

T O.
MEN
AM

G
45

UNAM



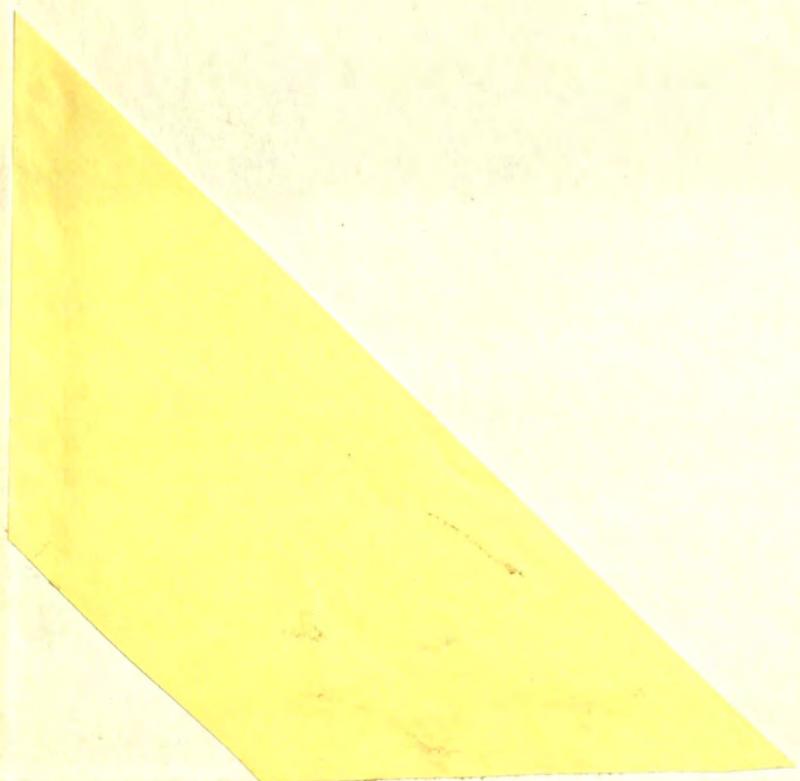
107

TESIS-BCCT

468
5040

T-107

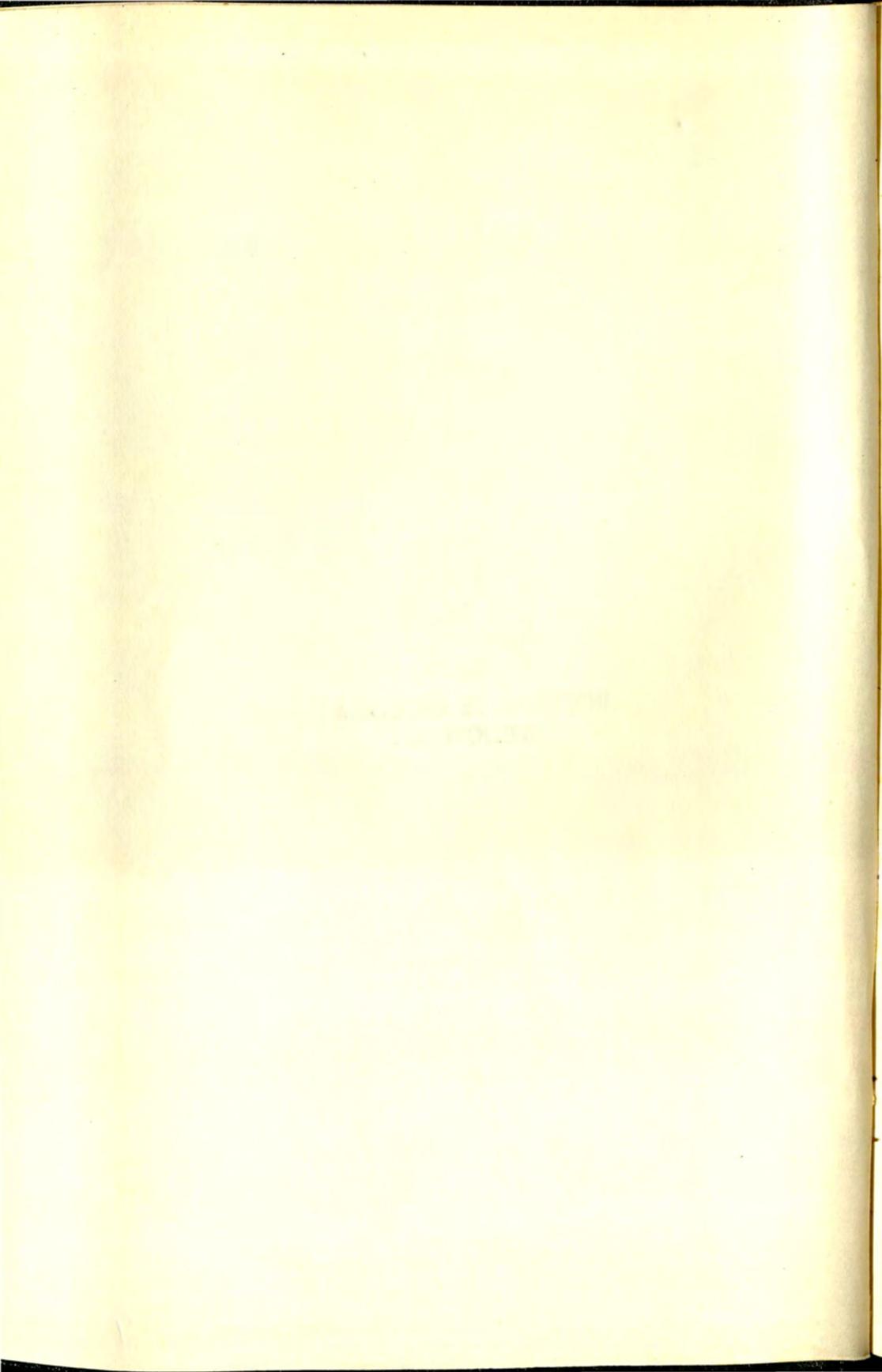
OF
L



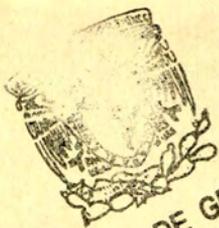


INSTITUTO DE GEOLOGIA
BIBLIOTECA

I-115
107 NO. 5154



HET OPTREDEN VAN METHAAN IN WATERGAS



INSTITUTO DE GEOLOGIA
BIBLIOTECA

CLASIFICACION **SXG 1945 I2**

ADQUISICION **I-115**

FECHA

PROCED

HET OPTREDEN VAN METHAAN IN WATERGAS

PROEFSCHRIFT TER VERKRIJGING
VAN DEN GRAAD VAN DOCTOR IN
DE TECHNISCHE WETENSCHAP AAN
DE TECHNISCHE HOOGESCHOOL TE
DELFT, OP GEZAG VAN DEN RECTOR
MAGNIFICUS, DR. IR. H. J. VAN DER
MAAS, HOOGLEERAAR IN DE AFDEE-
LING DER WERKTUIGBOUWKUNDE,
SCHEEPSBOUWKUNDE EN VLIEGTUIG-
BOUWKUNDE, VOOR EEN COMMISSIE
UIT DEN SENAAAT TE VERDEDIGEN
OP WOENSDAG 19 DECEMBER 1945 DES
NAMIDDAGS TE TWEE UUR DOOR

GUSTAAF SCHMIT
SCHEIKUNDIG INGENIEUR
GEBOREN TE 's-GRAVENHAGE



INSTITUTO DE GEOLOGIA
BIBLIOTECA

GEDRUKT BIJ DRUKKERIJ WALTMAN (A. J. MULDER) — DELFT. 1945

747

OPTREDEN VAN
METHAAN IN
WATERGAS

DE WETENSCAPPELIJKE VERZEKERING
VAN DE UNIVERSITEIT VAN
AMSTERDAM
NO. 468
SC 40

DIT PROEFSCHRIFT IS GOEDGEKEURD DOOR DEN
PROMOTOR PROF. DR. F. E. C. SCHEFFER

AAN MIJN MOEDER

THE HISTORY OF THE

INHOUD.

	Bladz.
Inleiding	9
Hoofdstuk I	20
De temperatuurmeting.	
Hoofdstuk II	32
Grafische voorstelling van het stelsel kooldioxyde - kool- monoxyde - methaan - waterstof - stoom.	
Hoofdstuk III	53
Meting van de gasevenwichten tusschen kooldioxyde, koolmonoxyde, methaan, waterstof en stoom.	
Hoofdstuk IV	74
Het BOUDOUARD-evenwicht.	
Hoofdstuk V	81
Het methaanevenwicht.	
Hoofdstuk VI	90
Conclusies en toepassing.	

INHALT

1. Einleitung 1

2. Die Geschichte der Botanik 10

3. Die Pflanzenwelt 20

4. Die Tierwelt 30

5. Die Mineralwelt 40

6. Die Pflanzenwelt 50

7. Die Tierwelt 60

8. Die Mineralwelt 70

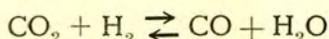
9. Die Pflanzenwelt 80

10. Die Tierwelt 90

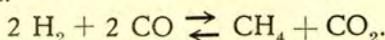
11. Die Mineralwelt 100

INLEIDING.

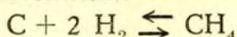
Bij de instelling van het watergasevenwicht aan een nikkel-katalysator treedt steeds de vorming van methaan op. De ligging van de homogene evenwichten, die in het mengsel der vijf gassen kunnen optreden, kan worden berekend, indien van twee van deze evenwichten de ligging bekend is, b.v. die van het watergasevenwicht:



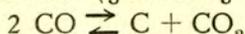
en het evenwicht:



De ligging van dit laatste evenwicht volgt op haar beurt weer uit die van het methaanevenwicht:



en het BOUDOUARD-evenwicht (generatorgasevenwicht):



door eliminatie van de koolstof uit deze laatste twee evenwichten.

Men kan zich echter voorstellen, dat de koolstof in evenwicht met methaan en waterstof — „waterstofkool” — andere eigenschappen heeft dan die, welke in evenwicht is met koolmonoxyde en kooldioxyde — „zuurstofkool” —; indien dit het geval is, zal berekening van de evenwichtsconstanten van het homogene gas-evenwicht uit die van de beide heterogene evenwichten niet geoorloofd zijn.

Bij een verschil in eigenschappen van „zuurstofkool” en „waterstofkool” behoeft men niet noodzakelijk te denken aan twee verschillende modificaties, een dergelijk verschil kan ook worden toegeschreven aan sorptie van de gassen aan de kool, hetwelk tot resultaat heeft, dat feitelijk andere evenwichten worden gemeten.

In de lijn van de onderzoekingen van MEYER, SCHEFFER en medewerkers die het methaanevenwicht ¹⁾, het BOUDOUARD-evenwicht ²⁾, en het watergasevenwicht ³⁾ — dit laatste zoowel langs directe als langs indirecte weg — bepaalden, waarbij zij als eenigen onder al de waarnemers de circulatiemethode toepasten, lag het in onze bedoeling om het evenwicht tusschen de vijf gassen bij en zonder aanwezigheid van koolstof te meten en hiermede deze onderzoekingen te voltooien.

¹⁾ F. E. C. SCHEFFER, T. DOKKUM en J. AL. Rec. trav. chim. **45**, 803 (1926)

²⁾ G. MEYER en F. E. C. SCHEFFER, " " " **46**, 754 (1927)

³⁾ " " " " " " **57**, 604 (1938)

Behalve door MEYER, SCHEFFER en medewerkers, zijn door talrijke andere waarnemers metingen uitgevoerd over het methaan-, het BOUDOUARD- en het watergasevenwicht; ook over het evenwicht tusschen de 5 gassen zijn metingen bekend, zij het niet zoo veel ¹⁾).

Alles bijeen genomen loopen de resultaten vrij sterk uiteen, zoodat het niet mogelijk is met nauwkeurigheid conclusies te trekken; dit zal alleen mogelijk zijn na een systematisch onderzoek op de wijze als zoojuist omschreven werd.

Aan de temperatuurmeting, een belangrijk punt, waaraan ter verkrijging van nauwkeurige evenwichtsmetingen gedacht moet worden, uitgevoerd met een Pt/Pt—10 % Rh thermo-element en een millivoltmeter, hebben wij bijzondere zorg besteed en hiervoor een ijkmethode uitgewerkt, die ons in staat stelde deze meting met een nauwkeurigheid van $\pm 1^\circ \text{C}$ uit te voeren.

Wegens de algemeene beteekenis, die de temperatuurmeting met thermo-elementen heeft, afgezien van de toepassing bij onze evenwichtsmetingen, hebben wij hier een afzonderlijk hoofdstuk aan gewijd (Hoofdstuk I).

Theoretisch zeer belangwekkend is de toetsing van de berekening van gasevenwichten aan de metingen ²⁾. Bij de berekening maakt men gebruik van de volgende thermodynamische betrekkingen:

$$\Delta H^\circ_T = -RT \ln K_p \text{ } ^3) \text{ (slechts geldig voor ideale gassen)}$$

$$\Delta H^\circ_T = \Delta W^\circ_T - T \Delta S^\circ_T$$

waaruit volgt:

$$\ln K_p = - \frac{\Delta W^\circ_T}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ_T}{R}$$

¹⁾ Een overzicht is te vinden in:

G. S. PARKS en H. M. HUFFMAN. The free energies of some organic compounds New York (1932)

J. P. W. HOUTMAN. Chem. Weekblad 39, 494 (1942)

C. ELLIS. The chemistry of petroleum derivatives.

²⁾ Voor theoretische beschouwingen over de berekening van gasevenwichten langs statistische weg, zie men: C. M. VAN BATTUM. Chem. Weekblad 40, 207, 218 (1943).

³⁾ a. Gebruik wordt gemaakt van de internationale nomenclatuur, waarin $H = U - TS + pV$ en $W = U + pV$.

b. Bij het gebruik van het teeken Δ wordt bedoeld het verschil van een thermodynamische grootheid in het rechter- en het linkerlid van de reactievergelijking; in de uitdrukking voor K_p staan dan automatisch de stoffen uit het rechterlid in de teller.

c. De grootheden van een nul voorzien, hebben betrekking op de standaardtoestand van 1 atmosfeer.

Als standaardtoestand van de temperatuur wordt aangenomen 25°C of $298,16^\circ \text{K}$.

of

$$\log K_p = \frac{A}{T} + B \quad \text{waarin } A = -\frac{\Delta W^{\circ}_T}{4,575} \text{ en } B = \frac{\Delta S^{\circ}_T}{4,575}.$$

$$\Delta W^{\circ}_T = \Delta W^{\circ}_{298,16} + \int_{298,16}^T C_p^{\circ} \cdot dT$$

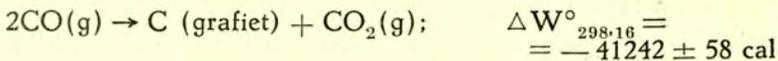
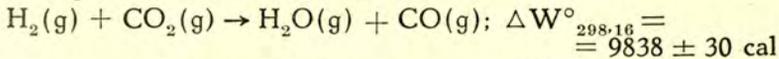
$$\Delta S^{\circ}_T = \Delta S^{\circ}_{298,16} + \int_{298,16}^T \frac{C_p^{\circ}}{T} \cdot dT.$$

(Δ is hier opzettelijk vóór het integraalteeken geplaatst, aangezien bij de berekeningen de integraal voor elke stof afzonderlijk werd bepaald).

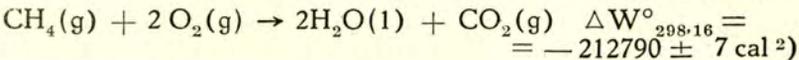
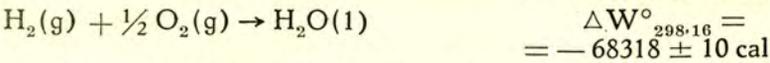
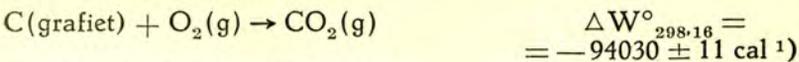
Wij hebben nu, met gebruikmaking van de nieuwste waarden van de standaard-enthalpieverschillen, de standaard-entropieverschillen en de soortelijke warmten boven 298,16° K, de logarithmen van de evenwichtsconstanten van het watergas-, het BOUDOUARD- en het methaanevenwicht berekend.

Standaard-enthalpieverschillen.

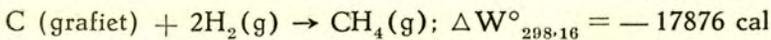
Deze zijn afgeleid uit de nauwkeurige bepalingen van de verbrandingswarmten door ROSSINI.



Verder geeft ROSSINI voor de verbrandingswarmten van grafiet, waterstof en methaan op:



Combinatie van deze verbrandingswarmten geeft voor het methaanevenwicht:



¹⁾ F. D. ROSSINI. J. Research. Natl. Bur. Standards 22, 407 (1939).

²⁾ " " " " " " " 13, 21 (1934).

Standaard-entropieverschillen.

Voor de standaardentropieën hebben wij de keuze tusschen de statistische en de calorimetrische (tabel 1).

TABEL 1.

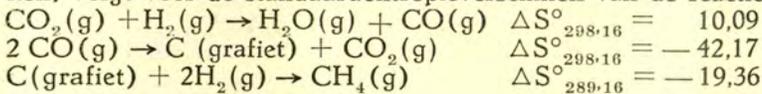
Stof	S° _{298,16} cal/graad . mol	
	statistisch	calorimetrisch
Waterstof	31,23	29,7
Kooldioxyde	51,09	51,11
Waterdamp	45,10	44,28
Koolmonoxyde	47,31	46,2
Methaan	44,46	44,3
Grafiet	—, —	1,365 ± 0,025

De statistische entropieën in deze tabel zijn opgegeven exclusief de kernspinbijdragen.

Een overzicht wordt gegeven door JUSTI, ¹⁾ ROSSINI ²⁾ en SCHMIDT ³⁾.

De standaardentropie van grafiet is afkomstig van ROSSINI en JESSUP ⁴⁾.

Uit de statistische waarden, die wij in hoofdzaak zullen gebruiken, volgt voor de standaardentropieverschillen van de reacties:



Soortelijke warmten.

JUSTI geeft in zijn boek een overzicht van de gemeten- en de statistisch berekende soortelijke warmten, waaraan wij de hieronder gegeven conclusies in hoofdzaak ontleenen.

Waterstof (JUSTI fig. 17, p. 77).

De metingen van EUCKEN-MÜCKE, CROFTS, PIER-BJERRUM en WOHL-MAGAT lopen sterk uiteen, hetgeen toegeschreven wordt aan de moeilijkheden, die men bij deze metingen ondervindt in verband met de geringe dichtheid van waterstof.

De berekende waarden van GIAUQUE (1930) geven ongeveer de gemiddelden van de metingen weer.

¹⁾ E. JUSTI. *Spezifische Wärme, Enthalpie, Entropie und Dissoziation technischer Gase*, 1938 Berlin Springer.

²⁾ F. D. ROSSINI. *J. Research. Natl. Bur. Standards* **22**, 407 (1939).

³⁾ F. A. F. SCHMIDT. *Forsch. auf dem Gebiete d. Ing. Wesen* **8**, 91 (1937).

⁴⁾ F. D. ROSSINI en R. S. JESSUP. *J. Research Natl. Bur. Standards* **21**, 491 (1938).

Kooldioxyde (JUSTI fig. 27, p. 93).

De metingen van SHERRAT-GRIFFITHS; EUCKEN-MÜCKE, de Physikalisch-Technische Reichsanstalt en van CHOPIN stemmen goed overeen met de berekeningen van GORDON EN BARNES (1932) en die van KASSEL (1934).

Waterdamp (JUSTI p. 103).

De talrijke metingen hierover verricht komen volgens KOCH goed overeen met de berekeningen van GORDON en BARNES (1934).

Koolmonoxyde (JUSTI fig. 27, p. 93).

De door SHERRAT en GRIFFITHS gemeten waarden liggen wat lager dan de berekende waarden van JOHNSTON en DAVIS (1934).

Methaan.

Over de soortelijke warmte boven 300° K zijn slechts weinig metingen bekend. JUSTI (p. 109) geeft de metingen op van EUCKEN en v. LÜDE (1929), welke tot 208° C gaan en hoger zijn dan de door GORDON en BARNES (1932) berekende waarden.

Koolstof.

Voor de gemeten soortelijke warmte van grafiet (berekend is deze tot dusver niet) geven ROSSINI en JESSUP ¹⁾ op de vergelijking:

$$C \text{ (grafiet); } C_p \text{ (per gramatoom)} = 2,673 + 0,002617 T - 116900 \cdot \frac{1}{T^2},$$

geldig tusschen 273 en 1373° K. De geschatte nauwkeurigheid bedraagt $\pm 2\%$.

ROSSINI en JESSUP ontleenen deze vergelijking aan KELLEY ²⁾.

