun durch entsprechend veränderte Hahnstellung den Rest des Gases aus der Apparatur mit Stickstoff durch den Ofen, was nach etwa 20 Minuten beendet ist. Dabei muss man die Saugung langsam aufheben und durch Stickstoffdruck von der entgegengesetzten Seite ersetzen. Ist dies geschehen, titriert man den Überschuss an Barytwasser mit n/10 Salzsäure zurück, während man die Ofenheizung abstellt und, sobald das Rohr nicht mehr glüht, den Stickstoff durch Sauerstoff ersetzt. Die Zugabe von Sauerstoff darf auf keinem Fall bei Rotglut erfolgen, man wartet vielmehr, bis der Sauerstoff am Ende des Rohres nachzuweisen ist ( mit glimmendem Holzspan ), was man meist schon an der fortschreitenden Schwarzfärbung des reduzierten Kupfers erkennt, und bringt dann erst den Ofen durch Zünden der Brenner wieder auf dunkle Rotglut. Die Oxydation ist nach 20 Minuten beendet und die Apparatur für eine neue Bestimmung hergerichtet.

7. Berechnung.

$$1 \text{ cm}^3 \text{ n/10 Ba(OH)}_2 = 0,0022 \text{ g CO}_2 = 0,0008015 \text{ g CH}_4$$

$$\text{Litergewicht CH}_4 = 0,7168 \text{ g (0}^\circ, 760 \text{ mm, tr. )}$$

$$1 \text{ cm}^3 \text{ n/10 Ba(OH)}_2 = 1,1182 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ (0}^\circ, 760 \text{ tr. )}$$

- 4 -

$$\text{CH}_4 = \frac{\text{cm}^3 \text{ n/10 Ba(OH)}_2 \cdot 1,1182 \cdot 100}{\text{angew. cm}^3 \text{ Gas} \cdot (\text{NVol})} \text{ Vol\%}$$

a) Berechnung des zur Analyse angewandten Gasvolumens.

Vol.-Temp.-Messung der 10 l Gasflasche.

Ist das durch Auswägen mit Wasser bestimmte Volumen der Flasche = v, dann ist das beim Evakuieren in der Flasche gebliebene Gasvolumen vor dem Versuch

$$v_1 = \frac{v \cdot 273 \cdot (b - p - r)}{760 \cdot (273 + t)} = \text{cm}^3 (0^\circ, 760 \text{ tr.})$$

und das Volumen nach dem Versuch

$$v_2 = \frac{v \cdot 273 \cdot (b' - p' - r')}{760 \cdot (273 + t')} \text{ cm}^3 (0^\circ, 760, \text{ tr.}) \text{ wenn}$$

	Vor d.Vers.	Nach d.Vers.
Barometerstand, mm Hg	b	b'
Raumtemperatur °C	t	t'
Unterdruck, bzw. Überdruck in der Flasche, mm Hg	p	p'
Wasserdampfension bei t°	r	r'
Partialdruck des trockenen Gases	b - p - r	b' - p' - r'

Die aufgenommene Gasmenge ist dann  $v_3 = v_2 - v_1$

b) Berechnung der bei der Verbrennung des Kohlenoxyds gebildeten Kohlensäure.

$$\begin{aligned} 1 \text{ cm}^3 \text{ n/10 Ba(OH)}_2 &= 0,0022 \text{ g CO}_2 = 1,1129 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2 \\ &= 0,00140 \text{ g CO} \\ &= 1,1199 \text{ cm}^3 \text{ CO} (0,760, \text{ tr.}) \end{aligned}$$

$$\text{Litergewicht CO} = 1,2501 (0^\circ, 760, \text{ tr.})$$

$$\text{cm}^3 \text{ n/10 Ba(OH)}_2 = \frac{\text{Vol\% CO} \cdot v_3}{100 \cdot 1,1199}$$

wobei Vol% CO der in einer besonderen Probe ermittelte Kohlenoxydgehalt des Gases und  $v_3$  die zur Analyse angewandte Gasmenge (s.o.) ist. Um diesen Betrag, der der im Gas enthaltenen Kohlenoxydmenge äquivalent ist, muss die gef. Anzahl  $\text{cm}^3 \text{ n/10 Ba(OH)}_2$  vermindert werden.

8. Beispiel.

a) Berechnung des zur Analyse angewandten Gasvolumens.

	Vor d. Vers.	Nach d. Vers.
Barometerstand	740,3 mm	766,2 mm
Raumtemperatur	21°	21°
Druck in d. Flasche	- 730 "	± 0 "
Wasserdampfension	trockene Fla- sche	18,7 "
Partialdruck d. tr. Gases	10,3 mm	747,5 mm

Volumen der Flasche  $v = 10834 \text{ cm}^3$

$$v_1 = \frac{10834 \cdot 273 \cdot (740,3 - 730)}{760 \cdot (273 + 21)} = 136,3 \text{ cm}^3$$

$$v_2 = \frac{10834 \cdot 273 \cdot (766,2 - 18,7)}{760 \cdot (273 + 21)} = 9894,6 \text{ cm}^3$$

$$v_3 = 9894,6 - 136,3 = 9758,3 \text{ cm}^3$$

Angewandtes Gasvolumen =  $9758,3 \text{ cm}^3$  (0°, 760 mm, tr.)

b) Ber-echnung der Korrektur für Kohlenoxyd.

Gef. Gehalt an CO = 0,045 Vol%

$$\text{cm}^3 \text{ n/10 Ba(OH)}_2 = \frac{0,045 \cdot 9758,3}{100 \cdot 1,1199} = 3,921$$

Die gefundene Anzahl  $\text{cm}^3 \text{ n/10 Ba(OH)}_2$  (s.u.) ist um  $3,92 \text{ cm}^3$  zu vermindern.

c) Berechnung des Methangehaltes.

	1. Waschlfl.	2. Waschlfl.	3. Waschlfl.
Vorgel. $\text{cm}^3 \text{ n/10 Ba(OH)}_2$	101,50	50,75	10,15
Zurücktitr. $\text{cm}^3 \text{ n/10 HCl}$	4,91	19,16	8,12
Verbr. Anzahl $\text{cm}^3 \text{ n/10 Ba(OH)}_2$	96,59	31,59	2,03

Gesamtmenge  $\text{Ba(OH)}_2 = 130,21 \text{ cm}^3$

Korrektur f. Kohlenoxyd 3,92 "

Verbr. n/10  $\text{Ba(OH)}_2$  f.  $\text{CH}_4 = 126,29 \text{ cm}^3$

$$\text{CH}_4 = \frac{126,29 \cdot 1,1182 \cdot 100}{9758,3} = 1,447$$

$$\text{CH}_4 = 1,45 \text{ Vol\%}$$

Die Korrektur für den Kohlenoxydgehalt ist bei kleinen CO-Werten so gering, dass sie innerhalb der Analysengenauigkeit liegt. Ohne Berücksichtigung der Korrektur hätte man in obigem Beispiel 1,49 %  $\text{CH}_4$  gefunden. Eine einfache Überlegung zeigt, in welchen Fällen die Berücksichtigung des CO-gehaltes nötig sein wird.

gez. Tramm,

gez. Henke-Stark

# Bestimmung von Methan in Wasserstoff. Verbrennung über CuO.

