

Dedicated to Professor Dimčo Tošev,
on the occasion of his 80th birthday

Посветено на професорот Димче Тошев,
по повод 80. Роденден

THE DÖBEREINER HYDROGEN GAS LIGHTER (A high-school and college experiment)

Vladimir M. Petruševski and Metodija Najdoski

Institute of Chemistry, Faculty of Natural Sciences and Mathematics, The "Sv. Kiril & Metodij" University, PO Box 162, MK-1001 Skopje, Republic of Macedonia

A stream of hydrogen gas is aimed at a catalyst (platinum coated carbon fibres). In a couple of seconds the hydrogen ignites spontaneously. The experiment is recommended as a possible heuristic experiment on catalysis.

Key words: hydrogen; catalysis; catalyst; platinum; carbon fibres; chemistry experiments

INTRODUCTION

More than 30 years ago, one of us (VMP) made his very first steps in the wide area of chemistry. In this course, the textbook [1] written by our laureate (actually, its earlier edition) was invaluable in every respect. Once infected by the ‘chemistry virus’, one is eager to extend his/her knowledge, using progressively more and more involved textbooks [2–8]. In many of the cited textbooks, but also in the Inorganic Chemistry course (held by Prof. D. Tošev in the 70-ties) an interesting experiment was mentioned: it was about the self-ignition of hydrogen stream, aimed at black powdered platinum (the experiment was for the first time performed by J. W. Döbereiner in 1823, thus bearing his name). Unfortunately, no demonstration (neither lecture, nor a student one) was offered to assist the above assertion, leaving the audience with an impression that the experiment is, most probably too involved. In fact, the

ДЕБЕРАЈНЕРОВАТА ЗАПАЛКА (Експеримент за студенти и средношколци)

Владимир М. Петрушевски и Методија Најдоски

Институт за хемија, Природно-математички факултет, Универзитет “Св. Кирил и Методиј”, б. фах 162, МК-1001 Скопје, Република Македонија

Струја на гасовит водород се насочува кон катализатор (графитни влакна прекриени со тенок слој платина). За неколку секунди водородот спонтано се запалува. Експериментот се препорачува како можен хевристички експеримент за катализа.

Клучни зборови: водород, катализа, катализатор, платина, графитни влакна, хемиски експерименти

ВОВЕД

Пред повеќе од 30 години еден од нас (ВМП) ги направи своите први чекори на широкото поле на хемијата. При ова, учебникот [1] напишан од нашиот лауреат беше, во секој поглед, од непроценлива корист. Кога човека еднаш ќе го нападне „вирусот на хемијата“, тој има постојана потреба да го проширува своето знаење, при што употребува учебници на сè повисоко ниво [2–8]. Во добар дел од посочените книги, но и во курсот по неорганска хемија (слушан кај проф. Тошев во раните 70-ти години), се споменуваше еден интересен експеримент: самозапалување на струја од гасовит водород, кога таа ќе се насочи врз црна прашкаста платина (експериментот бил за првпат изведен од Деберајнер во 1823 година и, соодветно, го носи неговото име). За жал, немаше никаква демонстрација (ниту на предавањата ниту на вежбите) што би послужила како илustrација на претходното тврдење. На таков начин студентите остануваа со убедение дека спомнатиот експеримент е, веројатно, пре-

mentioned experiment may easily be performed. It is very vivid, effective and the demonstration takes only a few minutes, making it almost ideal introductory (heuristic) experiment in catalysis.

тежок за изведување. Всушност, експериментот е сосема едноставен, од една страна, а пак многу речовит и впечатлив, од друга. Целата демонстрација бара само неколку минути, така што ова е речиси идеален воведен (хевристички) експеримент за катализа.

MATERIALS AND METHODS

Chemicals and accessories. Hydrochloric acid, HCl (10 % water solution), granulated zinc, ammonium chloride, NH₄Cl (concentrated water solution), H₂PtCl₆ (~ 1 % water solution), carbon fibres or asbestos wool, pieces of plastic tubes.