Met behulp van deze vergelijking werden de in tabel 2 opgegeven soortelijke warmten van grafiet berekend. De soortelijke warmten van de gassen in deze tabel zijn de statistische waarden. ³⁾

De soortelijke warmten werden voor elke stof grafisch uitgezet als functie van de absolute temperatuur, evenals de waarden van $\frac{C_p}{T}$. Door grafische integratie werden hieruit de waarden van:

$$\int_{298,16}^T C_p \cdot dT = W^\circ_T - W^\circ_{298,16} \quad \text{en} \quad \int_{298,16}^T \frac{C_p}{T} \cdot dT = S^\circ_T - S^\circ_{298,16}$$

bij verschillende temperaturen afgeleid (tabel 3).

¹⁾ F. D. ROSSINI en R. S. JESSUP. J. Research Natl. Bur. Standards **21**, 491 (1938)

²⁾ K. K. KELLEY. Bur. Mines, Bull. 371 (1934).

³⁾ Het is de vraag of het opgeven van een derde decimaal in de waarden van de soortelijke warmten zin heeft, dit laten wij echter voor rekening van de auteurs.

TABEL 2.

 C_p , cal/graad . mol (1) en $\frac{C_p}{T} \cdot 100$ (2).

T° K	H ₂		CO ₂		H ₂ O		CO		CH ₄		Grafiet	
	GIAUQUE (1930)		KASSEL (1934)		GORDON (1934)		JOHNSTON (1934)		GORDON en BARNES (1932)		KELLEY (1934)	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
300	6,896	2,299	8,908	2,969	8,002	2,667	6,964	2,321	8,54	2,853	2,159	0,720
400	6,974	1,743	9,885	2,471	8,155	2,039	7,013	1,753	9,71	2,427	2,989	0,747
500	6,992	1,398	10,676	2,135	8,379	1,676	7,122	1,424	11,09	2,218	3,513	0,703
600	7,008	1,168	11,324	1,887	8,635	1,439	7,279	1,213	12,46	2,077	3,918	0,653
700	7,035	1,005	11,862	1,694	8,910	1,273	7,455	1,065	13,71	1,959	4,266	0,609
800	7,079	0,885	12,312	1,539	9,199	1,150	7,629	0,954	14,87	1,859	4,584	0,573
900	7,141	0,793	12,689	1,410	9,497	1,055	7,792	0,866	15,90	1,767	4,884	0,543
1000	7,220	0,722	13,005	1,300	9,799	0,980	7,936	0,794	16,83	1,683	5,173	0,517
1100	7,31*	0,665	13,27	1,21	10,095	0,918	8,05*	0,73	17,67	1,606	5,455	0,496
1200	7,408	0,617	13,50	1,12	10,382	0,865	8,16*	0,68	18,45	1,537	5,732	0,478

* geïnterpoleerd.

TABEL 3.

 $W^{\circ}_T - W^{\circ}_{298,16}$, cal/mol (1) en $S^{\circ}_T - S^{\circ}_{298,16}$, cal/graad.mol (2)

T° K	H ₂		CO ₂		H ₂ O		CO		CH ₄		Grafiet	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
300	13	0,042	16	0,055	15	0,049	13	0,043	16	0,052	4	0,013
400	707	2,053	958	2,759	822	2,343	711	2,063	928	2,669	264	0,754
500	1405	3,616	1989	5,051	1649	4,192	1416	3,640	1965	5,004	589	1,493
600	2105	4,894	3088	7,055	2498	5,746	2136	4,952	3144	7,151	961	2,171
700	2807	5,979	4246	8,844	3374	7,101	2872	6,085	4450	9,169	1370	2,800
800	3512	6,924	5453	10,458	4278	8,306	3626	7,094	5876	11,076	1814	3,393
900	4222	7,755	6703	11,933	5212	9,407	4397	8,000	7413	12,885	2286	3,951
1000	4940	8,511	7988	13,288	6176	10,424	5184	8,834	9048	14,613	2789	4,478
1100	5666	9,206	9302	14,543	7170	11,372	5984	9,594	10776	16,254	3321	4,984
1200	6402	9,843	10640	15,708	8192	12,267	6795	10,299	12579	17,826	3882	5,472

TABEL 4.

Evenwicht	$T^{\circ} \text{K}$	$\Delta W^{\circ} \text{T}$	$\Delta S^{\circ} \text{T}$	A	B	log K (1)	log K KASSEL (2)	log K GORDON- BARNES(3)	log K SCHEFFER c.s. (4)
$\text{C} + 2 \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4$ $K_m = \frac{p_{\text{CH}_4}}{p^2 \text{H}_2}$	800	-20838	-25,525	4555	-5,579	0,115	0,180	0,227	0,211
(1) $\log K_m = \frac{4602}{T} - 5,636$	900	-21193	-25,936	4632	-5,669	-0,522	-0,462	-0,424	-0,360
(2) $\log K_m = \frac{4690}{T} - 5,678$	1000	-21497	-26,247	4699	-5,715	-1,016	-0,985	-0,948	-0,816
(3) $\log K_m = \frac{4735}{T} - 5,688$	1100	-21753	-26,502	4755	-5,793	-1,470	-1,417	-1,387	-1,189
(4) $\log K_m = \frac{4108}{T} - 4,924$									
$2 \text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{C}$ $K_B = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p^2 \text{CO}}$	800	-41227	-42,507	9011	-9,291	1,973	1,955	—	2,152
(1) $\log K_B = \frac{8951}{T} - 9,218$	900	-41047	-42,286	8972	-9,243	0,726	0,710	—	0,872
(2) $\log K_B = \frac{8925}{T} - 9,204$	1000	-40833	-42,072	8925	-9,196	-0,271	-0,281	—	-0,152
(4) $\log K_B = \frac{9217}{T} - 9,369$	1100	-40587	-41,831	8871	-9,143	-1,078	-1,090	—	-0,990
$\text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ $K_w = \frac{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{CO}_2}}$	800	8777	8,108	-1925	1,772	-0,634	-0,607	—	-0,654
(1) $\log K_w = \frac{-1858}{T} + 1,695$	900	8522	7,809	-1862	1,707	-0,362	-0,346	—	-0,395
(2) $\log K_w = \frac{-1850}{T} + 1,703$	1000	8270	7,549	-1808	1,650	-0,158	-0,143	—	-0,187
(4) $\log K_w = \frac{-1870}{T} + 1,683$	1100	8024	7,307	-1754	1,597	+0,002	0,017	—	0,017

Uit de gegevens hebben wij ΔW°_T , ΔS°_T , A, B en $\log K$ voor de verschillende evenwichten berekend bij 800, 900, 1000 en 1100° K (tabel 4). Ter vergelijking hebben wij in deze tabel de statistisch berekende waarden van $\log K$ van KASSEL¹⁾ en voor het methaanevenwicht ook die van GORDON en BARNES²⁾ gezet, benevens de $\log K$ -waarden, die volgen uit de vergelijkingen van SCHEFFER, DOKKUM en AL voor het methaanevenwicht en die van MEYER en SCHEFFER voor het BOUDOUARD- en het watergas-evenwicht.

Door gebruik te maken van de zwaartepuntenmethode werden uit de statistische $\log K$ -waarden de vergelijkingen van de meest waarschijnlijke rechte lijnen afgeleid.

De oorzaak van de afwijkingen tusschen de berekeningen van KASSEL, GORDON en BARNES en de onze is niet na te gaan, daar de auteurs niet precies aangeven op welke gegevens zij hun berekeningen baseeren.

Verder blijkt er tusschen de metingen en de berekeningen bij de heterogene evenwichten nog al verschil te bestaan, vooral wat het methaanevenwicht betreft. Aangezien grafiet de meest stabiele modificatie van koolstof is, heeft deze de laagste dampspanning, zoodat te verwachten is, dat de gemeten $\log K_m$ waarden grooter en de gemeten $\log K_B$ waarden juist kleiner zijn dan de berekende.

Voor het methaanevenwicht komt dit inderdaad uit, zooals uit de tabel blijkt voor het BOUDOUARD-evenwicht niet, waaruit volgt, dat er nog andere factoren in het spel moeten zijn.

Toch is het bezwaarlijk deze afwijking voor het BOUDOUARD-evenwicht toe te schrijven aan sorptie van gassen aan de kool, die wel een dampspanningsverlaging van de koolstof teweeg zal brengen, maar indien deze verlaging zóó groot zou moeten zijn, dat de koolspanning daalt beneden die van grafiet, dan zou men tot de merkwaardige conclusie komen, dat bij de onderzochte temperaturen grafiet over zou gaan in amorfe kool, die gassen heeft gesorbeerd.

Het is dus wel onvermijdelijk hier de afwijking toe te schrijven óf aan fouten in de berekening óf aan waarnemingsfouten.

In het geval van het methaanevenwicht kan voor de afwijking nog de volgende verklaring worden gegeven. Zooals reeds eerder werd opgemerkt, is de soortelijke warmte van methaan, die tusschen 300 en 1200° K berekend is, uit spectroscopische gegevens, bij gebrek aan voldoende goed overeenkomende soortelijke warmtemetingen niet behoorlijk te toetsen, waardoor men de juistheid van de berekeningen in twijfel kan trekken.

¹⁾ L. S. KASSEL J. Am. Chem. Soc. 55, 1351 (1933) (methaanevenwicht).
56, 1838 (1932) (BOUDOUARD- en watergas-evenwicht).

²⁾ A. R. GORDON en C. BARNES J. Phys. Chem. 36, 2601 (1932).

De spectroscopische soortelijke warmten van methaan wijken aanzienlijk af van die, welke men op grond van de experimenten heeft berekend.

De vergelijking b.v., die RANDALL en GERARD (zie PARKS en HUFFMAN p. 54) afleiden uit soortelijke warmtemetingen van methaan, luidt als volgt:

$$\text{CH}_4 \text{ (g); } C_p \text{ (per mol) = } 3,00 + 0,0228 T - 0,0000048 T^2.$$

Hieruit volgt:

$$W^\circ_T - W^\circ_{298,16} = -1866 + 3,00 T + 0,0114 T^2 - 0,0000016 T^3.$$

Voor $T = 800^\circ \text{K}$ b.v. berekent men met behulp van deze vergelijking:

$$W^\circ_{800} - W^\circ_{298,16} = 7011,$$

waarmede men met behulp van de voorgaande gegevens, voor de omzettingSENTHALPIE van de methaandissociatie afleidt:

$$\Delta W^\circ_{800} = -19703 \text{ cal en voor de constante A: } 4307.$$

Uit de soortelijke warmtevergelijking volgt verder:

$$S^\circ_T - S^\circ_{298,16} = -23,679 + 0,0228 T - 0,0000024 T^2 + \\ + 6,908 \log T.$$

$$S^\circ_{800} - S^\circ_{298,16} = 13,080.$$

Hiermede berekent men voor de omzettingSENTROPIE:

$$\Delta S^\circ_{800} = -23,521 \text{ en voor de B-term: } -5,141. \text{ Met behulp van de waarden van A en B vindt men tenslotte:}$$

$$\log K_m(800^\circ \text{K}) = 0,243.$$

Uit de vergelijking van SCHEFFER, DOKKUM en AL volgt voor $\log K_m$ bij 800°K de waarde: 0,211.

De overeenstemming is dan veel beter.

Voeren wij dezelfde berekeningen uit voor $T = 1100^\circ \text{K}$, dan vinden wij achtereenvolgens:

$$\begin{aligned} W^\circ_{1100} - W^\circ_{298,16} &= 13098 \\ \Delta W^\circ_{1100} &= -19431 & A &= 4247 \\ S^\circ_{1100} - S^\circ_{298,16} &= 19,507 \\ \Delta S^\circ_{1100} &= -23,249 & B &= -5,082 \\ \log K_m &= -1,221 \end{aligned}$$

en uit de vergelijking van SCHEFFER c.s.: $\log K_m = -1,19$

Klaarblijkelijk vinden wij door gebruikmaking van de soortelijke warmtevergelijking van RANDALL en GERARD een betere overeenstemming met de metingen van het methaanevenwicht.

Wij willen hier echter direct aan toevoegen, dat de bovengenoemde soortelijke warmtevergelijking door sommigen onjuist wordt geacht. EASTMAN stelde b.v. een vergelijking voor, die lagere waarden geeft. (Zie hiervoor PARKS en HUFFMAN p. 54).

Het was echter alleen de bedoeling aan de hand van de gegeven voorbeelden te laten zien, welk een groote invloed de soortelijke warmten boven 300°K op de berekening van het evenwicht hebben.¹⁾

Ook de berekening van de soortelijke warmte van H_2 is tot nu toe niet voldoende geverifieerd door soortelijke warmtemetingen.

Bij de hier gegeven vergelijking van statistische en gemeten evenwichten merken wij nog op, dat de grootheden ΔW°_T en ΔS°_T uit tabel 4 voor het methaan- en het BOUDOUARD-evenwicht niet zuiver statistisch zijn, daar voor grafiet geen berekeningen zijn uitgevoerd en hiervoor de calorimetrische standaardentropie en de calorimetrische soortelijke warmten zijn toegepast.

Door combinatie van de statistische evenwichtsvergelijkingen kunnen wij de bij ons onderzoek gewenschte vergelijkingen afleiden en deze vergelijken met de metingen, hetgeen ter bestemder plaatse in dit proefschrift zal worden gedaan.

Behalve met de statistische standaardentropieën van methaan, waterstof, kooldioxyde, waterdamp en koolmonoxyde, kan men de evenwichtsconstanten ook berekenen met de calorimetrisch bepaalde standaardentropieën.

Zooals door HOUTMAN²⁾ is aangetoond, komen in het algemeen de statistisch berekende evenwichten beter met de metingen overeen dan de calorimetrisch berekende.

Gebruikt men bij het methaanevenwicht de calorimetrische standaardentropieën, dan wordt de standaard-omzettingSENTROPIE — 16,46 i.p.v. — 19,36 (statistisch), waardoor onder overigens dezelfde omstandigheden de $\log K_m$ waarden 0,63 grooter worden.

Aangezien verder nog theoretische bezwaren tegen de calorimetrische entropieën zijn aan te voeren, zullen wij ze hier niet verder in beschouwing nemen.

¹⁾ Dit is niet, zooals men mogelijk zou meenen, in tegenspraak met de onderzoekingen van SCHEFFER, die aantoonde dat voor een gasevenwicht $\log K_p$ als functie van $\frac{1}{T}$, over een zeker temperatuurtraject, door een rechte lijn kan worden weergegeven.

Het methaanevenwicht kan bv. tusschen ± 800 en $\pm 1100^\circ\text{K}$ door een rechte lijn worden weergegeven, maar niet tusschen 300 en 1100°K .

²⁾ J. P. W. HOUTMAN. Chem. Weekblad 39, 494 (1942).

HOOFDSTUK I.

DE TEMPERATUURMETING.

De meting van de electromotorische kracht van een thermo-element kan, zooals bekend, op twee manieren geschieden, n.l. met behulp van een millivoltmeter of met een compensator.¹⁾

Bij de ijking van een thermo-element en een millivoltmeter met behulp van kookpunten, stol- en smeltpunten („fixpunten”), heeft men het nadeel, dat de ijking slechts verricht kan worden bij een beperkt aantal temperaturen. Zoo is men voor het temperatuurtraject 400—1000° C aangewezen op het kookpunt van zwavel (444,6° C), het stolpunt van antimoon (630,5° C) en het stolpunt van zilver (960,5° C).²⁾

Van de correctie, die b.v. bij 700° C moet worden aangebracht op de gemeten temperatuur, valt niets met zekerheid te zeggen, omdat er geen functioneel verband bestaat tusschen de aflezing van een millivoltmeter³⁾ en de correctie welke bij deze aflezing behoort.

Dit bezwaar treedt bij de compensatiemethode (die steeds toegepast wordt, wanneer de hoogste nauwkeurigheid vereischt is) niet op, aangezien na ijking van het thermokoppel van een compensator bij eenige temperaturen, bij elke andere temperatuur de correctie kan afgeleid worden.

Wegens haar eenvoudigheid bij practisch gebruik, geven wij niettemin de voorkeur aan de galvanometermethode (met millivoltmeter). Bij onze evenwichtsmetingen was het echter gewenscht, temperaturen tusschen 400 en 800° C zoo nauwkeurig mogelijk te bepalen. Met dit doel hebben wij het gebruikte thermokoppel en de millivoltmeter geijkt door vergelijking met een geijkt systeem van een ander koppel en een compensator, waarmede dus de temperatuur wél met voldoende nauwkeurigheid te bepalen was.

Het bijzondere hierbij was gelegen in de constructie van de compensator.

1) Voor een uitvoerige beschouwing van de grondslagen en alle in dit hoofdstuk voorkomende begrippen, raadplege men:

G. K. BURGESS und H. Le CHATELIER (LEITHÄUSER). Die Messung hoher Temperaturen, Berlin 1913.

2) Behalve de hier genoemde ijkpunten heeft men nog wel de smeltpunten van zink, aluminium en natriumchloride, maar deze zijn veel minder geschikt.

3) De millivoltmeters voor pyrometrische doeleinden zijn meestal voorzien van een temperatuurschaal, die aangebracht is, door gebruik te maken van het functionele verband, dat tusschen de thermospanning en de temperatuur bestaat.

In plaats van het algemeen gebruikelijke normaalelement, hebben wij een Pt/Pt—10 % Rh thermo-element, waarvan de heete laschplaats zich in de damp van kokend water bevond, als vergelijkingsselectromotorische krachtsbron toegepast. Bij onze proeven bleek, dat het thermo-element een steeds constant blijvende goed reproduceerbare E.M.K. gaf en in het gebruik zeer eenvoudig was.

De redenen dat wij een thermo-element verkiezen boven een normaalelement zijn uitsluitend van praktische aard, welke eensdeels berusten op het feit, dat het laatste zelf geen stroom mag leveren, daar anders zijn E. M. K. niet constant blijft, zoodat men van een accumulator gebruik moet maken, waarvan de E. M. K. geregeld dient te worden vergeleken met dit van het normaalelement, anderdeels omdat de behandeling van een normaalelement vrij groote zorg vereischt, wil het een betrouwbare E. M. K. bron zijn.

Schakelschema.

Na verschillende proefnemingen zijn wij tenslotte tot de schakeling gekomen, voorgesteld in fig. 1. V is het koppel, waarvan de

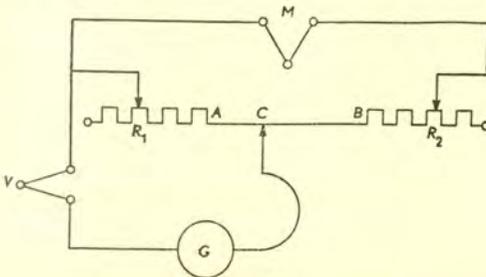


Fig. 1

Schakelschema van de compensator

heete laschplaats zich in de damp van kokend water bevindt, het „vergelijkingskoppel”, M is het „meetkoppel”, G een galvanometer en AB een weerstandsdraad met een schuifcontact. Elk van de uiteinden van de meetdraad is met een weerstandsbank verbonden. Door de weerstanden R_1 en R_2 van deze banken te varieeren, is het mogelijk bij elke thermospanning de instelling van het schuifcontact ongeveer in het midden van de meetliniaal te krijgen.

Berekeningsmethode.

Noemen wij de algebraïsche som van de potentiaalsprongen aan de heete laschplaats en aan de beide koude laschplaatsen van het vergelijkingskoppel en van het meetkoppel E_V en E_M , de weerstand van het meetkoppel en verbindingsdraden R_M , dan bestaat,

indien er geen stroom door de galvanometer gaat, de betrekking:

$$E_M = \frac{R_1 + R_{AB} + R_2 + R_M}{R_1 + R_{AC}} \cdot E_V$$

De absolute waarden van E_M en E_V interesseeren ons niet, het eenige wat in rekening dient gebracht te worden is de verandering van E_V met het kookpunt van water hetwelk weer van de barometerstand afhangt.

Wij hebben hiertoe gebruik gemaakt van een z.g.n. „Standard Calibration Table” die voorkomt in „The International Critical Tables” ¹⁾, waarin de E. M. K. waarden van een zeker willekeurig gekozen Pt/Pt—10 % Rh thermo-element bij een aantal temperaturen tusschen 0 en $\pm 1000^\circ$ C zijn aangegeven. Daar deze tabel heeft betrekking op een thermo-element, waarvan de koude laschplaatsen op 0° C werden gehouden, terwijl bij onze proeven de temperatuur van de koude laschplaatsen $\pm 20^\circ$ C bedroeg, moeten wij hiervoor een correctie aanbrengen, door E_V te definieeren als:

$$E_V = E_{K_{\text{Pt}/\text{Pt}-10\% \text{Rh}}/H_0} - E_{KL}$$

waarin $E_{K_{\text{Pt}/\text{Pt}-10\% \text{Rh}}/H_0}$, de E. M. K. bij het kookpunt van water bij een bepaalde barometerstand, opgezocht in de tabel van de Intl. Crit. Tables, voorstelt.

E_{KL} is de E. M. K. van het koppel bij de temperatuur die de koude laschplaatsen bij de proeven hebben, eveneens opgezocht in de Intl. Crit. Tables.

De eenige approximatie, die wij hierbij maken, wordt veroorzaakt doordat de $\frac{dE}{dt}$ van het thermo-element waarvoor deze tabel werd samengesteld niet precies gelijk zal zijn aan die van het door ons gebruikte vergelijkingskoppel, daar deze koppels nu eenmaal niet identiek zijn.

De fout die hierdoor gemaakt wordt is echter zonder meer te verwaarloozen.

Om de E. M. K. van het meetkoppel t.o.v. de nulwaarde bij 0° C, die wij E zullen noemen, te verkrijgen, moeten wij bij E_M een bedrag E_{KL} optellen.

Wij verkrijgen dan voor E de betrekking:

$$E = \frac{R_1 + R_{AB} + R_2 + R_M}{R_1 + R_{AC}} \cdot (E_{K_{\text{Pt}/\text{Pt}-10\% \text{Rh}}/H_0} - E_{KL}) + E_{KL}. \quad (1)$$

Wij zouden nu na bepaling van de E-waarden bij de verschillende ijktemperaturen een vergelijking kunnen opstellen die E als functie van de temperatuur weergeeft en hieruit bij een willekeurig gemeten E-waarde, de temperatuur kunnen oplossen.

¹⁾ 1, 57 (1926)

Echter, wegens de groote hoeveelheid arbeid, die deze berekening medebrengt ¹⁾, wanneer wij dit voor talrijke waarden moeten uitvoeren, gebruiken wij liever de volgende methode, die in de Intl. Crit. Tables staat aangegeven.

Wij zetten de waarden van ΔE , dat zijn de verschillen van de E. M. K. waarden uit de Intl. Crit. Tables en de gemeten E's bij de ijktemperaturen, grafisch uit tegen de E waarden ²⁾.

De verkregen punten verbinden wij door een kromme, waarna wij uit deze figuur ΔE bij elke gemeten E kunnen aflezen en vervolgens uit de tabel van de Intl. Crit. Tables de temperatuur kunnen afleiden, welke behoort bij een E. M. K.:

$$E_1 = E + \Delta E$$

Beschrijving van de compensator en de werkwijze.

De spiegelgalvanometer (MIRRAVI-galvanometer) stond op een dikke glazen plaat, welke op drie groote rubberstoppen lag, die op hun beurt op een dik stuk vilt rustten; dit geheel stond in een vensterbank (fig. 2). Het projectiescherm was 100 cm van de spiegel verwijderd, op welke afstand 1 mm uitslag overeenkomt met een stroom van $22 \times 10^{-9} \text{A}$.

De galvanometer was op deze wijze voldoende trillingsvrij opgesteld, zoodat het terugbrengen tot de nulstand, van het reflectiebeeldje van de draad in het kijkertje, tijdens het meten over het algemeen vrij behoorlijk mogelijk was.

Op de meetlineaal, die in mm was verdeeld en waarover het bewegelijk contact door draaiing van een schijf was voort te bewegen, was een draad van V2A-staal ter lengte van 100 cm gespannen. De diameter van deze draad bedroeg 0,2 mm.

Wij hebben een V2A-staaldraad gekozen en geen platinadraad, daar deze laatste veel zachter is en in sterke mate aan slijtage en hiermede gepaard gaande weerstandsverandering onderhevig is.

De corrosie van de V2A-staaldraad bleek in de loop van meer dan een jaar nihil te zijn. De meetdraad werd geijkt met behulp van een brug van WHEATSTONE (precisieconstructie HARTMANN en BRAUN).

De twee weerstandsbanken waren geijkte precisiebanken.

De som van de weerstanden, die in de beide banken getrokken werden, bedroeg steeds 200 ohm, de weerstand van de meetdraad

¹⁾ Grafisch voorstellen van de E.M.K.vergelijking en uit de aldus verkregen grafiek de temperatuur aflezen bij een gemeten E.M.K. is niet practisch, gezien de enorme grootte die een dergelijke grafiek moet hebben, indien men de temperatuur nauwkeurig wil bepalen.

²⁾ In de Intl. Crit. Tables staat foutief aangegeven, dat men ΔE grafisch moet uitzetten tegen de standaard E. M. K. waarden.

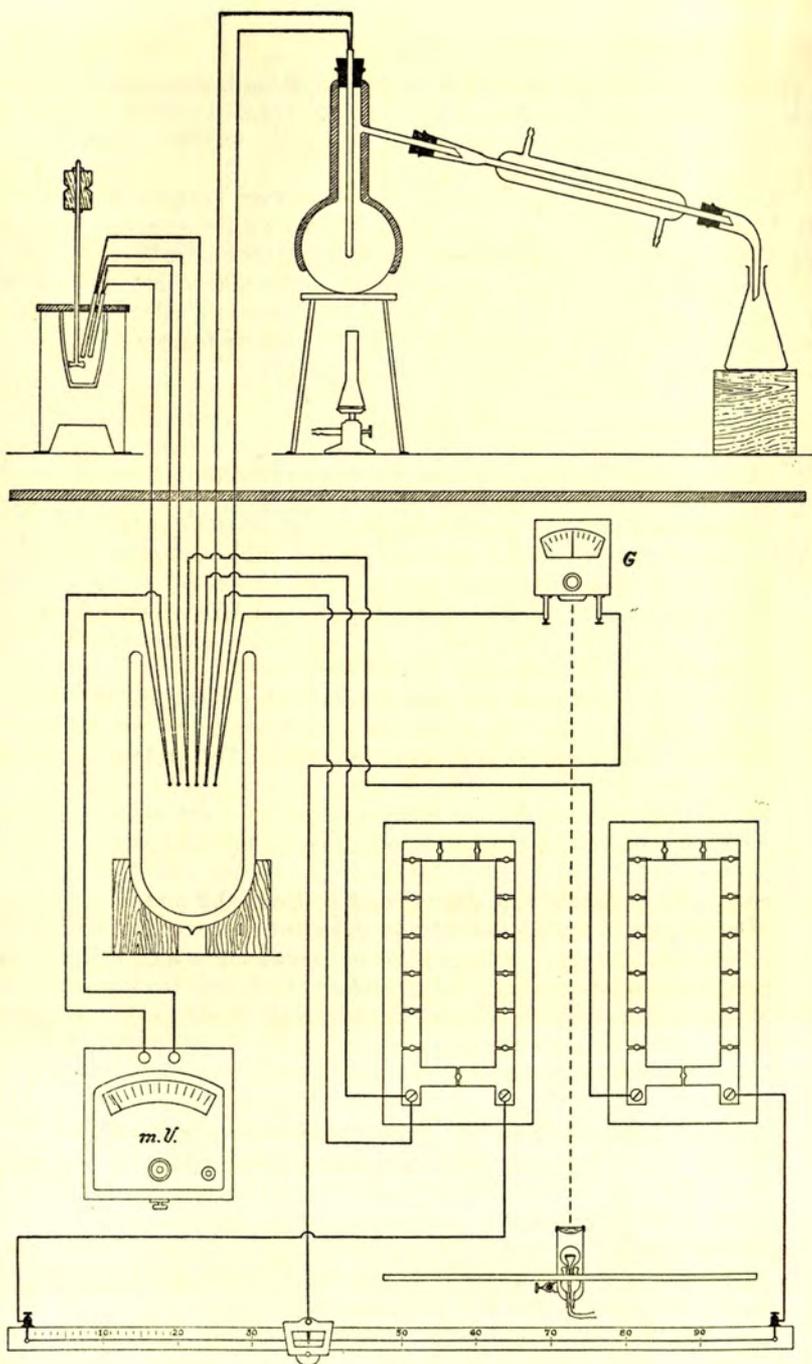


Fig. 2
 Toestel voor ijking van een thermo-element en een millivoltmeter

28,86 ohm en die van het meetkoppel met toevoerdraden 1,41 ohm, zoodat de weerstand van de stroomkring, waarin zich het meetkoppel bevond, in totaal gelijk was aan 230,27 ohm.

De weerstand van het meetkoppel (bij kamertemperatuur), met de toevoerdraden werd gemeten met een „PONTAVI”.

De weerstandstoename van Pt/Pt — 10% Rh thermo-elementen bij verhitting, blijkt uit onderstaande cijfers, overgenomen uit een tabel van de firma HARTMANN & BRAUN.

Weerstand van Pt/Pt—10% Rh thermo-elementen:

Materiaal	mm ø	Weerstand bij 20° C.		Weerstandstoename bij verhitting*)	
		Enkel ohm/m	Totaal ohm/m	Enkel %/°C	Totaal %/°C
Platinarhodium (+)	0,5	1,03	1,58	0,14	0,2
Platina (-)	0,5	0,55		0,31	

*) Betrokken op de gemiddelde gebruikstemperatuur d.w.z. 1200 — 1400° C.

Indien wij de temperatuur van de heete laschplaats op $\pm 1000^{\circ}$ C, de lengte waarover het thermo-element op deze temperatuur wordt verhit, ruim genomen op 10 cm stellen en verder aannemen, dat de temperatuur van het overige gedeelte van het koppel 20° C blijft, dan wordt de weerstandstoename slechts:

$$\frac{10}{100} \times 1,41 \times 0,01 \times 0,2 \times 980 = 0,28 \text{ ohm.}$$

De totale weerstand van de stroomvoerende kring wordt dus vergroot met 0,28 ohm.

Deze correctie wordt bij onze meettemperaturen, die lager dan 1000° C zijn kleiner.

Indien deze correctie niet wordt aangebracht, evenmin bij de meting als bij de ijking, heeft de verwaarloozing van deze correctie alleen invloed als bij de eene meting het verhitte deel van het meetkoppel een wat grootere of kleinere lengte heeft.

Zoals wel duidelijk is, heeft de verwaarloozing van deze correctie voor de weerstandstoename bij verhitting geen invloed van beteekenis.

De verbindingen van de uiteinden van de thermo-elementen met de compensator waren geïsoleerde roodkoperdraden, waarbij het koper aan de koppeldraden was aangesmolten (niet gesoldeerd, om ongewenschte effecten te vermijden).

De koude laschplaatsen bevonden zich direct, zonder schutbuisjes, in een Dewarglas met gedestilleerd water, hetwelk bij

de proeven zoo goed mogelijk op 20° C gehouden werd. De temperatuur van het water werd steeds op dezelfde tot in $0,2^{\circ}$ verdeelde thermometer afgelezen.

De heete laschplaats van het „vergelijkingskoppel” was omgeven door een schutbuisje, dat aan de onderzijde een zoo klein mogelijke diameter en wanddikte had. Op deze wijze waren wij er van verzekerd, dat de heete laschplaats werkelijk de temperatuur van het kokende water aannam.

De kookkolf voor het water was voor het grootste gedeelte geïsoleerd met een dubbele laag asbestkoord, zij was geplaatst op een kopergaasje en werd verhit met een Bunsenbrander. Dit geheel was omgeven door een asbestscherm, teneinde afkoeling van het water door tochten tegen te gaan.

Als zuiver water werd gedestilleerd water gebruikt, waarvan de kookvertraging opgeheven werd door enkele kooksteentjes toe te voegen.

Voor het electrisch contact van de onderdeelen van de compensator werden dikke, goed geïsoleerde roodkoperdraden van te verwaarloozen weerstand gebruikt. Deze draden werden met een lusje aan de contactplaatsen vastgeklemd. Draden en klemmen werden geregeld zorgvuldig blankgeschuurd.

De kookkolven enz. en de compensator waren voor de warmte-isolatie van elkaar gescheiden door een asbestscherm.

Het compensatorkoppel hebben wij gekijkt op de kookpunten van aniline (184° C), naphhtaleen (218° C), zwavel ($444,6^{\circ}$ C) en de stolpunten van antimoon ($630,5^{\circ}$) en zilver ($960,5^{\circ}$ C). Deze stoffen zijn alle gemakkelijk in zuiveren toestand te verkrijgen en geven goed reproduceerbare resultaten.

Voor het vergelijken van de temperatuur, gemeten met koppel en compensator enerzijds en het systeem van koppel en millivoltmeter anderzijds, werden de beide koppels, elk omgeven door een kwartsbuis, in een porceleinen kroes met gesmolten tin gebracht, zooals in fig. 2 is voorgesteld. De stroom van de electrische oven werd zoodanig geregeld, dat het tinbad de gewenschte temperatuur verkreeg.

In het bad met gesmolten metaal werd mechanisch geroerd ten einde een homogene temperatuur te verkrijgen. De roerstaaf was van V2A-staal, hetwelk door het gesmolten tin zelfs bij 800° C niet belangrijk wordt aangetast.

Vervolgens werd de temperatuur gemeten met het koppel en de compensator en onmiddellijk hierna met het koppel en de millivoltmeter.

Op deze wijze werd een geheele serie waarnemingen verricht bij één zelfde temperatuur.

Experimenteële resultaten.

Met de bedoeling om een indruk te geven van de bereikte nauwkeurigheid bij de ijking van het compensatorkoppel en van koppel en millivoltmeter, laten wij hierover eenige gegevens volgen.

Ijking van het compensatorkoppel.

TABEL 5.

Ijkpunt	Ware temp. °C	E (μ V)	Afw. van E v. h. gem.	E. M. K. (μ V) volgens Intl. Crit. Tables	Δ E	Temp. volgende uit E	Temp. verschil
Aniline	185,35	1306		1309	+ 3	185,0	+ 0,3
	185,62	1307		1311	+ 4	185,1	+ 0,5
	184,24	1305		1300	- 5	184,9	- 0,7
	185,1	1306			+ 1		
Naphtaleen	218,29	1589		1588	- 1	218,4	- 0,1
Zwavel	444,87	3680		3675	- 5	445,3	- 0,4
	445,77	3683		3684	+ 1	445,6	+ 0,2
	445,3	3681			- 2		
Antimoon	630,5	5558	+ 2	5535	- 23	632,7	- 2,2
		5551	- 5		- 16	632,0	- 1,5
		5548	- 8		- 13	631,8	- 1,3
		5562	+ 6		- 27	633,1	- 2,6
		5547	- 9		- 12	631,7	- 1,2
		5553	- 3		- 20	632,4	- 1,9
		5563	+ 7		- 28	633,2	- 2,7
		5568	+ 12		- 33	633,7	- 3,2
		5556 \pm 8			- 21		
Zilver	960,5	9232	+ 8	9115	- 117	970,8	- 10,3
		9232	+ 8		- 117	970,8	- 10,3
		9235	+ 11		- 120	971,0	- 10,5
		9213	- 11		- 98	969,1	- 8,6
		9218	- 6		- 103	969,6	- 9,1
		9209	- 15		- 94	968,8	- 8,3
		9226	+ 2		- 111	970,3	- 9,8
		9223 \pm 10			- 108		

De „Temperatuur volgende uit E” is opgezocht in de „Standard calibration Table” voorkomende in de Intl. Crit. Tables. De vetgedrukte getallen zijn de gemiddelden van een serie waarnemingen.

Bij de stolpunten van antimoon en zilver zijn de middelbare fouten in E, per waarneming, opgegeven.

Als voorbeeld ter verduidelijking van de berekeningswijze moge

de afleiding van E en ΔE bij de eerste serie waarnemingen van het kookpunt van aniline volstaan.

No.	Aflezing meetlineaal cm	No.	Aflezing meetlineaal cm
1	59,22	9	59,52
2	59,33	10	58,22
3	59,70	11	58,59
4	59,70	12	59,07
5	60,10	13	59,35
6	59,30	14	58,32
7	58,40	15	59,08
8	59,43		

De gemiddelde aflezing van de meetlineaal = 59,16 cm.

De correctie bij deze aflezing bedraagt 0,035 Ω .

Hieruit volgt:

$$R_{AC} = 59,16 \times 0,2886 + 0,035 = 17,109 \Omega.$$

$R_1 = 86 \Omega$; $R_1 + R_2 = 200 \Omega$ (de totale weerstand in de beide banken werd bij alle proeven steeds gelijk aan 200 Ω genomen);

$$R_{AB} = 28,86 \Omega; R_M = 1,41 \Omega.$$

$$R_1 + R_{AB} + R_2 + R_M = 230,27 \Omega.$$

De op 0° C herleide barometerstand, H_0 bedroeg: 776,4 mm.

Hieruit leiden wij af:

$$\begin{aligned} K_{pH_2O} = 100,60^\circ \text{C}; & \quad E_{KpH_2O} = 647,5 \mu \text{V} & \quad E_V = E_{KpH_2O} - E_{KL} = \\ t_{KL} = 20,0^\circ \text{C}; & \quad E_{KL} = 113,2 \mu \text{V} & \quad = 534,3 \mu \text{V}. \end{aligned}$$

Na substitutie van de verschillende getallen in vergelijking (1) op p. 22 verkrijgt men

$$E = \frac{230,27}{86 + 17,109} \cdot 534,3 + 113,2 = 1306 \mu \text{V}.$$

Het kookpunt van aniline bij 760 mm = 184,51° C, de verandering = 0,051°/mm (Handbook of Chemistry and Physics). Bij $H_0 = 776,4$ mm wordt dit 185,35° C.

Voor de bijbehorende E.M.K. vindt men in de tabel van de Intl. Crit. Tables 1309 μV , zoodat: $\Delta E = + 3 \mu \text{V}$.

De gemeten E.M.K. waarden kunnen heel goed als functie van de temperatuur worden weergegeven door de vergelijking van HOLBORN en DAY:

$$E = a + bt + ct^2$$

Voor 300, 600 en 960° C hebben wij de E.M.K. waarden in de tabel van de Intl. Crit. Tables opgezocht en deze verminderd met de bijbehorende ΔE waarden. Hierbij vonden wij:

$t = 300^\circ \text{C}$	$E = 2312 \mu\text{V}$
" = 600 "	" = 5237 "
" = 960 "	" = 9216 "

Waaruit voor de E.M.K. vergelijking van het door ons gebruikte koppel volgt:

$$E = -258 + 7,973 t + 0,001974 t^2$$

Deze vergelijking geldt van 300 tot 1000° C. Beneden 300° C wijken de experimenteel gevonden E. M. K.'s merkbaar af van de berekende, dit is evenzoo het geval als men uit de E.M.K. waarden van de Intl. Crit. Tables bij boven genoemde temperaturen een vergelijking afleidt. Deze afwijking ligt principieel in de afhankelijkheid van de E. M. K. van de temperatuur opgesloten.

Merkwaardigerwijze kan ook omgekeerd t expliciet als functie van E , met iets minder groote nauwkeurigheid worden voorgesteld door de vergelijking:

$$t = a' + b'E + c'E^2$$

Uit de waarden bij 300, 600 en 960° C leidden wij af:

$$t = 41,7 + 0,1158E - 0,00000176E^2$$

Het verschil tusschen de twee formules zal het grootst zijn bij temperaturen midden tusschen 300 en 600° en tusschen 600 en 960°, dus bij 450 en $\pm 800^\circ \text{C}$.

Bij 450° C berekent men uit de eerstgenoemde vergelijking: $E = 3729 \mu\text{V}$.

Uit de tweede vergelijking volgt bij deze E waarde, voor t eveneens 450° C.

Het temperatuurverschil is derhalve 0° C.

Op dezelfde wijze berekent men bij 800° C uit de eerste vergelijking: $E = 7384 \mu\text{V}$ en na substitutie van deze waarde in de tweede vergelijking vindt men voor t : 800,8° C, zoodat het temperatuurverschil gelijk is aan 0,8° C.

De vergelijking voor t als functie van E is dus in goede overeenstemming met die voor E als functie van t .

Ijking van een thermo-element en millivoltmeter.

Van de talrijke ijkingen van thermo-element en millivoltmeter zullen wij slechts de resultaten van eenige series waarnemingen bij ± 430 en bij $\pm 620^\circ \text{C}$ in het kort weergeven.

Met behulp van onze waarnemingen construeerden wij een kromme die de correctie van het koppel en de millivoltmeter voor temperaturen gelegen tusschen 400 en 800° C weergaf.

De correcties gevonden bij directe ijking op het kookpunt van zwavel en het stolpunt van antimoon sloten zich op bevredigende

TABEL 6

1			2			3		
t Comp. °C	t M. V. °C	Corr. °C	t Comp.	t M. V.	Corr.	t Comp.	t M. V.	Corr.
435,0	432,1	+ 2,9	633,4	631,2	+ 2,2	628,6	628,3	+ 0,3
436,9	434,1	2,8	630,7	629,2	1,5	625,5	625,3	1,2
436,5	434,1	2,4	626,2	623,2	3,0	624,8	623,3	1,5
435,1	433,1	2,4	622,5	621,2	1,3	622,4	621,3	1,1
432,9	431,1	1,8	621,1	619,2	1,9	622,7	621,3	1,4
430,0	429,0	1,0	619,6	617,2	2,4	625,0	623,2	1,8
428,5	427,0	1,5			2,0	627,5	627,2	0,3
428,9	427,0	1,9						1,1
430,2	430,0	0,2						
432,2	431,0	1,2						
		1,8						

t Comp. is de temperatuur gemeten volgens de compensatiemethode.

t M. V. „ „ „ „ met de millivoltmeter.

De vetgedrukte correcties zijn de gemiddelden.

wijze bij deze correctiekromme aan. (Deze correcties bedroegen resp. + 3 en + 1° C).