Glassware. A test-tube with a suitable stopper (Fig. 1) or a hydrogen generation cell (Fig. 2). The former is filled with zinc and diluted HCl, and hydrogen immediately evolves. If a cell is used (Fig. 2), one should note that it operates analogously to a small Kipp [9]. Diluted HCl goes in the right-hand vessel, and granulated zinc is in the left-hand one. The stream of hydrogen gas is controlled with the stopcock. Although more complicated, the latter cell is ideal for lecture demonstrations, while the test-tube variant is suitable mainly for individual work. The cell was designed by the authors and was made by the Department's glassblower. The outlet glass tubes (in both figures they are narrowed at one end) are filled with glass wool, to prevent the escape of microscopic acid drops.

МАТЕРИЈАЛИ И МЕТОДИ

Агенси и помошен ѕрибор. Хлороводород на киселина, HCl (10% воден раствор), цинк во гранули, концентриран воден раствор од амониум хлорид, NH₄Cl, и хексахлороплатинатна(IV) киселина, H₂PtCl₆ (~ 1% воден раствор), графитни влакна или азбестна волна, пластични црева за поврзување.

Стаклен ѕрибор. Епрувeta со соодветен затворач (сл. 1) или ќелија за добивање водород (сл. 2). Епруветата се полни со цинк и разредена HCl, при што водородот почнува веднаш да се ослободува. Доколку во експериментот се употреби ќелијата (сл. 2), треба да се има предвид дека принципот на работа е сличен како кај мал Кипов апарат [9]. Разредената HCl се става во десниот крак, а гранулираниот цинк во левиот. Струјата од водород (интензитетот) се регулира со стаклена славина. Иако покомплицирана за работа, ќелијата е идеална за демонстрациони експерименти (епруветата е добра, главно, за индивидуална работа). Ќелијата е направена од стаклодувачот на Институтот за хемија, по нацрт на авторите на трудот. Излезните цевки (на обете слики тоа се цевките што се стеснети на едниот крај) се полни со стаклена волна, за да се спречи излегување на микроскопски капки од киселината.

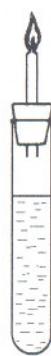


Fig. 1. Generation of hydrogen gas: a simple solution

Сл. 1. Добивање гасовит водород:
едноставна изведба

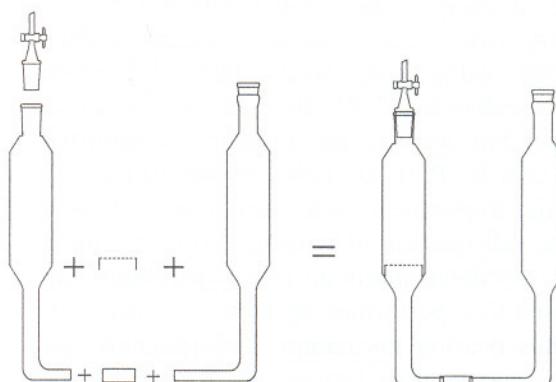


Fig. 2. Generation of hydrogen gas: the gas generation cell (schematic)

Сл. 2. Добивање гасовит водород:
шематски приказ на ќелијата

Catalyst preparation. For many decades asbestos was thought to be ideal catalyst carrier, due to its high thermal stability and fibrous form, which enable long-term use and large active surface. A trade product of platinated asbestos (Riedel, Hanover) was our first try, with no result at all. Attempts were made to ‘activate’ the catalyst by heating, which failed again. Then, a piece of the platinated asbestos was dipped in concentrated NH_4Cl solution and was subsequently heated in the Bunsen burner until complete pyrolysis, as advised in literature [10]. Such a catalyst could be used successfully. The best results were obtained with a piece of pure asbestos which was first dipped in H_2PtCl_6 solution, then heated to red-hot in a burner and the procedure was repeated twice by dipping it in a NH_4Cl solution and heating. This catalyst was much more efficient than the trade product.

Unfortunately asbestos is said to be carcinogenic, and from that point of view its use should be avoided wherever possible. Carbon fibres were found to be an excellent non-toxic alternative to asbestos. In fact, platinated carbon fibres seem to be even better catalyst for this experiment. They are prepared in the same way as the asbestos catalyst, but there is no need of further treatment with NH_4Cl . We used carbon fibre pile of 2–3 cm length. Only the top 1–2 mm of the pile should be dipped in the platinum solution, followed by heating to red-hot.

Both catalysts should be prepared right before the demonstration (to prevent problems due to catalyst ageing). However, when dealing with carbon fibres, one uses 10–50 times less of the platinum solution, which is another advantage. It may be a good idea to use a suitable holder for the catalyst. We used glass tube mounted over an old screwdriver, and fastened by means of plastic tube of the proper size. The fibres (3 cm in length) were fixed at the end of the glass tube by silicon glue.

THE LECTURE DEMONSTRATION

Safety tips: Wear safety goggles at all times when performing chemical demonstrations. Due to potential risk of explosion of air-

Приготвување на катализаторот. Неколку децении наназад се сметаше дека азбестот е близку до идеален носач за катализатори, како резултат на неговата голема термичка стабилност и надворешен облик во вид на влакна кои овозможуваат долготрајна употреба и голема активна површина. Во првиот обид беше употребен готов производ (од фирмата Riedel, од Хановер) на платиниран азбест. Немаше никаков резултат. Безуспешен беше и обидот да се активира катализаторот со загревање. Третирањето на катализаторот со концентриран раствор од NH_4Cl , проследено со жарење (онака како што е описано во литературата [10]) врди со плод. Сепак, најдобар резултат беше постигнат кога парче чист азбест беше потопено во воден раствор од H_2PtCl_6 , потоа беше жарено на бренер и уште два пати потопувано во раствор од NH_4Cl и повторно жарено. Вака приготвениот катализатор е многу поактивен од трговскиот производ.

Сè почесто се споменува дека азбестот е канцероген и од овој аспект неговата употреба би требало да се избегнува секаде каде што тоа е можно. Се покажа дека графитните влакна се извонредна и нетоксична алтернатива на азбестот. Всушност, во овој експеримент платинираните графитни влакна се дури и подобар катализатор од платинираниот азбест. Платинирањето на ваквите влакна се врши аналогно како и на азбестот, освен што отпаѓа третманот со амониум хлорид. Употребувавме спонче од графитни влакна со должина од 2–3 см. Доволно е ако само врвот (т.е. 1–2 mm) на спончето се потопи во растворот на H_2PtCl_6 , па потоа се жари до пиролиза на киселината.

Катализаторот треба да се приготвува непосредно пред демонстрацијата (за да се избегнат проблеми во врска со стареење на катализаторот). Во секој случај, при употреба на графитни влакна се троши 10–50 пати помалку од платинскиот раствор, што е уште една предност (соединенијата на платина се скапи). Згодно е да се употреби соодветен држач за катализаторот. Во нашиот случај употребивме стакlena цевка поставена на дршка од стара одвртка, прицврстена со помош на пластично црево со погодна дебелина. Спончето графитни влакна (околу 3 см) може да се прицврсти на крајот од стаклената цевка со помош на силиконски лепак.

ИЗВЕДУВАЊЕ НА ДЕМОНСТРАЦИОННИОТ ЕКСПЕРИМЕНТ

Самозашишта: При изведувањето на експериментов постојано носете заштитни очила. При работа со гасовит водород е потребно голе-

hydrogen mixtures (even when these contain only tiny amount of hydrogen) the manipulation and handling of hydrogen gas require extreme care.

Students are first introduced to the subject (catalysis). After the term is defined (and, possibly, a few examples of catalised reactions are given) the experiment should be performed. Put 10 – 40 zinc grains (depending on the cell size) in the left part of the cell. Close the stopcock and slowly fill the right part with acid. (If a test-tube is used, as a cheap alternative to the cell, fill it with acid by about 2/3 of its height.) After that open the stopcock carefully to enable contact between zinc and the acid. Point how the hydrogen evolves readily with virtually no reaction (no ignition occurs). After some 10 seconds approach the catalyst to the hydrogen gas stream of the outlet tube (keep the catalyst 2 – 5 cm away of the tube). In a couple of seconds the catalyst glows and the hydrogen ignites (often with a small ‘pop’). Close the stopcock (the reaction ceases) and repeat the demonstration several times.

Afterwards, try to discuss with the students the reasons that are behind their observations. It is perhaps good to start with the very principles for operating the cell (miniature Kipp). Explain, why this reaction is a catalysed reaction. Give rough estimates for the reaction rate at room temperature in the absence of the catalyst (check the exact temperature of hydrogen ignition in air, and assume that the rate decreases twice for every 10 K drop in temperature). Discuss why is it important to have a carrier in a fibre form and what is to be expected if a platinum plate is used instead. Ask the students whether they know of some example of catalyses. Briefly mention the importance of enzymes (biocatalysts).

Always encourage the students to ask questions. By the end of the lecture, ask for volunteers to repeat the demonstration (give them a hand wherever they need it).