Naar schatting kan de ijking van een thermo-element en een millivoltmeter volgens de beschreven methode met een nauwkeurigheid van $\pm 1^\circ \text{C}$ plaats hebben.

Slotopmerking over de compensator.

Inplaats van de heete laschplaats van het vergelijkingskoppel in de damp van kokend water te brengen, zooals wij bij de beschreven proeven hebben gedaan, kan men de heete laschplaats ook in de damp van kokende zwavel brengen, hetgeen de nauwkeurigheid van de E.M.K. meting vergrooten kan.

Indien men n.l. een geschikt toestel kiest, om de zwavel in te laten koken, is het zeer goed mogelijk om de temperatuur van de damp van de kokende zwavel even goed constant te houden als die van de damp van kokend water.

De E.M.K. verandering van een Pt/Pt—10 % Rh koppel, bij het kookpunt van zwavel (444,6 bij 760 mm) bedraagt: $\frac{100}{10,3} = 9,7 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$.

en die bij het kookpunt van water: $\frac{100}{13,7} \pm 7,3 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ (tabel Intl. Crit. Tables), zoodat de absolute fout, die in de vergelijkings-E.M.K. optreedt, tengevolge van de temperatuurschommelingen

die de heete laschplaats van het koppel ondergaat, in beide gevallen ongeveer even groot is per graad.

Aangezien de vergelijkings E.M.K. (E_V) bij de kooktemperatuur van water ongeveer gelijk is aan $530 \mu V$ en bij het kookpunt van zwavel ongeveer $3587 \mu V$ bedraagt, wordt de relatieve fout bij het gebruik van kokende zwavel $\pm 6 \times$ zoo klein en dientengevolge wordt ook de fout in de te meten E.M.K. (E), die ontstaat door het optreden van temperatuurschommelingen in de heete laschplaats van het vergelijkingskoppel ongeveer $6 \times$ zoo klein.

HOOFDSTUK II.

GRAFISCHE VOORSTELLING VAN HET STELSEL KOOL-DIOXYDE - KOOLMONOXYDE - METHAAN - WATERSTOF - STOOM.

Evenwichtsmengsels.

Zijn de vijf gassen met partiaaldrukken p_{CO} , p_{CO_2} enz. in evenwicht met koolstof, dan gelden de volgende vergelijkingen:

Voor het watergasevenwicht: $CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$

$$K_W = \frac{p_{CO} \cdot p_{H_2O}}{p_{CO_2} \cdot p_{H_2}} \quad (1)$$

Voor het methaanevenwicht: $C + 2 H_2 \rightleftharpoons CH_4$

$$K_m = \frac{p_{CH_4}}{p_{H_2}^2} \quad (2)$$

Voor het BOUDOUARD-evenwicht: $2 CO \rightleftharpoons C + CO_2$

$$K_B = \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}^2} \quad (3)$$

en tenslotte, indien de totaaldruk gelijk is aan 1 atmosfeer:

$$p_{CO} + p_{CO_2} + p_{H_2} + p_{H_2O} + p_{CH_4} = 1 \quad \text{of} \quad \Sigma p = 1 \quad (4)$$

Indien wij de koolstof uit het methaanevenwicht en het BOUDOUARD-evenwicht mogen elimineeren, kunnen wij de betrekkingen (2) en (3) samenvoegen tot één vergelijking:

$$K_B \cdot K_m = \frac{p_{CO_2} \cdot p_{CH_4}}{p_{CO}^2 \cdot p_{H_2}^2} \quad (5)$$

op welke wijze wij dus drie vergelijkingen verkrijgen, die gelden voor het **homogene** gasevenwicht.

Uit deze drie betrekkingen met vijf variabelen, kunnen wij er twee elimineeren, waardoor wij één betrekking met drie variabelen overhouden.

Deze eliminatie kan op tien verschillende wijzen geschieden; van het meeste belang waren echter voor ons die betrekkingen, waarin p_{H_2O} voorkomt, hetgeen samenhangt met de inrichting van het gebruikte toestel, waarin een constante waterdampspanning werd gehandhaafd. ¹⁾ Wanneer wij uit de vergelijkingen (1), (5) en (4) p_{CO} en p_{CH_4} elimineeren en uit de verkregen betrekking p_{CO_2} oplossen, verkrijgen wij:

$$p_{CO_2} = \frac{1 - p_{H_2} - p_{H_2O}}{K_B \cdot K_m \cdot K_w^2 \cdot \frac{p_{H_2}^4}{p_{H_2O}^2} + K_w \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2O}} + 1} \quad (6)$$

Indien voor p_{H_2O} en p_{H_2} bepaalde getalwaarden worden aange-

¹⁾ zie p. 53.

nomen, kunnen wij p_{CO_2} berekenen; p_{CO} en p_{CH_4} volgen dan uit de vergelijkingen:

$$p_{CO} = K_w \cdot \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2O}} \cdot p_{CO_2} \quad (7)$$

$$p_{CH_4} = 1 - p_{H_2} - p_{H_2O} - p_{CO} - p_{CO_2} \quad (8)$$

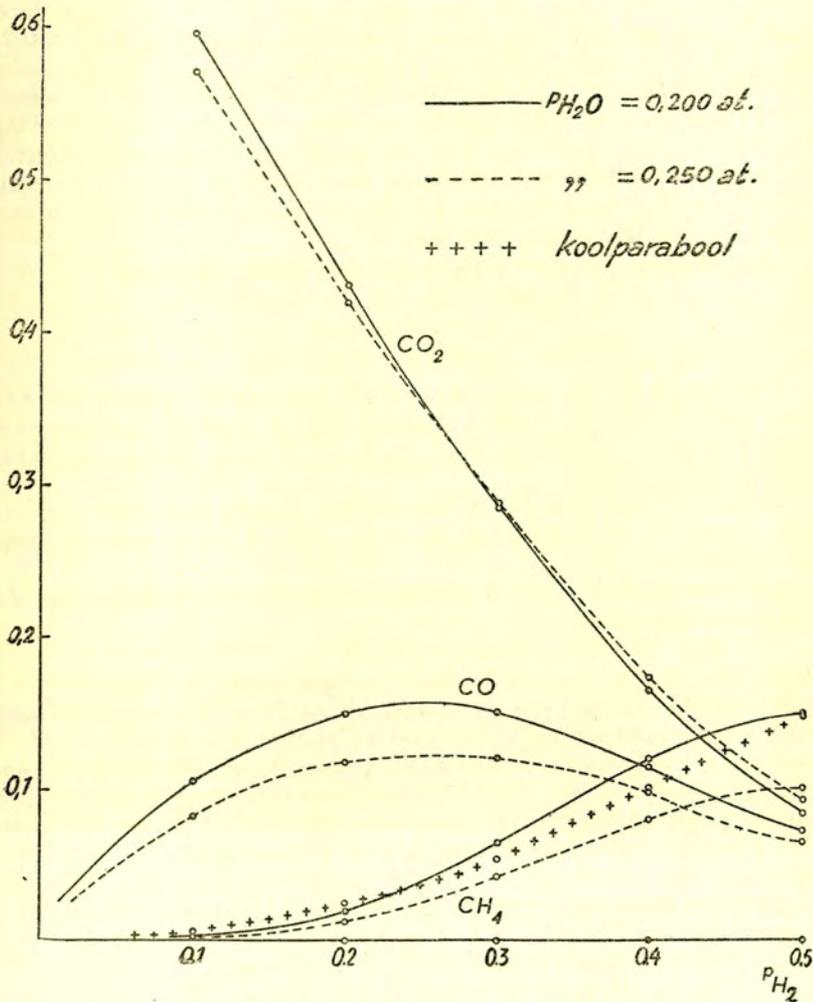


Fig. 3.

Samenstelling van evenwichtsmengsels bij $600^\circ C$

(berekend uit de vergelijkingen van MEYER en SCHEFFER c.s. tabel 22 p. 92).

De grafische voorstelling van de bij een bepaalde temperatuur mogelijke evenwichtssamenstellingen kan op twee wijzen plaats vinden n.l.:

1. In een tweessig rechthoekig coördinatenstelsel waarin de partiaaldrukken der gassen worden aangegeven als functie van de druk van één van hen.

Hiertoe nemen wij b.v. aan $p_{H_2O} = 0,2$ en combineeren deze waarde met verschillende waterstofdrukken, $p_{H_2} = 0,1$; $p_{H_2} = 0,2$; $p_{H_2} = 0,3$ enz. (alle drukken in atmosferen).

De bijbehorende CO_2 -drukken (berekend uit verg. (6)), zetten wij in een grafiek uit tegen de waarden van p_{H_2} (fig. 3). Wij krijgen op deze wijze een lijn van constante stoomdruk, waaruit wij bij een bepaalde waterstofdruk de CO_2 -druk kunnen aflezen.

Op dezelfde wijze hebben wij p_{CO} en p_{CH_4} in deze grafiek uitgezet als functie van p_{H_2} voor $p_{H_2O} = 0,2$.

Wij hebben dus voor $p_{H_2O} = 0,2$ drie lijnen verkregen n.l.

één lijn voor p_{CO_2} als functie van p_{H_2}
 " " " p_{CO} " " " "
 " " " p_{CH_4} " " " "

Nemen wij nu een bepaalde waarde voor de waterstofdruk aan dan lezen wij uit de grafiek onmiddellijk de partiaaldrukken voor kooldioxyde, koolmonoxyde en methaan af voor het evenwichtsgasmengsel.

Bovenbedoelde drie lijnen kunnen wij, zooals duidelijk is, voor alle mogelijke stoomdrukken tusschen 0 en 1 atmosfeer gelegen, construeeren.

In deze grafiek kunnen wij verder de lijn die voldoet aan de vergelijking:

$$p_{CH_4} = K_m \cdot p_{H_2}^2$$

teekenen, welke lijn wij de koolparabool zullen noemen.

De koolparabool geeft de waterstof- en de methaandrukken aan van evenwichtsmengsels, die juist verzadigd zijn aan koolstof.

Daar de totaal druk steeds gelijk is aan 1 atmosfeer, is de som van p_{CO} , p_{CO_2} en p_{H_2O} dus bepaald; daar verder tusschen deze drie grootheden nog de betrekkingen bestaan van het Boudouard- en het watergasevenwicht, krijgen wij drie vergelijkingen met drie onbekenden.

Dus voor elk punt van de koolparabool is de gassamenstelling vastgelegd.

In verband hiermede kunnen in de grafische voorstelling (hetgeen hier achterwege is gelaten) ook de met de koolparabool corresponderende CO -, CO_2 - en stoomlijn worden geteekend, zoodat bij elke waarde van de waterstofdruk, de evenwichtsdrukken voor het heterogene evenwicht kunnen worden afgelezen.

Gasmengsels waarvan de methaandruk wordt aangegeven door punten die boven de koolparabool liggen, hebben grotere methaandruk dan met het methaanevenwicht overeenkomt en zijn derhalve t.o.v. het methaanevenwicht oververzadigd aan kool.

Gasmengsels waarvan de methaandruk wordt aangegeven door punten onder deze lijn, zijn t.o.v. dat evenwicht onverzadigd aan kool.

2. De grafische voorstelling van de bij een bepaalde temperatuur mogelijke evenwichtssamenstellingen kan ook plaats vinden in een gelijkzijdige driehoek waarin de atoombreuken van de in het gas voorkomende elementen worden aangegeven.

De hoekpunten stellen de componenten zuurstof, koolstof en waterstof voor (fig. 4).

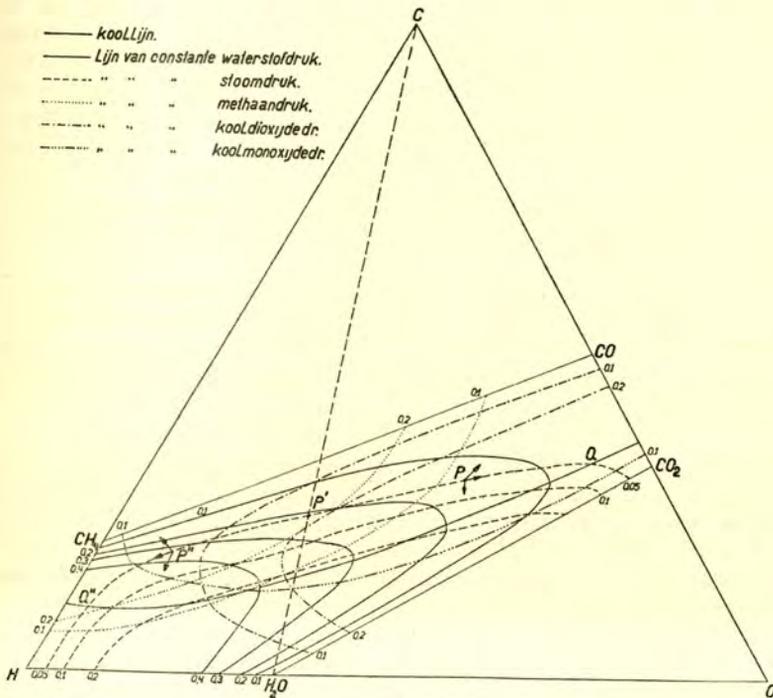


Fig. 4

De driehoek C-H-O voor $t = 600^{\circ} \text{C}$

(berekend uit de vergelijkingen van MEYER en SCHEFFER c.s. tabel 22 p. 92)

Duiden wij de partiële drukkenden van de vijf gassen aan door P_{H_2} , $P_{\text{H}_2\text{O}}$ enz., de atoombreuken van zuurstof, koolstof en water-

stof door x , y en $1 - x - y$ dan worden deze laatste gegeven door de vergelijkingen:

$$x = \frac{p_{CO} + 2 p_{CO_2} + p_{H_2O}}{n}$$

$$y = \frac{p_{CO} + p_{CO_2} + p_{CH_4}}{n}$$

$$1 - x - y = \frac{2 p_{H_2} + 2 p_{H_2O} + 4 p_{CH_4}}{n}$$

waarin:

$$n = 2 p_{H_2} + 3 p_{H_2O} + 5 p_{CH_4} + 2 p_{CO} + 3 p_{CO_2}$$

Wij nemen nu b.v. aan, dat p_{H_2O} gelijk is aan 0,2 en lezen uit fig. 3 de bijbehorende evenwichtsdrücken van kooldioxyde, koolmonoxyde en methaan af bij een bepaalde waterstofdruk. Na omrekening van de samenstelling in partiaaldrukken, tot die in atoombreuken, met behulp van de gegeven betrekkingen, is hiermede een punt van de lijn $p_{H_2O} = 0,2$ in de ternaire figuur bepaald.

Op deze wijze kunnen wij, wanneer fig. 3 voldoende gegevens bevat, verschillende lijnen van constante stoomdruk en ook lijnen van constante waterstof-, kooldioxyde- en methaandruk in de driehoek teekenen.

De samenstelling van de mengsels van de vijf gassen, die met elkaar in evenwicht zijn, liggen binnen de vijfhoek $H - CH_4 - CO - CO_2 - H_2O$.

Zooals duidelijk is loopen de lijnen van constante stoomdruk van een punt van de lijn $H_2O - H$ naar een punt van de lijn $H_2O - CO_2$. Evenzoo loopen de lijnen van constante methaandruk van een punt van de lijn $CH_4 - H$ naar een punt van de lijn $CH_4 - CO$ enz.

Men kan bewijzen dat de raakpunten van de lijnen van constante stoomdruk met de lijnen van constante methaandruk op de rechte verbindingslijn $H_2O - CH_4$ liggen. Analoge stellingen gelden voor de raakpunten van de lijnen van constante waterstof- en kooldioxydedruk enz.

Kiezen wij een zoodanig mengsel uit fig. 3 dat aan het methaan-evenwicht voldaan is, een mengsel dus waarvan de methaandruk wordt aangegeven door een punt dat op de koolparabool ligt, dan geeft dit, nadat wij de samenstelling hebben uitgedrukt in atoombreuken, in de ternaire figuur een punt van de zoogenaamde koollijn.

Boven de koollijn liggen de samenstellingen van homogene evenwichtsmengsels, die oververzadigd zijn aan kool, d.w.z. van mengsels, waaruit zich koolstof kan afzetten, terwijl onder de koollijn de samenstellingen van homogene evenwichtsmengsels liggen, die onverzadigd zijn aan kool.

Daar elk punt in de bovengenoemde vijfhoek één bepaalde evenwichtssamenstelling aangeeft, kan men, door na te gaan, welke lijn van constante stoomdruk, waterstofdruk enz. er door heen gaat, de samenstelling in partiaaldrukken aflezen.

Indien wij onafhankelijk willen zijn van fig. 3 bij de constructie van lijnen van constante druk in de ternaire figuur, kunnen wij vanzelfsprekend teruggaan tot de vergelijkingen (6), (7) en (8) wat betreft de lijnen van constante stoomdruk en van constante waterstofdruk.

Voor het teekenen van lijnen van constante methaandruk in dit geval moeten wij uit de vergelijkingen (1), (4) en (5) twee variabelen elimineeren waartoe methaan niet behoort, b.v. p_{CO_2} en p_{H_2O} , in welk geval wij verkrijgen:

$$p_{CO} = \frac{K_B \cdot K_m \cdot K_w \cdot p^3_{H_2} + p_{CH_4}}{2 K_B \cdot K_m \cdot p^2_{H_2}} \quad (9)$$

$$\left\{ -1 \pm \sqrt{1 + 4 K_B \cdot K_m \cdot p^2_{H_2} \cdot p_{CH_4} \cdot \frac{1 - p_{H_2} - p_{CH_4}}{(K_B \cdot K_m \cdot K_w \cdot p^3_{H_2} + p_{CH_4})^2}} \right\}$$

p_{CO_2} volgt dan uit:

$$p_{CO_2} = \frac{K_B \cdot K_m \cdot p^2_{CO} \cdot p^2_{H_2}}{p_{CH_4}}$$

en p_{H_2O} uit:

$$p_{H_2O} = \frac{K_w \cdot p_{CO_2} \cdot p_{H_2}}{p_{CO}}$$

Om de lijnen van constante koolmonoxyde- en kooldioxydedruk te teekenen, elimineeren wij uit de vergelijkingen (1), (4) en (5) b.v. de methaan- en de stoomdruk:

$$p_{H_2} = \frac{p_{CO_2}}{2K_B \cdot K_m \cdot p^2_{CO}} \left\{ 1 + \frac{K_w \cdot p_{CO_2}}{p_{CO}} \right\} \cdot \left\{ -1 \pm \sqrt{1 + \frac{4K_B \cdot K_m \cdot p^2_{CO}}{p_{CO_2}} \cdot \frac{1 - p_{CO_2} - p_{CO}}{\left(1 + \frac{K_w \cdot p_{CO_2}}{p_{CO}}\right)^2}} \right\}$$

$$p_{CH_4} = \frac{K_B \cdot K_m \cdot p^2_{CO} \cdot p^2_{H_2}}{p_{CO_2}}$$

$$p_{H_2O} = \frac{K_w \cdot p_{CO_2} \cdot p_{H_2}}{p_{CO}}$$

Ter constructie van de koollijn substitueeren wij in vergelijking (9) voor p_{CH_4} :

$$p_{CH_4} = K_m \cdot p^2_{H_2}$$

Na omwerking verkrijgen wij dan:

$$p_{CO} = -\frac{1}{2K_B} - \frac{K_w}{2} \cdot p_{H_2} \pm \sqrt{\left(\frac{1}{2K_B} + \frac{K_w}{2} \cdot p_{H_2}\right)^2 - \frac{K_m \cdot p_{H_2}^2 + p_{H_2} - 1}{K_B}}$$

p_{CO_2} en p_{CH_4} volgen uit de betrekkingen:

$$p_{CH_4} = K_m \cdot p_{H_2}^2.$$

$$p_{CO_2} = K_B \cdot p_{CO}^2.$$

Door middel van de driehoeksfiguur kan men b.v. gemakkelijk nagaan, wat er gebeurt bij koolafscheiding uit een homogeen evenwichtsmengsel, dat oververzadigd aan koolstof is (punt boven de koollijn), onder de aanname dat dit gasmengsel voortdurend een homogeen evenwichtsmengsel blijft.

Stelt het punt P, gelegen op de lijn van constante stoomdruk: $p_{H_2O} = 0,05$ at, (fig. 4) de samenstelling van een dergelijk gasmengsel voor, dan zal bij koolafscheiding de verandering van de samenstelling van het gasmengsel tengevolge hiervan, zoodanig moeten zijn, dat de waterdampspanning constant blijft (veronderstellend dat het evenwichtsmengsel zich in het door ons toegepaste toestel bevindt, waarin een constante waterdampspanning wordt gehandhaafd).

Tengevolge van de koolafscheiding alleen zou de gassamenstelling zich in de figuur in de richting C—P in de door de pijl aangegeven zin verplaatsen.

Door de koolafscheiding zou de stoomdruk echter moeten veranderen; wil deze constant blijven dan moet er stoom uit het gasmengsel verdwijnen, waardoor de gassamenstelling zich gaat verplaatsen in de richting H_2O —P.

Door de koolafscheiding en de vermindering van de hoeveelheid stoom samen gaat de gassamenstelling zich in de figuur van P uit langs de lijn van constante stoomdruk naar rechts bewegen.