Acknowledgment: The authors wish to express their sincere thanks to Professor Gordana Bogoëva-Gaceva, from the Faculty of Technology and Metallurgy, for the gift of carbon-fibres pile.

мо внимание, бидејќи смесата од водород и воздух (дури и кога има сосема малку водород) може да експлодира при палење и да го повреди експериментаторот (или некој од слушателите).

Слушателите прво се доведуваат во методската единица (катализа). По дефиницијата на клучниот збор (може да се дадат и неколку примери на катализирани реакции) се преминува на изведување на експериментот. Се ставаат 10–40 гранули цинк (бројот зависи од големината на ќелијата) во левиот дел од ќелијата. Се затвора славината и бавно се полни десниот дел од ќелијата со киселина (доколку се употребува епрувета, како евтина алтернатива за ќелијата, таа се полни до околу 2/3 од својата височина). Се отвора славината и се дозволува киселината да дојде во контакт со цинкот. Се укажува на бурното ослободување на водород, при што (привидно) не доаѓа до реакција меѓу водородот и кислородот (нема запалување). По околу 10 s се доближува катализаторот до струјата на водородот што излегува од отворот (катализаторот се држи 2–5 см од отворот), при што за неколку секунди катализаторот се зажарува и водородот спонтано се пали (честопати со мала експлозија/потпукнување). Славината се затвора (со што реакцијата прекинува) и експериментот се повторува неколку пати.

По ова, обидете се да продискутирате со слушателите кои се причините што доведуваат до серијата различни перцепции. Може да биде добро да се почне со објаснување на принципот на функционирање на ќелијата (минијатурен Кипов апарат). Објаснете им зошто е оваа реакција катализирана реакција. Направете груба проценка на брзината на реакцијата при собна температура, во отсуство на катализаторот (треба да се земе точната температура на запалување на водородот на воздух и да се претпостави дека брзината на реакцијата опаѓа двапати при намалување на температурата за секои 10 K). Продискутирајте зошто е важно носачот да биде во форма на влакна, како и што би се очекувало во случај на употреба на платинска плочка. Побарајте од слушателите да наведат некој пример за катализа. Споменете ја, накусо, важноста на ензимите (биокатализатори).

Секогаш поттикнувајте ги слушателите да поставуваат прашања. На крајот од часот побарајте некој доброволец да го повтори експериментот и помогнете му во случај на потреба.

Благодарносќ: Авторите ѝ се заблагодаруваат на проф. д-р Гордана Богоева-Гацева од Технолошко-металуршкиот факултет во Скопје за подарените графитни влакна.

REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

- [1] Д. Тошев, *Хемија за II клас гимназија*, Второ неизменето издание, Просветно дело, Скопје, 1969.
- [2] S. R. Arsenijević, *Neorganska hemija za studente viših škola*, Peto, dopunjeno izdanje, Naučna knjiga, Beograd, 1967.
- [3] Д. Тошев, *Неорганска хемија*, Просветно дело, Скопје, 1979.
- [4] V. N. Njegovan, *Osnovi hemije*, Šesto, popravljeno izdanje, Naučna knjiga, Beograd, 1965.
- [5] E. Viberg, *Anorganska kemija*, Školska knjiga, Zagreb, 1967.
- [6] I. Filipović, S. Lipanović, *Opća i anorganska kemija*, II izdanje, Zagreb, 1978.
- [7] J. D. Lee, *Concise Inorganic Chemistry*, Fourth Edition, Chapman & Hall, London, 1991.
- [8] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 2nd Edition., Butterwort Heinemann, Oxford, 1997.
- [9] G. Fowles, *Lecture Experiments in Chemistry*, Fifth, Revised & Enlarged Edition, G. Bell & Sons Ltd., London, 1959.
- [10] В. Н. Верховски, *Техника и методика хемијско-експерименита у школи*, књига II, Завод за издавање уџбеника Социјалистичке Републике Србије, Београд, 1968.

запознатији болесници
имају сличан породично-
семејни обим болести на
којима се употребљавају
антиоксиданти који су
доказани да су користни
у спречавању развоја
различитих болести као
што су рак, хипертензија
и артеријална хипертензија.

Последњи су докази да
антиоксиданти који су
доказани да су користни

у спречавању развоја
различитих болести као
што су рак, хипертензија
и артеријална хипертензија.