Dit gaat zoo lang door, tot de koollijn bereikt is, in het punt Q in de figuur.

Bij de samenstelling Q zijn de vijf gassen en koolstof met elkaar in evenwicht, m.a.w. heeft zich het stabiele heterogene evenwicht ingesteld, zoodat de gassamenstelling verder onveranderd blijft.

Gaat men uit van een evenwichtsmengsel waarvan de samenstelling gegeven wordt door het snijpunt P' van de lijn van constante stoomdruk $p = 0,05$ at en de lijn C— H_2O , dan blijft, daar de lijnen C—P' en H_2O —P' nu in elkaars verlengde vallen, de gassamenstelling onveranderd bij koolafscheiding, onderwijl zich gelijktijdig voortdurend H_2O afscheidt. De vulling van het toestel verdwijnt tenslotte geheel.

Indien men uitgaat van een mengsel op de lijn van constante stoomdruk: $p_{H_2O} = 0,05$ at links van P' , aangegeven door P'' , dan wordt onder afscheiding van koolstof en van water het stabiele heterogene evenwicht op de koollijn bereikt, waarvan de samenstelling door Q'' wordt gegeven.

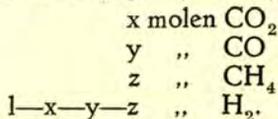
Mengsels met constant stoomgehalte.

Indien wij de vraag willen beantwoorden, aan welke voorwaarden een uitgangsgasmengsel moet voldoen, opdat tijdens het bereiken van de evenwichtstoestand de kans op koolafscheiding zoo klein mogelijk is, of anders gezegd, indien wij de stabiliteit ten opzichte van koolstof van een mengsel van de vijf gasen CO , CO_2 , H_2 , CH_4 en H_2O willen nagaan, moeten wij ook niet-evenwichtsmengsels grafisch voorstellen.

Het aantal componenten bedraagt dan 5, zoodat wij een vierdimensionale figuur zouden moeten gebruiken; daar echter bij onze proeven de stoomdruk constant werd gehouden, kunnen wij voor het aangeven van de gassamenstelling een tetraëder toepassen ¹⁾.

De totaal druk van de vijf gasen stellen wij gelijk aan 1 at. De hoekpunten van de tetraëder stellen achtereenvolgens voor: 1 mol CO_2 , 1 mol CO , 1 mol CH_4 en 1 mol H_2 . De constante stoomspanning, uitgedrukt in atmosferen noemen wij p_0 .

Een willekeurig punt in de tetraëder stelt de samenstelling van één grammolecule van het „droge” gasmengsel voor, dat bevat:



De vijf gasen en koolstof kunnen aanleiding geven tot 11 homogene- en heterogene evenwichten, voorgesteld door 11 vlakken in de tetraëder ²⁾.

De reactievergelijkingen zijn in tabel 7 zoodanig opgeschreven, dat het aantal moleculen, dat in het rechter lid voorkomt, gelijk is aan één, terwijl in het linker lid alleen koolstof of koolstof + stoom voorkomt bij de heterogene reacties en alleen stoom bij de homogene reacties.

De coördinaten x , y , z in de derde, vierde en vijfde kolom van tabel 7 geven de samenstelling aan van het gasmengsel, dat met het rechterlid der vergelijkingen correspondeert.

¹⁾ Voor een dergelijke voorstelling in een tetraëder, zie o.a. A. E. KORVEZEE, Diss. Delft 1930, p. 112.

²⁾ Vanzelfsprekend is het aantal theoretisch mogelijke evenwichten oneindig groot; wij willen echter de o.i. voor de hand liggende veronderstelling maken, dat alleen reacties optreden, waaraan het minimum aantal moleculen deelneemt, dat voor chemische omzetting noodig is, m.a.w. dat voor het instellen der evenwichten de meest eenvoudige weg wordt gevolgd.

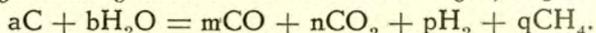
TABEL 7.

No.	Reactievergelijking	x	y	z	Vergelijking van het evenwichtsvlak ¹⁾
1	$1 \text{ C} = 2 \text{ CO} - \text{CO}_2$	-1	2	0	$(1-p_o) \cdot K_B = \frac{x}{y^2}$
2	$-1 \text{ C} = 2 \text{ H}_2 - \text{CH}_4$	0	0	-1	$(1-p_o) \cdot K_m = \frac{z}{(1-x-y-z)^2}$
3	$\frac{1}{3} \text{ C} + \frac{2}{3} \text{ H}_2\text{O} = \frac{2}{3} \text{ H}_2 + \frac{1}{3} \text{ CO}_2$	$\frac{1}{3}$	0	0	$\frac{p_o^2}{(1-p_o)^3} \cdot \frac{1}{K_3} = x(1-x-y-z)^2$
4	$\frac{1}{2} \text{ C} + \frac{1}{2} \text{ H}_2\text{O} = \frac{1}{2} \text{ H}_2 + \frac{1}{2} \text{ CO}$	0	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{p_o}{(1-p_o)^2} \cdot \frac{1}{K_4} = y(1-x-y-z)$
5	$\text{C} + \frac{2}{3} \text{ H}_2\text{O} = \frac{1}{3} \text{ CH}_4 + \frac{2}{3} \text{ CO}$	0	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{p_o^2}{(1-p_o)^3} \cdot \frac{1}{K_5} = z \cdot y^2$
6	$\text{C} + \text{H}_2\text{O} = \frac{1}{2} \text{ CH}_4 + \frac{1}{2} \text{ CO}_2$	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{p_o^2}{(1-p_o)^2} \cdot \frac{1}{K_6} = x \cdot z$
7	$\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \text{CO}_2 - \text{CO}$	1	-1	0	$\frac{1-p_o}{p_o} \cdot K_w = \frac{y}{x(1-x-y-z)}$
8	$\frac{1}{2} \text{ H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \frac{1}{4} \text{ CO}_2 - \frac{1}{4} \text{ CH}_4$	$\frac{1}{4}$	0	$-\frac{1}{4}$	$\frac{(1-p_o)^4}{p_o^2} \cdot K_8 = \frac{z}{x(1-x-y-z)^4}$
9	$\frac{1}{3} \text{ H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \frac{1}{3} \text{ CO} - \frac{1}{3} \text{ CH}_4$	0	$\frac{1}{3}$	$-\frac{1}{3}$	$\frac{(1-p_o)^3}{p_o} \cdot K_9 = \frac{z}{y(1-x-y-z)^3}$
10	$\sim \text{H}_2\text{O} = (\text{CH}_4 + 3\text{CO}_2 - 4\text{CO}) \sim$	\sim	\sim	\sim	$p_o^2 \cdot K_{10} = \frac{z \cdot x^3}{y^4}$
11	$o\text{H}_2\text{O} + o\text{C} = \text{CO} + \text{H}_2 - \frac{1}{2} \text{ CH}_4 - \frac{1}{2} \text{ CO}_2$	$-\frac{1}{2}$	1	$-\frac{1}{2}$	$(1-p_o)^2 \cdot K_{11} = \frac{x \cdot z}{y^2(1-x-y-z)^2}$

Bij elke der genoemde reacties behoort nu een reactiebaan, d.w.z. de weg, die een willekeurig gasmengsel in de tetraëder aflegt, wanneer ten gevolge van de bedoelde reactie de samenstelling van het gasmengsel verandert. Wij zullen nu bewijzen, dat zulk een reactiebaan een rechte lijn is, die gaat door het punt, waarvan de coördinaten achter de bedoelde reactievergelijking in de tabel vermeld zijn.

Stel, dat wij een mengsel van CO_2 , CO , CH_4 , H_2 en stoom hebben, waarin de waterdampspanning constant is. De totaal druk bedraagt 1 at en de temperatuur heeft een zekere constante waarde.

De algemeene gedaante van de reactievergelijking is:



Bedraagt het aantal molen CO_2 in één mol van het droge gas, vóórdat de reactie is ingetreden x , het aantal molen CO , y , het

¹⁾ Voor de definitie van de evenwichtsconstanten, zie tabel 22, p. 92.

aantal molen CH_4 , z , dus het aantal molen H_2 , $1-x-y-z$ en worden er $n\lambda$ molen CO_2 gevormd, dan is:

$$\begin{array}{l} \text{Het aantal molen CO} = y + m\lambda \\ \text{" " " CO}_2 = x + n\lambda \\ \text{" " " CH}_4 = z + q\lambda \\ \text{" " " H}_2 = \frac{1-x-y-z+p\lambda}{1+(m+n+p+q)\lambda} \end{array}$$

Noemen wij het aantal molen CO_2 , dat zich na afloop van de omzetting in één mol van het droge gasmengsel bevindt x' en het aantal molen CO' y' , dan is:

$$x' = \frac{x + n\lambda}{1 + (m + n + p + q)\lambda} \quad y' = \frac{y + m\lambda}{1 + (m + n + p + q)\lambda}$$

De verandering van x , Δx , wordt dan gegeven door:

$$\begin{aligned} \Delta x &= \frac{x + n\lambda}{1 + (m + n + p + q)\lambda} - x = \\ &= \frac{\lambda \{ n - (m + n + p + q)x \}}{1 + (m + n + p + q)\lambda} \end{aligned}$$

Eenzoo wordt de verandering van y , Δy gegeven door:

$$\Delta y = \frac{y + m\lambda}{1 + (m + n + p + q)\lambda} - y = \frac{\lambda \{ m - (m + n + p + q)y \}}{1 + (m + n + p + q)\lambda}$$

Hieruit volgt:

$$\frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{m - (m + n + p + q)y}{n - (m + n + p + q)x}$$

Kiezen wij λ oneindig klein, dan wordt dus:

$$\begin{aligned} \frac{dy}{dx} &= \frac{m - (m + n + p + q)y}{n - (m + n + p + q)x} \text{ of } \frac{dy}{m - (m + n + p + q)y} = \\ &= \frac{dx}{n - (m + n + p + q)x} \end{aligned}$$

Door integratie verkrijgt men de vergelijking:

$$y = Ix - \frac{In}{m + n + p + q} + \frac{m}{m + n + p + q}$$

waarin I een integratieconstante voorstelt.

Dit is dus de vergelijking van een rechte lijn; op overeenkomstige wijze kan men afleiden, dat ook y als functie van z en x als functie van z worden voorgesteld door rechte lijnen.

De projecties van alle reactiebanen van de reacties 1 t/m 11 (zie tabel 7) en dus ook de reactiebanen zelf, zijn rechte lijnen,

die, zooals gemakkelijk is in te zien, gaan door het punt met

$$\text{coördinaten: } x = \frac{n}{m+n+p+q}, \quad y = \frac{m}{m+n+p+q} \text{ en}$$

$$z = \frac{q}{m+n+p+q}.$$

Voor de watergasreactie 7 b.v. is $p = 1$, $n = 1$, $m = -1$ en $q = 0$, waaruit volgt $x = 1$, $y = -1$ en $z = 0$, welke coördinaten die van het „merkwaardige” punt voor deze reactie voorstellen (derde, vierde en vijfde kolom van tabel 7).

De merkwaardige punten, de centra van de reactielijnen dus, zijn grafisch voorgesteld in fig. 5¹⁾, zij geven de gasmengsels aan, waarvan de samenstelling is weergegeven door het tweede lid van de reactievergelijkingen in tabel 7 en dus ook door het eerste lid van deze vergelijkingen. De eerste twee punten stellen dus gasmengsels voor waarvan de samenstelling wordt aangegeven door $+1 \text{ C}$ resp. -1 C , dus door het element koolstof. De gasmengsels met de samenstelling koolstof kunnen worden gevonden door de overweging, dat een gasmengsel met de samenstelling x, y, z , hoeveelheden koolstof, waterstof en zuurstof (in gramatomen) bevat resp. gelijk aan $x + y + z$, $2 - 2x - 2y + 2z$ en $2x + y$. De gasmengsels met de brutosamenstelling koolstof liggen dus op een lijn, waarvan de vergelijkingen zijn $1 - x - y + z = 0$ en $2x + y = 0$. Deze lijn willen wij de C-as noemen. Zij gaat door de eerste twee merkwaardige punten en is in fig. 5 aangegeven.

Op gelijke wijze kunnen wij de H-as weergeven door de vergelijkingen $x + y + z = 0$ en $2x + y = 0$, de O-as door de vergelijkingen $x + y + z = 0$ en $1 - x - y + z = 0$; evenzoo kunnen wij bijvoorbeeld de water-as aangeven door de vergelijkingen $x + y + z = 0$ en $3x + 2y - z - 1 = 0$. Deze assen gaan alle door het punt 11: $\text{oH}_2\text{O} + \text{oC}$.

De merkwaardige punten van alle reacties liggen in één plat vlak (vergelijking $3x + 2y - z = 1$), waarin de C-as en de H_2O -as liggen, terwijl de merkwaardige punten van de homogene reacties alle op de H_2O -as liggen. De C-, H- en O-assen geven dus gasmengsels aan, waarvan de samenstellingen worden aangegeven door wisselende hoeveelheden C, H, resp. O-atomen. Kiezen wij op deze assen de punten, waarin de samenstellingen

¹⁾ In deze figuur werd gebruik gemaakt van een rechthoekig coördinatenstelsel X, Y, Z; in plaats van de tetraëder verkrijgen wij nu een pyramide, begrensd door drie gelijkbeenig rechthoekige driehoeken en één gelijkzijdige driehoek. Het voordeel hiervan is, dat de schematische voorstelling hiervan o.i. overzichtelijker is dan bij gebruik van een scheefhoekig assenstelsel, waarvan de assen met drie ribben van de tetraëder samenvallen.

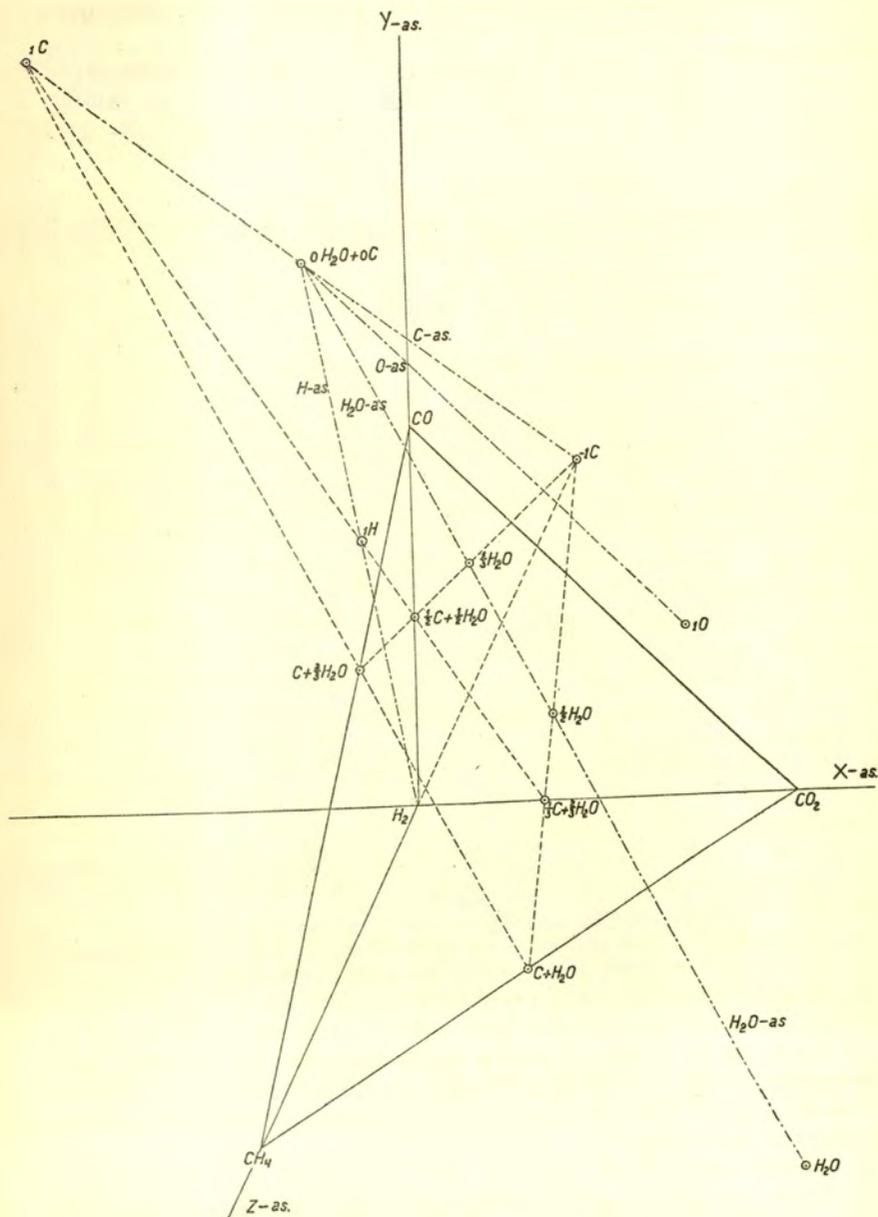


Fig. 5

Grafische voorstelling van de merkwaardige punten (tabel 7 p. 40)

zijn 1C, 1H en 1O, dan vinden wij drie punten, die de hoekpunten zijn van de bekende ternaire driehoek C—H—O.

Wij zien hier dus het verband tusschen de voorstellingen in de tetraëder en die in de ternaire driehoek. De laatste kan worden opgevat als een projectie van de tetraëder op het vlak, dat gaat

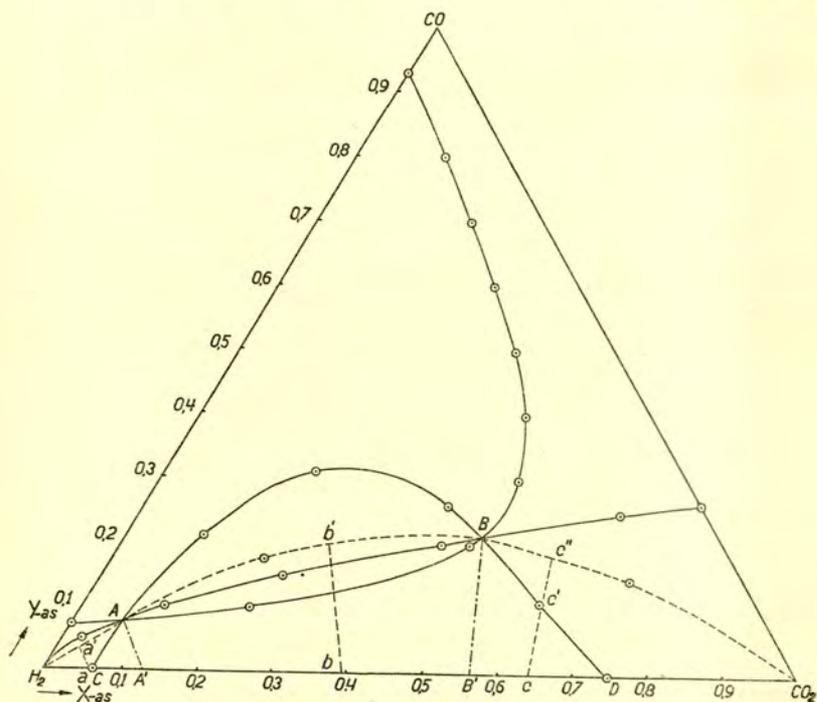


Fig. 6

Het zijvlak $\text{CO}_2\text{—CO—H}_2$, $t = 600^\circ \text{C}$; $p_0 = 0,200 \text{ at}$
 (De lijnen A'A en B'B snijden elkaar na verlenging in het merkwaardige punt van reactie 7, met coördinaten $x = 1$, $y = -1$).

door 1C, 1H en 1O. Deze projectie ontstaat door centraal projecteren door het punt 11, het snijpunt van de C-as, de H-as en de O-as in fig. 5. Verbindt men dan een punt van de tetraëder met deze oorsprong van het C—H—O assenstelsel, dan vindt men op het vlak $\text{C} + \text{H} + \text{O} = 1$ het corresponderende punt in de driehoeksvoorstelling.

Beschouwen wij nu eerst het geval, dat geen methaanvorming optreedt (waartoe wij ons dus een geschikte katalysator denken). Het reactieverloop kan dan worden aangegeven in het zijvlak $\text{CO}_2\text{—CO—H}_2$, (zie fig. 6, waarin de drie optredende heterogene en het eenige homogene evenwicht zijn aangegeven).

Over het verloop van de evenwichtslijnen in fig. 6 willen wij een enkele opmerking maken.

Indien wij vergelijking 1 (waarin hier dus $z = 0$) schrijven in de vorm:

$$\frac{y}{x} = \frac{1}{y} \cdot \frac{1}{(1 - p_0)K_B},$$

dan volgt hieruit, dat $\frac{y}{x}$ naar ∞ gaat, wanneer y naar nul nadert.

De BOUDOUARD-lijn raakt dus in het punt $x = 0$, $y = 0$ aan de H_2 - CO ribbe. Uit vergelijking 7 geschreven in de vorm:

$$\frac{y}{x} = (1 - x - y) \frac{1 - p_0}{p_0} \cdot K_W,$$

volgt, dat $\frac{y}{x}$ een eindige waarde heeft, voor $x = 0$ en $y = 0$.

Schrijven wij vergelijking 7 in de vorm:

$$\frac{y}{1 - x} = \frac{xK_W \frac{1 - p_0}{p_0}}{1 + xK_W \frac{1 - p_0}{p_0}}.$$

dan blijkt, dat $\frac{1-x}{y}$ voor $x = 1$ en $y = 0$ een eindige waarde bezit.

De watergaslijn raakt dus in het waterstof- en het CO_2 -hoekpunt niet aan de ribben.

In de driehoek zijn gebieden aan te wijzen, die uitsluitend met betrekking tot één van de drie heterogene evenwichten metastabiel t.o.v. koolstof zijn. Deze gebieden grenzen aan gebieden, die met betrekking tot twee heterogene evenwichten metastabiel t.o.v. koolstof zijn en er is tenslotte één gebied, dat metastabiel is t.o.v. alle drie de heterogene evenwichten. Zoals uit fig. 6 blijkt, loopt een gedeelte van de homogene evenwichtslijn door dit drievoudig t.o.v. koolstof metastabiele gebied. Eenvoudigheidshalve zullen wij nu de hypothese invoeren, dat de koolstof als entstof werkt voor alle heterogene reacties, m.a.w. ligt de samenstelling van een gasmengsel in het aan koolstof drievoudig oververzadigde gebied en heeft koolafschieding plaats, dan zullen alle drie heterogene evenwichten zich gaan instellen.

Zodoende kunnen wij, wanneer wij de eindresultaten d.w.z. de te bereiken evenwichten willen overzien, de onderscheiding tusschen de gebieden, die t.o.v. 1, 2 of 3 evenwichten oververzadigd aan koolstof zijn, laten vervallen.

Uitgaande van een CO_2 — H_2 mengsel, waarvan de samenstelling in de figuur door het punt a wordt aangegeven, kan alleen de homogene watergasreactie 7 optreden en wordt het evenwicht a' bereikt. (De reactielijn gaat door het merkwaardige punt van reactie 7, waarvan de coördinaten zijn: $x = 1$ en $y = -1$).

Uitgaande van b, kan koolafscheiding optreden volgens reactie 3 (waarvan het merkwaardige punt tot coördinaten heeft: $x = 1/3$, $y = 0$), tevens zal het gasmengsel volgens reactie 7 gaan reageren, waarbij B bereikt wordt, langs een of andere kromme lijn, waarvan de gedaante bepaald wordt door de snelheden van beide reacties. Ook is het mogelijk, dat aanvankelijk geen koolafscheiding optreedt en eerst b' bereikt wordt. Daar b' in het drievoudig aan kool oververzadigde gebied ligt, zal, indien nu koolafscheiding plaats vindt, deze geschieden volgens de reacties 1, 3 en 4 (het merkwaardige punt van reactie 1 heeft tot coördinaten: $x = -1$, $y = 2$, dat van reactie 4: $x = 0$, $y = 1/2$). waarbij eveneens B wordt bereikt.

Wanneer men tenslotte uitgaat van een punt c, kan men c'' bereiken via c' c'', zonder dat koolafscheiding optreedt, of men bereikt een punt van c' c'' via een zekere kromme reactiebaan, waarbij intermediair koolafscheiding optreedt volgens reactie 3, en daarna c'' langs de rechte c'c''.

De conclusie is, dat CO_2 — H_2 mengsels, waarvan de samenstelling wordt aangegeven door punten gelegen op de lijnstukken H_2 —C en D— CO_2 gedurende de tijd, dat zij reageren, steeds onverzadigd zijn aan koolstof; die, welke worden aangegeven door punten op de lijnstukken C—A' en B'—D, zijn intermediair oververzadigd aan kool of geven intermediair koolafscheiding; die, welke worden aangegeven door punten op de lijn B—B', zijn steeds oververzadigd aan kool en geven een evenwichtsgasmengsel A of B naast koolstof. A, wanneer het mengsel links, B wanneer het rechts van het merkwaardige punt 3 ligt.

De overige zijvlakken bieden dezelfde aanblik, zoodat wij deze verder buiten beschouwing kunnen laten.

De heterogene evenwichtsvlakken 1, 2 en 3 in de tetraëder zijn voorgesteld in fig. 7. De heterogene vlakken 4 t/m 6 hebben een soortgelijke gedaante als vlak 3. Deze heterogene vlakken zijn regelvlakken (de snijlijnen van de evenwichtsvlakken met platte vlakken, gebracht door een passende ribbe van de tetraëder, zijn recht).

De coördinaten van een punt van de H_2 — CH_4 ribbe ($x = 0$, $y = 0$, $z = z_0$) voldoen aan vergelijking 7. Het homogene evenwichtsvlak 7 gaat dus door de H_2 — CH_4 ribbe. Evenzoo kan men afleiden, dat dit vlak door de CO_2 — CH_4 ribbe moet gaan.

De vlakken 8, 9 en 10 hebben een overeenkomstige gedaante. Vlak 11 heeft een principiële andere gedaante dan de overige

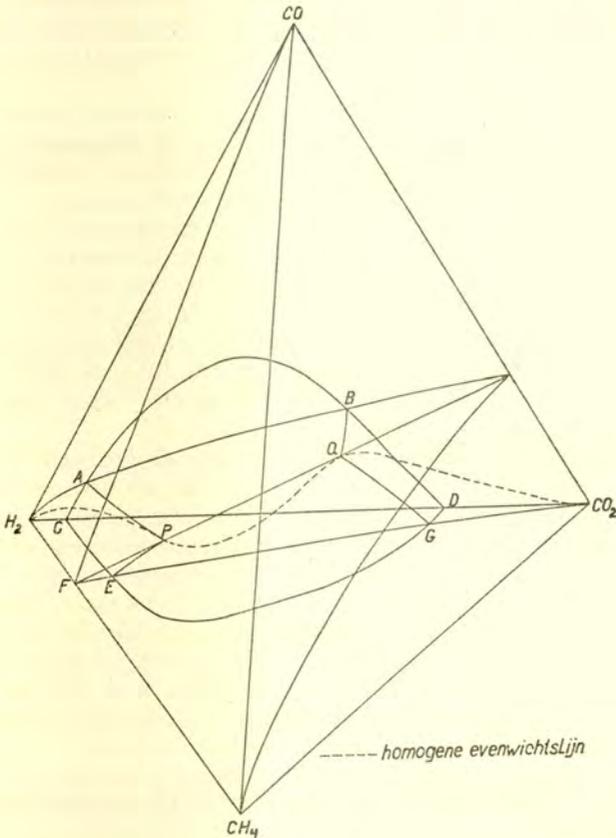


Fig. 7

De heterogene evenwichtsvlakken 1, 2 en 3

homogene vlakken, hetgeen direct is in te zien, daar alleen in dit evenwicht geen stoom optreedt. Dit vlak gaat door 4 van de 6 ribben van de tetraëder, terwijl de overige twee ribben elkaar kruisen, waaruit volgt, dat het een zadeloppervlak is.

De vlakken 1, 2 en 3 in figuur 7 begrenzen de eenige twee koolvrije gebieden in de tetraëder (de ruimten $H_2-C-A-P-E-F$ en $CO_2-D-B-Q-G$).

De stabiele homogene evenwichten tusschen de vijf gassen, liggen op de snijlijn van de homogene evenwichtsvlakken. Op deze lijn liggen twee punten (P en Q in fig. 7), welke de eenige

gassen voorstellen, welke in stabiel evenwicht naast koolstof voorkomen. Deze twee punten zijn de snijpunten van de homogene evenwichtslijn met de heterogene evenwichtsvlakken. Het gedeelte van de homogene evenwichtslijn tusschen de twee genoemde punten geeft gassen aan, die oververzadigd zijn t.o.v. koolstof.

Terwijl in het hierboven besproken geval snijding optreedt van de homogene evenwichtslijn met de heterogene evenwichtsvlakken, treedt in het algemeen bij hoogere stoomdruk en hoogere temperatuur het geval op, dat de homogene evenwichtslijn geen enkel punt gemeen heeft met de heterogene evenwichtsvlakken. (In de driehoek C—H—O kan de stoomlijn 0 of 2 punten met de koollijn gemeen hebben.). In dit geval komt er dus in de tetraëder geen enkel evenwichtsgas voor, dat naast kool kan bestaan. Wij laten dit geval buiten beschouwing, omdat ons doel is te onderzoeken, welke mengsels, zelfs bij het bestaan van stabiele evenwichten met koolstof, geen koolafscheiding, zelfs niet intermediair, kunnen geven.

Teneinde na te gaan, welke reactiebaan een gasmengsel van CO_2 en H_2 in de tetraëder aflegd tengevolge van de homogene reacties 7 t/m 11, leggen wij een vlak door de water-as en het gekozen uitgangsmengsel van CO_2 en H_2 . In dit vlak liggen immers alle merkwaardige punten van deze homogene reacties en alle reactielijnen, die, zooals wij boven afleidden, door de merkwaardige punten van deze reacties gaan, liggen dus in dit vlak. Welke homogene chemische reactie er dus ook in het mengsel optreedt, het gasmengsel blijft dan steeds in het gekozen vlak liggen en de baan wordt aangegeven door de rechte lijn door het gasmengsel en het bij de reactie behorende merkwaardige punt.

Stellen wij het uitgangsmengsel voor door $x = x_0$, $y = 0$, $z = 0$, dan wordt het vlak door dit punt en de H_2O —as gegeven door de vergelijkingen:

$$x + By + Cz + D = 0 \quad (1)$$

$$x + y + z = 0 \quad (2)$$

$$3x + 2y - z - 1 = 0 \quad (3)$$

$$x_0 = -D \quad (4)$$

Vergelijking (1) is de algemeene vergelijking van een plat vlak, waarin de coëfficiënt van x gelijk aan 1 is gesteld.

De vergelijkingen (2) en (3) zijn de vergelijkingen van de H_2O —as (zie pag. 43). Daar deze vier vergelijkingen met drie onbekenden afhankelijk van elkaar moeten zijn, kunnen wij B, C en D bepalen. Vermenigvuldigen wij daartoe beide leden van de tweede vergelijking met een factor p en beide leden van de derde verge-

lijking met een factor q , dan vindt men door optellen, dat deze afhankelijkheid eischt:

$$\left. \begin{array}{l} p + 3q = 1 \\ p + 2q = B \\ p - q = C \\ -q = D = -x_0 \end{array} \right\} \text{ of } \left\{ \begin{array}{l} B = 1 - x_0 \\ C = 1 - 4x_0 \\ D = -x_0 \end{array} \right.$$

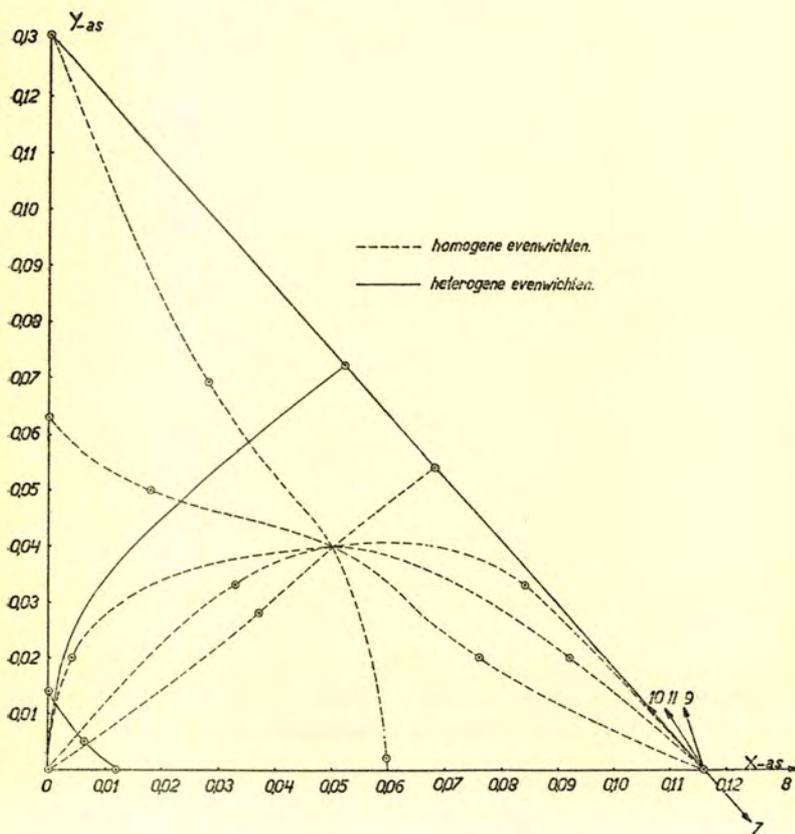


Fig. 8

Projectie van een doorsnede bij $x = 0,116$; $t = 600^\circ \text{ C}$; $p_0 = 0,250 \text{ at}$.
(berekend uit de definitieve vergelijkingen tabel 22 p. 92;
de pijlen wijzen naar de projecties van de merkwaardige punten toe).

De vergelijking van het vlak door de H_2O -as en een punt $(x_0, 0, 0)$ wordt dus:

$$x + (1 - x_0)y + (1 - 4x_0)z - x_0 = 0.$$

Wij hebben twee van deze doorsneden geconstrueerd, n.l. door voor x_0 de twee snijpunten van de X—as met het heterogene evenwichtsvlak 3 te kiezen. Deze twee snijpunten stellen dus de gasmengsels van CO_2 en H_2 voor, die juist aan koolstof (volgens

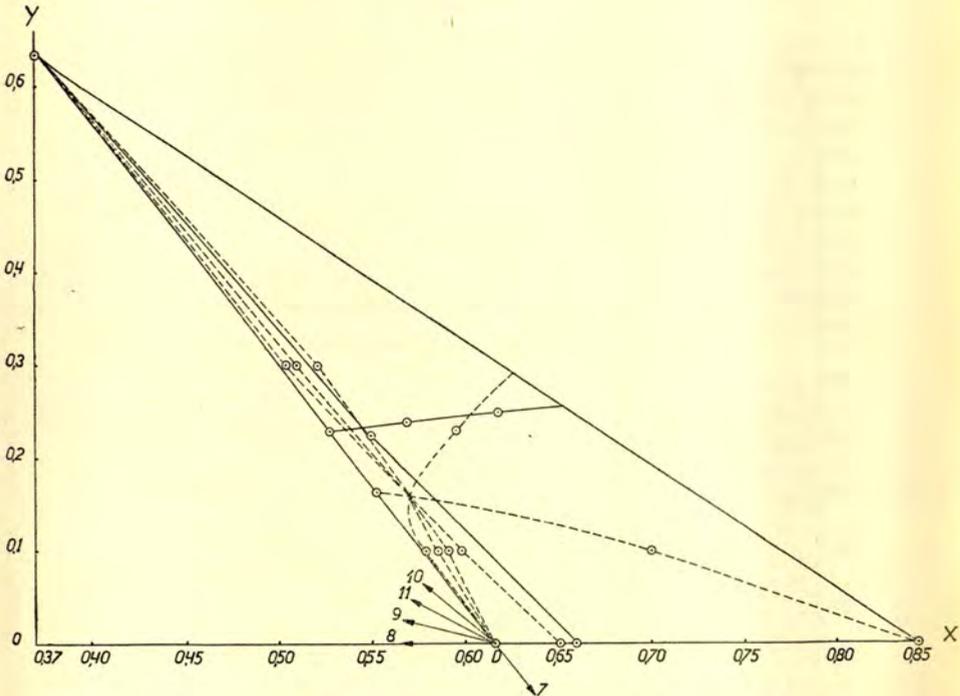


Fig. 9

Projectie van een doorsnede bij $x = 0,616$ $t = 600^\circ \text{C}$; $p_0 = 0,250$ at
(berekend uit de definitieve vergelijkingen tabel 22 pag. 92).

verg. 3) verzadigd zijn. Buiten deze twee punten liggen dus de in het begin aan koolstof onverzadigde mengsels van CO_2 en H_2O , terwijl tusschen de twee gekozen gassen diegene liggen, die reeds in het begin aan koolstof oververzadigd zijn.

Voor de temperatuur hebben wij 600°C gekozen en voor de stoomspanning (p_0) $0,250$ at. ¹⁾

De projecties van deze doorsneden op het X—Y vlak zijn voorgesteld in de figuren 8 en 9, waarin de punten C en D respectie-

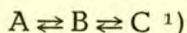
¹⁾ Deze condities interesseerden ons n.l. in het bijzonder in verband met de proeven, beschreven in Hoofdstuk III.

velijk de uitgangsgasmengsels van CO_2 en H_2 voorstellen. De homogene evenwichtslijnen in elk van de figuren snijden elkaar in één punt. Van de heterogene evenwichtsvlakken worden slechts het BOUDOUARD-vlak 1 en het methaanvlak 2 door de doorsnijdingsvlakken gesneden. Punten in fig. 8, gelegen onder de BOUDOUARD-lijn en rechts van de methaanlijn, stellen gasmengsels voor, die onverzadigd aan koolstof zijn; de overige punten stellen gasmengsels voor, die oververzadigd aan koolstof zijn. In fig. 9 liggen de gasmengsels, die onverzadigd aan koolstof zijn, onder de BOUDOUARD-lijn, links van de methaanlijn.

De projectie van de H_2O -as met de merkwaardige punten kon in deze figuren niet worden aangegeven, daar ze anders te groot zouden worden. Wij hebben echter wel de richting van de reactielijnen in het punt van uitgang aangegeven.

Zoolang het CO_2 - H_2 mengsel homogeen reageert, blijft de samenstelling zich in het doorsnijdingsvlak bewegen. Zooals duidelijk is, kunnen in het begin alleen de reacties 7 en 8 optreden. Komt de samenstelling van het reageerende gasmengsel binnen de driehoek, dan kunnen ook de andere reacties optreden. De reactiebaan van het gasmengsel is een kromme, waarvan het beginpunt C resp. D is en het eindpunt het snijpunt van de homogene evenwichtslijnen. Indien voor een willekeurig punt van de doorsnede de grootte van de vectoren, welke ontstaan door het trekken van rechte lijnen door het betreffende punt en de merkwaardige punten van de homogene reacties, bekend was, dan zou men hieruit langs mathematische weg de gedaante van de reactiebaan kunnen bepalen. De grootte van deze vectoren wordt bepaald door de snelheden van de verschillende reacties. Aangezien de snelheden van deze ingewikkelde reacties onbekend zijn, is een berekening van de reactiebaan niet mogelijk. Toch kan over het verloop van de reactiebaan wel iets worden gezegd.

In analogie n.l. met de eenvoudige simultane reacties van het type:



is het wel aannemelijk, dat voor het geval de snelheden van enkele reacties groter zijn dan van een andere, de reactiebaan in een boog over de evenwichtslijn, die met deze reactie correspondeert, kan heenloopen om tenslotte te eindigen in het punt, dat de samenstelling van het stabiele homogene evenwichtsmengsel (snijpunt der homogene evenwichtslijnen) voorstelt.

De reactiebaan kan dus ook in een boog over één van de heterogene evenwichtslijnen heenloopen, om daarna weer terug

1) F. E. C. SCHEFFER en A. E. KORVEZEE. Rec. trav. chim. 47, 235 (1928).
Zie ook; A. E. KORVEZEE, Rec. trav. chim. 59, 913 (1940).

te keeren. Hierbij komt de gassamenstelling tijdelijk in een aan kool onverzadigd gebied. Heeft men een specifieke katalysator voor de watergasreactie, zooals nikkel, dan zal de gassamenstelling zich snel naar de evenwichtslijn van deze reactie bewegen. Hierna treedt, langzamer, de methaanvorming naar voren en beweegt de samenstelling zich, steeds de evenwichtslijn volgende, naar het stabiele homogene evenwicht. De reactiebaan kan dus in dat geval zeker niet in het heterogene gebied komen.

Zijn de snelheden van alle homogene reacties van dezelfde grootteorde, hetgeen bij $\text{Ni} + \text{CeO}_2 + \text{ThO}_2$ als katalysator wel ongeveer het geval zal zijn en verlopen de heterogene reacties veel trager, hetgeen bij Ni en $\text{Ni} + \text{CeO}_2 + \text{ThO}_2$ waarschijnlijk het geval is, dan zal een kleine overschrijding van een heterogene evenwichtslijn niet hinderen en koolafzetting wel achterwege blijven.

De slotconclusie van de bestudeering van het verloop van de evenwichtslijnen in de twee grensdoorsnijdingsvlakken is deze, dat de kans op intermediaire koolafzetting, wanneer men uitgaat van een $\text{CO}_2\text{—H}_2$ mengsel, waarvan de samenstelling gelegen is op één van de twee „koolvrije lijnstukken” op de $\text{CO}_2\text{—H}_2$ ribbe, uitermate gering is.

HOOFDSTUK III.

METING VAN DE GASEVENWICHTEN TUSSCHEN KOOLDIOXYDE, KOOLMONOXYDE, METHAAN, WATERSTOF EN STOOM.

Het toestel.

Voor onze metingen gebruikten wij, behoudens enkele verbeteringen, het door MEYER en SCHEFFER beschreven toestel.¹⁾

In beginsel komt de inrichting van dit toestel op het volgende neer:

Het gas wordt door middel van een pomp in het toestel rondgepompt. Hierbij strijkt het door een aantal met water gevulde waschflesschen, welke in een thermostaat zijn geplaatst. Het met waterdamp verzadigde gasmengsel komt in de reactiebuis, welke de katalysator bevat en welke door middel van een elektrische oven verhit wordt.

Vervolgens wordt het grootste gedeelte van de waterdamp uit het gas verwijderd door condensatie in een met ijs gekoeld vat, de laatste sporen waterdamp worden verwijderd met geconcentreerd zwavelzuur en fosforpentoxyde. Hierna komt het gas weer in de waschflesschen en begint zijn kringloop opnieuw.

De reactiebuis, welke uit kwarts vervaardigd was, had de in fig. 10 aangegeven gedaante.

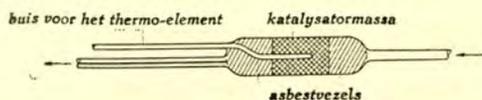


Fig. 10

Reactiebuis

De temperatuur in de reactiebuis bleef op $\pm 1^\circ \text{C}$ constant.

Door verschuiving van het thermokoppel in de koppelbuis konden wij iets van het temperatuurverloop in de katalysator te weten komen.

Naar schatting bedroeg het temperatuurverschil tussen twee verschillende plaatsen in de katalysatormassa hoogstens 1°C .

De katalysator.

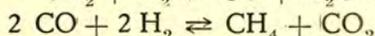
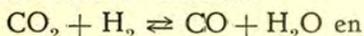
Om de evenwichtsinstelling zooveel mogelijk te bespoedigen, werd gezocht naar een katalysator met grootere activiteit dan de gewone nikkelkatalysator.

¹⁾ Rec. trav. chim. 54, 294 (1935).

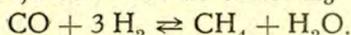
TER MEULEN¹⁾ beveelt voor zijn hydroeringsanalyses een nikkelkatalysator aan, geactiveerd met thoriumoxyde. Voor de doseering ging hij af op een aanwijzing van PETERSEN²⁾, volgens welke de meest gunstige verhouding van de hoeveelheid nikkel tot de hoeveelheid thoriumoxyd 10:1 is, waarbij de reductiesnelheid van koolmonoxyde 17 maal, die van CO₂ 13 maal versneld wordt.

TER MEULEN wijst er echter op, dat WALKER, RUSSEL en FULTON³⁾ ook goede resultaten kregen bij toevoeging van 2 % thoriumoxyde aan het nikkel.

Volgens CHAKRAVARTY⁴⁾ geeft een nikkelkatalysator met thoriumoxyde en ceriumoxyde als versnellers een gelijkmatig en werkzaam oppervlak voor de reacties:



en zeer waarschijnlijk ook voor de omzetting

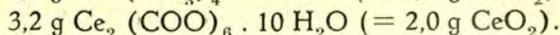
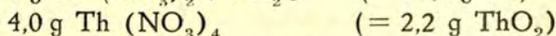
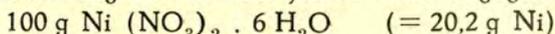


Welke doseering de auteur toepast, wordt zeer onduidelijk aangegeven. Vermoedelijk voegt hij een mengsel van 99 % thoriumoxyde en 1 % ceriumoxyde aan het nikkel toe.

Welke de verhouding is van de hoeveelheid van dit mengsel tot de hoeveelheid nikkel geeft hij niet op. Uit de opgaven van de verschillende auteurs, hierboven aangegeven, hebben wij geconcludeerd, dat nikkel door toevoeging van thoriumoxyde en ceriumoxyde geactiveerd wordt, de meest gunstige doseering van beide oxyden was, voor zoover ons bekend, niet in de literatuur te vinden.

Wij hebben toen als katalysator gekozen: nikkel + thoriumoxyde + ceriumoxyde, in de verhouding = 10 : 1 : 1, gemengd met het halve gewicht aan zuivere asbestvezels.

Bij de bereiding van de katalysator werd uitgegaan van:



Deze stoffen, welke sulfaatvrij waren, werden eenige malen met geconcentreerd salpeterzuur (s.g. = 1, 4) afgerookt, waarbij een mengsel overblijft van nikkelnitraat, thoriumnitraat, basisch cerinitraat en oxaalzuur, hetwelk door HNO₃ niet ontleed wordt. Aan dit mengsel werd 12 g asbest toegevoegd, waarna weer

¹⁾ Rec. trav chim. 53, 118 (1934).

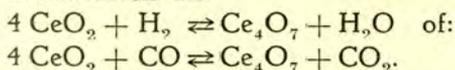
²⁾ Z. anal. Chem. 92, 108 (1933)

³⁾ Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 5, 384 (1933).

⁴⁾ Z. anorg. allgem. Chem. 237, 381 (1938).

eenige keeren werd drooggedampt met salpeterzuur. De ontstane massa werd fijngemalen en gegloeid in een porceleinen kroes bij een temperatuur van $\pm 500^\circ \text{C}$, tot geen nitreuze dampen meer ontweken. Hierbij gaan de nitraten over in de oxyden, terwijl het oxaalzuur ontleedt in CO_2 , CO en H_2O . De katalysator, die op deze wijze werd verkregen, was zeer stevig op de vezel gehecht en zag er homogeen uit. De gebruikte stoffen waren zuivere chemicaliën uit den handel. Het aldus geprepareerde asbest werd gedurende 24 uur verhit in een waterstofstroom, bij een temperatuur van $\pm 600^\circ \text{C}$ teneinde het nikkeloxyde in nikkel om te zetten. Voor invloed van de katalysator op de ligging van de beschouwde gasevenwichten behoeft niet gevreesd te worden. Onder de omstandigheden van de proeven kan n.l. het nikkelmetaal door stoom of kooldioxyde niet worden geoxydeerd tot nikkeloxyde, wat de oxydatie van nikkel door kooldioxyde betreft werd dit aangetoond door MEYER en SCHEFFER ¹⁾. Thoriumoxyde kon bij de temperaturen waarbij gewerkt werd, niet gereduceerd worden. Wanneer ceriumdioxyde tot rood gloeihitte wordt verhit in een stroom droge waterstof, wordt het gereduceerd tot een lager oxyde, waarvan de formule $\pm \text{Ce}_4\text{O}_7$ is. ²⁾

Dit zou dus mogelijk aanleiding kunnen geven tot het optreden van storende evenwichten als:



Echter was het gewicht aan CeO_2 in de hoeveelheid katalysator, waarmee de reactiebuis werd gevuld zoo gering, dat deze evenwichten geen enkele invloed konden hebben.

Conditieën waaronder de metingen werden uitgevoerd.

Alvorens een aanvang werd gemaakt met de meting van de homogene evenwichten tusschen de vijf gassen, hebben wij wat de temperatuur, de waterdampdruk en de samenstelling van het uitgangsgasmengsel betreft, onze keuze bepaald.

In het algemeen is al direct te zeggen, dat zoo mogelijk aan drie voorwaarden moest zijn voldaan, n.l.:

1. Het evenwichtsmengsel dat na rondpompen van het uitgangsgasmengsel in het toestel zou ontstaan, moest de gassen in analyseerbare hoeveelheden bevatten.

2. Dit evenwichtsmengsel moest onverzadigd zijn aan koolstof, omdat wij wilden vermijden, dat de aanwezigheid van koolstof door reacties van deze stof met het gas, de instelling van de

¹⁾ Rec. trav. chim. **46**, 754 (1927).

²⁾ Zie b.v.: MELLOR. A comprehensive treatise of inorganic and theoretical chemistry 1924, V, p. 625.

homogene evenwichten zou kunnen storen. Wij hebben slechts 3 van de 25 metingen verricht bij aanwezigheid van koolstof toen wij wilden nagaan of de vergelijking van MEYER en SCHEFFER voor het BOUDOUARD-evenwicht en die van SCHEFFER, DOKKUM en AL voor het methaanevenwicht voldeden. Op deze kwestie komen wij later terug (p. 72).

3. Het uitgangsmengsel moest bij voorkeur zoodanig zijn, dat het tijdens het bereiken van de evenwichtstoestand onverzadigd aan koolstof bleef, zoodat ook de kans op tijdelijke koolafzetting, waardoor moeilijkheden konden ontstaan, indien deze koolstof niet snel weer in oplossing ging, uitgesloten was.

Aan laatstgenoemde voorwaarde is bij onze metingen niet steeds voldaan, de evenwichten stelden zich echter met bevredigende snelheid in, terwijl na onderzoek geen koolstof op de katalysator aanwezig bleek te zijn (geheel in het midden gelaten dus, of zich ook werkelijk intermediair koolstof had afgescheiden).

Om de onder 1 en 2 genoemde voorwaarden te onderzoeken hebben wij, bij verschillende temperaturen, evenwichtssamenstel-

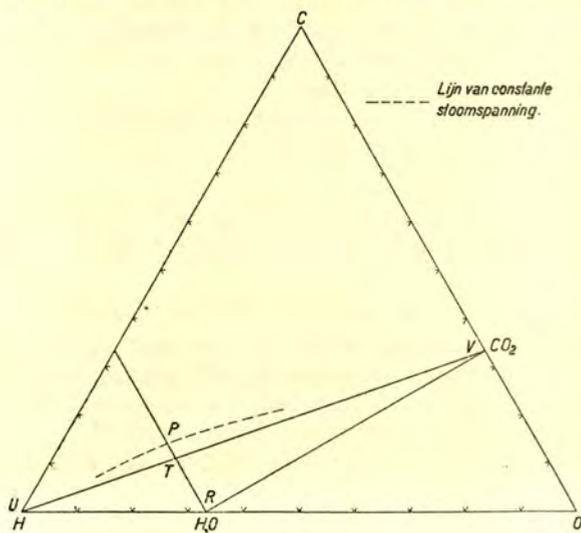


Fig. 11

Bepaling van een uitgangsmengsel bij een gegeven evenwichtsmengsel

lingen berekend met behulp van de vergelijkingen van MEYER en SCHEFFER c.s. voor het watergas- het methaan- en het BOUDOUARD-evenwicht, waarbij wij genoodzaakt waren te veronderstellen, dat de eliminatie van de koolstof uit de beide laatste evenwichten mocht geschieden.

Bij de keuze van de evenwichtsmengsels hebben wij uitsluitend gebruik gemaakt van de voorstellingswijze genoemd onder 1 op p. 34.

Uit eenige voorafgaande berekeningen was gebleken, dat alleen bij temperaturen, gelegen tusschen 600 en 700° C, evenwichtsmengsels waren te vinden, die behoorlijk realiseerbaar, analyseerbaar en tevens onverzadigd aan koolstof waren. Temperaturen lager dan 600° C (b.v. 500° C) kwamen niet in aanmerking, omdat de mengsels, die bij deze temperaturen analyseerbaar en onverzadigd aan koolstof zijn, een te hooge stoomspanning hebben, waardoor de temperatuur in de thermostaat zoo hoog had moeten zijn, dat dit practisch niet uitvoerbaar was.

Temperaturen boven 700° C (b.v. 800° C) zijn ook niet te gebruiken, omdat de methaandruk hier te klein is.

Hierop besloten wij een serie metingen uit te voeren bij ± 600 , ± 650 en $\pm 700^\circ$ C.

Als uitgangsgasmengsel hebben wij in de meeste gevallen een kooldioxyde-waterstofmengsel gebruikt.

De samenstelling, die dit mengsel moest hebben om het gewenschte evenwichtsmengsel te leveren, hebben wij als volgt berekend (fig. 11):

Indien P de samenstelling van het gewenschte evenwichtsmengsel (in atoombreuken) aangeeft, stelt T de samenstelling van het uitgangsmengsel (eveneens in atoombreuken) voor om de volgende redenen:

1. De samenstelling van het uitgangsmengsel moet noodzakelijk op de lijn PR liggen, voor zoover geen koolafscheiding optreedt, omdat dit mengsel door opname of afscheiding van water de samenstelling van het evenwichtsmengsel moet krijgen.
2. Aangezien het punt P een zeer bepaalde stoomdruk heeft, wanneer het mengsel in evenwicht is, moet de constante waterdampspanning in het toestel gelijk genomen worden aan deze stoomwaarde.

Laat men dus het uitgangsgasmengsel circuleeren met de waterdampdruk van P, dan stelt zich automatisch het evenwicht van P in.

De samenstelling van het mengsel T in atmosferen kan direct uit de figuur worden bepaald. Hieruit leest men n.l. af:

$$\frac{\text{Aantal molen } \frac{\text{CO}_2}{3}}{\text{Aantal molen } \frac{\text{H}_2}{2}} = \frac{\text{TU}}{\text{TV}} = \frac{\frac{1}{3} p_{\text{CO}_2}}{\frac{1}{2} p_{\text{H}_2}}$$

$$\frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{H}_2}} = \frac{3 \text{ TU}}{2 \text{ TV}}$$

Aangezien: $p_{CO_2} + p_{H_2} = 1$

is:
$$p_{CO_2} = \frac{3 TU}{2 TV + 3 TU}.$$

(TU en TV kan men met een lineaal in de figuur opmeten).

Voor deze omrekening van de samenstelling van het mengsel T van atoombreuken tot atmosferen kunnen wij ook gebruik maken van de betrekkingen (zie p. 36):

$$n = 2 p_{H_2} + 3 p_{H_2O} + 5 p_{CH_4} + 2 p_{CO} + 3 p_{CO_2}$$

$$x = \frac{p_{CO} + 2 p_{CO_2} + p_{H_2O}}{n}.$$

Voor dit geval verkrijgen deze vergelijkingen de gedaante:

$$n = 2 p_{H_2} + 3 p_{CO_2} \quad ; \quad x = \frac{2 p_{CO_2}}{n}.$$

Daar verder weer geldt: $p_{CO_2} + p_{H_2} = 1$ is: $p_{CO_2} = \frac{2x}{2-x}$

De voor de bereiding van de uitgangsmengsels benodigde gassen, kooldioxyde, waterstof en in enkele gevallen methaan en koolmonoxyde, waren bombegassen, welke, zooals na analyse bleek, nagenoeg 100-percentig waren, en verder, zooals bij de proeven bleek, geen katalysatorgift (zwavell) bevatten.

De bombegassen werden achtereenvolgens uit de voorraads-cylinders overgeperst in een mengbombe, tot een bepaalde druk,

TABEL 8.

Uitgangsgasmengsels
(totale druk = 1 atmosfeer).

No.	Temperatuur °C	Partiaaldrukken.			
		p_{H_2}	p_{CO_2}	p_{CO}	p_{CH_4}
1	600	0,705	0,293	—	—
2	600	0,561	0,227	0,092	0,118
3	600	0,549	0,212	0,084	0,151
4	650	0,813	0,189	—	—
5	700	0,865	0,135	—	—
6	700	0,860	0,124	—	—
7	700	0,887	0,110	—	—
8	650	0,850	0,150	—	—
9	650	0,840	0,160	—	—
10	700	0,859	0,140	—	—

afgelezen op een nauwkeurige manometer. De totale druk in de mengbombe bedroeg meestal 25 à 50 atmosferen.

Doordat bij deze druk verschillende gaslagen op elkaar ontstaan, die zich slechts uiterst langzaam vermengen, werd de bombe, die kleine stukken ijzer bevatte, een groot aantal keeren (± 100 maal) gekeerd, zoodat een volledige menging van de gassen was gewaarborgd.

De samenstelling van de gasmengsels werd na de bereiding door analyse gecontroleerd. ¹⁾

De analyse cijfers zijn in chronologische volgorde opgegeven in tabel 8.

De evenwichtsmengsels, waarmede deze uitgangsmengsels corresponderen, werden alle zoo gekozen, dat ze niet of slechts zwak oververzadigd aan koolstof waren.

De samenstelling van het evenwichtsmengsel, dat bij 600° werd gekozen (fig. 3) en overeenkomstig waarmede uitgangsmengsel no. 1 bereid werd, was:

$$\begin{aligned} p_{\text{H}_2\text{O}} &= 0,250 \text{ at} \\ p_{\text{H}_2} &= 0,410 \text{ ,,} \\ p_{\text{CO}_2} &= 0,162 \text{ ,,} \\ p_{\text{CO}} &= 0,095 \text{ ,,} \\ p_{\text{CH}_4} &= 0,083 \text{ ,,} \end{aligned}$$

De berekende samenstelling van het bijbehorende uitgangsmengsel was:

$$\begin{aligned} p_{\text{H}_2} &= 0,712 \text{ at} \\ p_{\text{CO}_2} &= 0,288 \text{ ,,} \end{aligned}$$

Na bereiding van een gasmengsel, dat zoo goed mogelijk deze samenstelling had, en analyse van dit mengsel, bleek het de samenstelling te hebben in tabel 8 onder no. 1 opgegeven.

De mengsels 2 en 3 hadden ongeveer de samenstelling van de evenwichtsmengsels, die bij de proeven met het vorige gasmengsel waren ontstaan, na verwijdering van de waterdamp hieruit.

De bedoeling, die wij hiermede hadden, was de evenwichtstoestand sneller te bereiken en bovendien, bij het mengsel no. 3, het evenwicht te benaderen, uitgaande van een gasmengsel, dat een overmaat methaan ($\pm 2\%$) bevatte.

Zooals uit tabel 8 is te zien, zijn de variaties in de samenstelling van de uitgangsmengsels niet bijzonder groot, hetgeen niet anders mogelijk was, daar de keuze van geschikte evenwichtsmengsels, wat betreft analyseerbaarheid en onverzadigdheid aan koolstof, slechts zeer beperkt is.

¹⁾ Voor de analysemethode: zie p. 60.

Analysmethode.

Uit het gasmengsel, waarmede het toestel werd gevuld, vormde zich het evenwichtsmengsel, bestaande uit waterstof, waterdamp, kooldioxyde, koolmonoxyde, methaan en een weinig stikstof, afkomstig van de bombegassen en eventueel van het naar binnen lekken van lucht in het toestel.

Voor de analyse van de gasmengsels werd gebruik gemaakt van de methoden, die door SCHEFFER en medewerkers zijn voorgesteld en welke exacte resultaten geven ¹⁾. In principe komen deze methoden op het volgende neer:

Bij elke evenwichtsmeting werden twee monsters van het droge gas uit het toestel genomen. In het eene monster werd het percentage CO₂ bepaald door condensatie met vloeibare lucht, het restgas verbrand met gloeiend koperoxyde en vervolgens gecondenseerd; hieruit volgt het percentage onverbrand gas (stikstof) en het percentage CO₂, afkomstig van het CH₄ en het CO aangeduid door: % CO₂ (CO + CH₄).

In het tweede monster werd na condensatie van het CO₂ (hetgeen dus een duplobepaling hiervoor geeft), het percentage CO₂ afkomstig van CO, aangeduid door: % CO₂ (CO), bepaald door partieele verbranding met joodpentoxyde.

Het percentage koolmonoxyde volgt uit de formule:

$$\% \text{ CO} = \left\{ \% \text{ CO}_2 (\text{CO}) \right\} \cdot \frac{\theta_{\text{CO}}}{\theta_{\text{CO}_2}}.$$

Het percentage methaan wordt gegeven door:

$$\% \text{ CH}_4 = \left\{ \% \text{ CO}_2 (\text{CO} + \text{CH}_4) - \% \text{ CO}_2 (\text{CO}) \right\} \frac{\theta_{\text{CH}_4}}{\theta_{\text{CO}_2}}$$

In deze formules zijn θ_{CO} , θ_{CO_2} en θ_{CH_4} de factoren, waarmede het normaalvolumen gecorrigeerd moet worden voor niet ideale gassen (correctiefactoren voor de AVOGADRO-correctie).

Tenslotte wordt het percentage waterstof verkregen door de som van % CO₂, % CO, % CH₄ en % N₂ van 100 af te trekken.

Uit eenige berekeningen bleek ons, dat de AMAGAT-correctie, de correctie, die toegepast moet worden wegens het verschil van het volumen van een mengsel van niet ideale gassen en de som van de volumina van elk van de gassen afzonderlijk verwaarloosbaar klein was.

In enkele gevallen, waarop wij later terugkomen, werd het koolmonoxyde bepaald volgens een van DAMIENS afkomstige,

¹⁾ Rec. trav. chim. 49, 1057 (1930).

" " " 51, 153 (1932).

Bull. soc. chim. Belg. 42, 25 (1933).

G. MEYER en A. SLOOFF, Rec. trav. chim. 54, 800 (1935).

door ons iets gewijzigde methode, welke berust op de quantitative absorptie van CO door een suspensie van cuprosulfaat in geconcentreerd zwavelzuur ¹⁾.

Resultaten van de proeven.

De analysecijfers, de gegevens noodig voor berekening van de logarithmen der evenwichtsconstanten en enkele andere gegevens welke op de proeven betrekking hebben, staan in chronologische volgorde gerangschikt, in de tabellen 9, 10, 11 en 12.

De van sterren voorziene nummers geven de metingen van het heterogene-, de overige geven de metingen van het homogene gasevenwicht aan.

Bij de eerste proef hebben wij de gassamenstelling bepaald met één monster, door hierin na bepaling van het CO₂, het CO-ge-

TABEL 9.
Verbranding.

No.	Vol. monster	Vol.CO ₂	Vol.N ₂	Vol. CO ₂ (CO+CH ₄)	% CO ₂	% N ₂	% CO ₂ (CO+CH ₄)
1	—	—	—	—	—	—	—
2	75,46	15,15	2,13	16,67	20,08	2,80	22,09
3	90,50	19,20	0,29	20,15	21,22	0,30	22,27
4	85,67	17,36	6,29	17,06	20,26	7,30	19,91
5	88,43	18,22	0,65	19,84	20,60	0,75	22,44
6	84,62	17,37	1,83	18,07	20,53	2,16	21,35
7	—	—	—	—	—	—	—
8	80,81	16,09	1,38	17,13	19,91	1,71	21,20
9	85,79	15,96	0,46	20,34	18,60	0,54	23,71
10	88,64	16,19	0,46	20,33	18,26	0,52	22,94
11	84,50	5,58	0,98	18,04	6,60	1,16	21,35
12	86,73	5,61	1,01	18,73	6,47	1,16	21,60
13	86,66	5,81	2,05	18,31	6,70	2,37	21,13
14	82,83	1,00	0,59	14,51	1,21	0,71	17,52
15	89,31	0,85	1,46	13,92	0,95	1,62	15,59
16	90,30	0,82	1,17	14,67	0,91	1,30	16,25
17	101,74	0,91	0,72	16,11	0,89	0,71	15,83
18	102,90	0,69	0,00	14,57	0,67	0,00	14,16
19	102,85	0,82	0,00	14,31	0,80	0,00	13,91
20	104,61	3,72	0,83	16,42	3,56	0,79	15,70
21	104,60	4,48	0,66	18,94	4,28	0,60	18,11
22	93,28	3,95	0,72	17,30	4,23	0,80	18,55
23*	93,25	1,39	0,65	19,00	1,49	0,70	20,38
24*	89,11	1,34	0,83	17,49	1,50	0,93	19,63
25*	88,94	1,28	0,78	17,21	1,44	0,88	19,35

(De volumina zijn opgegeven in cm³).

¹⁾ Compt. rend. 178, 849 en 2173 (1924).

halte te bepalen door absorptie met $\text{Cu}_2\text{O} + \text{geconc. H}_2\text{SO}_4$ en het methaan door verbranding met CuO .

Bij de derde proef werd in het monster voor de CO -analyse het CO_2 niet bepaald.

Bij de zevende proef werd in één monster het CO bepaald door partieele verbranding met J_2O_5 , in een ander monster door absorptie met $\text{Cu}_2\text{O} + \text{geconc. H}_2\text{SO}_4$.

De bedoeling hierbij was, de absorptiemethode te verifiëren en na te gaan of deze analysemethode, wat nauwkeurigheid betreft, gelijkwaardig was aan de J_2O_5 -methode, in welk geval zij de voorkeur zou verdienen, omdat zij veel korter is en slechts één monster vraagt voor een volledige bepaling van de gassamenstelling.

De J_2O_5 -methode gaf toen 10,6 % CO , de absorptiemethode 11,1, welke cijfers belangrijk van elkaar verschillen. Wij hebben het resultaat van de J_2O_5 -methode aangehouden, aangezien deze in elk geval betrouwbaar is.

TABEL 10.
Koolmonoxydeanalyse.

No.	Vol. monster	Vol. CO_2	Vol. CO_2 (CO)	% CO_2	% CO_2 (CO)	% CO	% CH_4	% H_2
1	—	—	—	—	—	—	—	—
2	71,26	14,23	7,00	20,00	9,82	9,87	12,32	55,00
3	93,18	—	—	—	10,78	10,83	11,53	56,10
4	70,76	14,32	7,27	20,24	10,27	10,32	9,68	52,30
5	76,74	15,94	7,63	20,77	9,94	9,99	12,53	56,00
6	80,38	16,52	8,61	20,55	10,71	10,76	10,68	55,86
7	80,37	16,23	8,48	20,19	10,55	10,60	10,99	56,12
8	77,40	15,28	8,37	19,74	10,81	10,86	10,43	57,18
9	81,18	15,10	9,29	18,60	11,44	11,50	12,32	57,04
10	87,72	16,21	9,66	18,48	11,01	11,06	11,98	58,07
11	88,49	5,88	11,26	6,64	12,72	12,78	8,66	70,88
12	84,15	5,39	10,39	6,41	12,35	12,41	9,29	70,70
13	88,00	5,90	10,60	6,70	12,05	12,11	9,12	69,70
14	86,58	1,09	9,14	1,26	10,56	10,61	6,99	80,46
15	92,51	0,87	8,35	0,94	9,03	9,07	6,59	81,78
16	96,57	0,87	8,74	0,90	9,05	9,09	7,23	81,47
17	101,11	0,92	9,30	0,91	9,14	9,18	6,72	82,49
18	103,45	0,70	7,31	0,68	7,07	7,10	7,12	85,10
19	101,20	0,74	7,05	0,73	6,97	7,00	6,97	85,26
20	97,42	3,42	8,93	3,51	9,17	9,21	6,56	79,90
21	94,98	4,16	10,74	4,38	11,30	11,34	6,84	76,88
22	99,68	4,26	10,34	4,27	10,37	10,41	8,21	76,33
23*	99,87	1,39	12,11	1,39	12,13	12,19	8,28	77,39
24*	84,70	1,30	9,03	1,53	10,66	10,71	9,00	77,85
25*	82,55	1,10	9,47	1,33	11,47	11,53	7,91	78,29

TABEL 11.
Verbranding en absorptie.

No.	Vol. monster	Vol. CO ₂	Vol. CO	Vol. N ₂	Vol. CO ₂ (CH ₄)	% CO ₂	% CO	% N ₂	% CH ₄	% H ₂
1	84,39	17,98	9,62	2,43	8,75	21,31	11,40	2,88	10,41	54,06
7	77,45	15,53	8,60	1,68	8,47	20,05	11,10	2,17	10,99	—

TABEL 12.

Gegevens noodig voor berekening van de logarithmen der evenwichtsconstanten en andere gegevens.

No.	% CO ₂	% CO ₂ ideaal	% CO	% CH ₄	% H ₂	t H ₂ O	P H ₂ O	P	P-P H ₂ O	t	Uitgangsmengs.	Circulatie tijd
1	21,31	21,35	11,4	10,4	54,05	65,4	191,0	737	546	584	1	12
2	20,04	20,15	9,85	12,3	55,0	65,4	191,0	743	552	583	1	10
3	21,22	21,35	10,85	11,55	56,1	65,5	191,8	741	549	582	2	4
4	20,25	20,35	10,3	9,7	52,3	65,7	193,5	755	561	581	2	14
5	20,69	20,8	10,0	12,55	56,0	66,0	196,1	769	573	582	2	5
6	20,54	20,65	10,75	10,7	55,85	66,4	199,6	775	575	587	2	17
7	20,12	20,25	10,6	11,0	56,1	66,6	201,3	775	574	589	2	10
8	19,83	19,95	10,85	10,45	57,2	67,1	205,5	793	587	589	2	17
9	18,60	18,7	11,5	12,3	57,05	65,8	194,8	761	566	588	3	7
10	18,37	18,45	11,05	12,0	58,05	66,0	196,1	767	571	590	3	14
11	6,62	6,65	12,8	8,65	70,9	52,9	105,7	742	635	649	4	10
12	6,44	6,5	12,4	9,3	70,7	53,0	107,2	762	655	649	4	17
13	6,70	6,75	12,1	9,1	69,7	53,2	107,7	750	642	646	4	14
14	1,24	1,25	10,6	7,0	80,45	33,9	39,9	736	696	706	5	3
15	0,95	0,95	9,05	6,6	81,8	33,0	37,7	786	748	707	5	7
16	0,90	0,9	9,1	7,25	81,5	33,1	37,9	795	757	703	6	11
17	0,90	0,9	9,2	6,7	82,5	33,1	37,9	775	737	705	6	18
18	0,67	0,7	7,1	7,1	85,1	33,0	37,7	795	757	701	7	12
19	0,76	0,75	7,0	6,95	85,25	33,0	37,7	773	735	696	7	18
20	3,53	3,55	9,2	6,55	79,9	52,8	106,2	757	651	658	8	11
21	4,33	4,35	11,35	6,85	76,9	52,8	106,2	789	683	663	9	16
22	4,25	4,25	10,4	8,2	76,35	52,8	106,2	794	688	649	9	10
23*	1,44	1,45	12,2	8,3	77,4	33,0	37,7	778	740	702	10	14
24*	1,51	1,5	10,7	9,0	77,85	33,2	38,2	755	717	690	10	16
25*	1,38	1,4	11,55	7,9	78,3	33,2	38,2	786	748	703	10	34

Het percentage CO₂ is omgerekend tot % CO₂ „ideaal”, door vermenigvuldiging met $\frac{1}{\Theta_{CO_2}}$, omdat bij de temperatuur van de proeven kooldioxyde als een ideaal gas beschouwd moet worden. Strikt genomen zijn natuurlijk CO en CH₄ bij de evenwichtstem-

peraturen ook ideaal, maar de correcties hiervoor zijn zoo klein, dat ze verwaarloosd kunnen worden.

t_{H_2O} is de temperatuur van de thermostaat in $^{\circ}C$.

p_{H_2O} de hiermede corresponderende waterdampspanning in mm kwikdruk.

P = de totale druk in het toestel in mm kwikdruk.

t = de temperatuur van de elektrische oven in $^{\circ}C$.

De samenstelling van de uitgangsmengsels is opgegeven in tabel 8 (pag. 58).

De circulatietijd, in etmalen, is de tijdsduur die ligt tusschen het vullen van het toestel met het uitgangsgasmengsel en het nemen van monsters ter analyse.

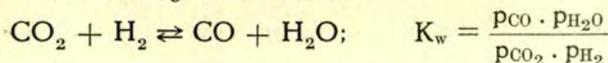
Bij de drie laatste proeven werd het heterogene evenwicht gemeten. Hiertoe werd een zekere hoeveelheid koolstof op de katalysator neergeslagen door er enkele uren CO over te leiden, terwijl de oven op $700^{\circ}C$ was gebracht, en vervolgens gedurende drie dagen het gas in het toestel te laten circuleeren. Na afkoelen van de oven werd het toestel gevuld met gasmengsel 10, van welk mengsel verwacht werd, dat het een evenwichtsmengsel zou geven, zwak onverzadigd aan kool. Dit laatste werd met opzet gedaan, om mogelijk traineeren van de evenwichtsinstelling, wat te verwachten is bij een mengsel, dat aanleiding kan geven tot veel koolafzetting, te voorkomen.

Na afloop van deze drie proeven hebben wij er ons van overtuigd, dat inderdaad koolstof op de katalysator aanwezig was, zulks in tegenstelling met de andere proeven, waarbij na onderzoek geen koolstof op de katalysator aanwezig bleek te zijn.

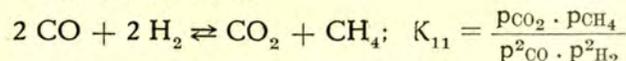
In een mengsel van de vijf gassen CO_2 , H_2 , CO , H_2O en CH_4 kunnen vijf evenwichten, elk tusschen vier van deze gassen, optreden, waarin dus telkens één van de gassen niet voorkomt.

Deze evenwichten zijn:

Het watergasevenwicht, 7



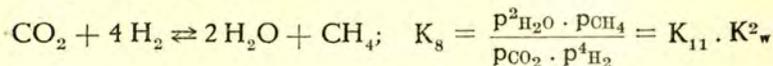
Het evenwicht 11



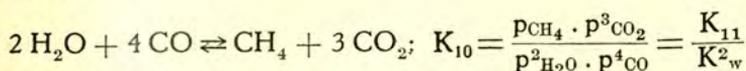
Het evenwicht 9



Het evenwicht 8



Het evenwicht 10



De ligging van het homogene evenwicht tusschen de vijf gassen wordt bepaald door de ligging van twee van deze evenwichten, b.v. het watergasevenwicht en het evenwicht 11. De constanten van de overige evenwichten, K_9 , K_8 en K_{10} zijn dan functies van K_w en K_{11} , zooals in het bovenstaande aangegeven is.

Ook de vergelijkingen voor $\log K$ als functie van T van de evenwichten 9, 8 en 10 volgen dan, zooals gemakkelijk is in te zien, uit de vergelijkingen van het watergasevenwicht en het evenwicht 11.

De vergelijking van de meest waarschijnlijke rechte, die door de meetpunten gelegd kan worden, hebben wij afgeleid met behulp van de zwaartepuntenmethode, die minder rekenwerk vereischt dan de exacte methode van de kleinste kwadraten.

Aangezien de zwaartepuntenmethode een benaderingsmethode is, zijn derhalve ook de middelbare fouten in de constanten A en B , welke wij hebben berekend ter verkrijging van een indruk van de bereikte nauwkeurigheid, benaderde waarden.

Schrijven wij eenvoudigheidshalve de vergelijking:

$\log K = \frac{A}{T} + B$ als $y = Ax + B$, dan wordt A gegeven door

$$A = \frac{yz' - yz}{xz' - xz}, \text{ waarin } yz' \text{ en } yz \text{ de } y\text{-coördinaten en } xz' \text{ en } xz \text{ de}$$

x -coördinaten van de beide zwaartepunten voorstellen.

Leiden wij de zwaartepunten af uit twee groepen, die resp. n en n' waarnemingen omvatten, dan is:

$$yz = \frac{\sum_1^n y}{n} \quad \text{en} \quad yz' = \frac{\sum_1^{n'} y}{n'}$$

Na substitutie van yz en yz' in de vergelijking voor A , verkrijgt men:

$$A = \left(\frac{\sum_1^{n'} y}{n'} - \frac{\sum_1^n y}{n} \right) \cdot \frac{1}{xz' - xz}$$

Nemen wij aan, dat de x -coördinaten foutloos zijn, dan vindt

men door toepassing van de foutenvoortplantingswet:

$$M^2_A = \left(\frac{\partial A}{\partial y_{z'}}\right)^2 \cdot m^2_{y_{z'}} + \left(\frac{\partial A}{\partial y_z}\right)^2 \cdot m^2_{y_z} = \sum_1^{n'} \left\{ \left(\frac{\partial A}{\partial y}\right)^2 \cdot m^2_y \right\} +$$

$$+ \sum_1^n \left\{ \left(\frac{\partial \bar{A}}{\partial y}\right)^2 \cdot m^2_y \right\} = \frac{1}{(x_{z'} - x_z)^2} \cdot \frac{1}{n'} \cdot m^2_y + \frac{1}{(x_{z'} - x_z)^2} \cdot \frac{1}{n} \cdot m^2_y$$

of:

$$M^2_A = \frac{m^2_y}{(x_{z'} - x_z)^2} \cdot \left(\frac{1}{n'} + \frac{1}{n} \right)$$

De grootheid m_y is de middelbare fout per waarneming; deze wordt gegeven door:

$$m_y = \sqrt{\frac{\sum (\Delta y)^2}{p - q}},$$

waarin $\sum (\Delta y)^2$ de som van de foutenkwadrateen, p het totaal aantal waarnemingen en q het aantal constanten in de formule $y = Ax + B$ voorstelt (dus $q = 2$).

De constante B wordt bepaald door:

$$B = \frac{x_{z'} \cdot y_z - x_z \cdot y_{z'}}{x_{z'} - x_z} = \left(x_{z'} \cdot \frac{\sum_1^{n'} y}{n} - x_z \cdot \frac{\sum_1^{n'} y}{n'} \right) \cdot \frac{1}{x_{z'} - x_z}$$

Door toepassing van de foutenvoortplantingswet vinden wij:

$$M^2_B = \left(\frac{\partial B}{\partial y_z}\right)^2 \cdot m^2_{y_z} + \left(\frac{\partial B}{\partial y_{z'}}\right)^2 \cdot m^2_{y_{z'}} =$$

$$= \sum_1^n \left\{ \left(\frac{\partial B}{\partial y}\right)^2 \cdot m^2_y \right\} + \sum_1^{n'} \left\{ \left(\frac{\partial B}{\partial y}\right)^2 \cdot m^2_y \right\} = \frac{x^2_{z'} \cdot \frac{m^2_y}{n} + x^2_z \cdot \frac{m^2_y}{n'}}{(x_{z'} - x_z)^2}$$

$$M^2_B = \frac{m^2_y \left(\frac{x^2_{z'}}{n} + \frac{x^2_z}{n'} \right)}{(x_{z'} - x_z)^2}$$

De logarithmen van de evenwichtsconstanten zijn in tabel 13 volgens opklimmende oventemperatuur opgegeven.

$$\log K_W = \log \frac{p_{CO} \cdot p_{H_2O}}{p_{CO_2} \cdot p_{H_2}} = \log \frac{0,01 \cdot \% CO \cdot p_{H_2O}}{0,01 \cdot \% CO_2 \cdot id. \cdot 0,01 \% H_2 \cdot (P - p_{H_2O})}$$

$\log K_W$ „berekend” is de waarde die gevonden is uit onze vergelijking voor het watergasevenwicht.

$$\Delta \log K_W = \log K_W - \log K_W \text{ „berekend”}.$$

TABEL 13.

Het watergasevenwicht: $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$; $K_w = \frac{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{H}_2}}$

en het evenwicht II: $2 \text{CO} + 2 \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{CH}_4$; $K_{11} = \frac{p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{CH}_4}}{p_{\text{CO}}^2 \cdot p_{\text{H}_2}^2}$

No.	t °C	$10^5 \cdot T^{-1}$	log K_w	log K_w ber.	$\Delta \log K_w$	log K_{11}	log K_{11} ber.	$\Delta \log K_{11}$
4	581	117,10	-0,476	-0,494	+0,018	1,094	1,152	-0,058
3	582	116,96	-0,500	-0,492	-0,008	1,106	1,133	-0,027
5	582	116,96	-0,532	-0,492	-0,040	1,165	1,133	+0,032
2	583	116,82	-0,512	-0,489	-0,023	1,202	1,114	+0,088
1	584	116,69	-0,462	-0,487	+0,025	1,055	1,095	-0,040
6	587	116,28	-0,490	-0,480	-0,010	1,028	1,039	-0,011
9	588	116,14	-0,430	-0,477	+0,047	1,985	1,020	-0,035
7	589	116,01	-0,485	-0,475	-0,010	1,022	1,001	+0,021
8	589	116,01	-0,477	-0,475	-0,002	1,952	1,001	-0,049
10	590	115,87	-0,451	-0,472	+0,021	0,978	0,982	-0,004
13	646	108,81	-0,364	-0,345	-0,019	0,083	0,001	+0,082
11	649	108,46	-0,346	-0,338	-0,008	0,003	-0,049	+0,052
12	649	108,46	-0,353	-0,338	-0,015	0,022	-0,049	+0,071
22	649	108,46	-0,307	-0,338	+0,031	-0,169	-0,049	-0,120
20	658	107,41	-0,276	-0,319	+0,043	-0,232	-0,194	-0,038
21	663	106,84	-0,278	-0,309	+0,031	-0,314	-0,274	-0,040
24*	690	103,84	-0,314	-0,255	-0,059	-0,658	-0,691	+0,033
19	696	103,20	-0,262	-0,242	-0,020	-0,793	-0,780	-0,013
18	701	102,67	-0,214	-0,233	+0,019	-0,874	-0,854	-0,020
23*	702	102,56	-0,254	-0,231	-0,023	-0,850	-0,868	+0,018
16	703	102,46	-0,207	-0,230	+0,023	-0,922	-0,883	-0,039
25*	703	102,46	-0,267	-0,230	-0,037	-0,856	-0,883	+0,027
17	705	102,25	-0,197	-0,226	+0,029	-0,950	-0,912	-0,038
14	706	102,15	-0,218	-0,224	+0,006	-0,845	-0,927	+0,082
15	707	102,04	-0,235	-0,222	-0,013	-0,925	-0,941	+0,016

$$\Sigma \Delta \log K_w = +0,006 \quad \Sigma \Delta \log K_{11} = -0,010$$

$$\Sigma (\Delta \log K_w)^2 = 0,0181 \quad \Sigma (\Delta \log K_{11})^2 = 0,0631$$

Van de twee groepen waarin wij de waarnemingen verdeeld hebben (fig. 12), omvat er één de eerste 14 waarnemingen uit tabel 13. Het zwaartepunt van deze groep heeft tot coördinaten:

$$10^5 \cdot T^{-1} = 114,22, \quad \log K_w = -0,442$$

De coördinaten van het zwaartepunt van de overige 11 waarnemingen zijn:

$$10^5 \cdot T^{-1} = 103,44, \quad \log K_w = -0,247$$

Hieruit volgt voor de langs directe weg gevonden vergelijking

voor het watergasevenwicht:

$$\log K_W = \frac{-1810}{T} + 1.625$$

Aangezien $m^2_{\log K_W} = 0,0008$; $m_{\log K_W} = \pm 0,028$, is $M_A = \pm 98$ en $M_B = \pm 0,10$.

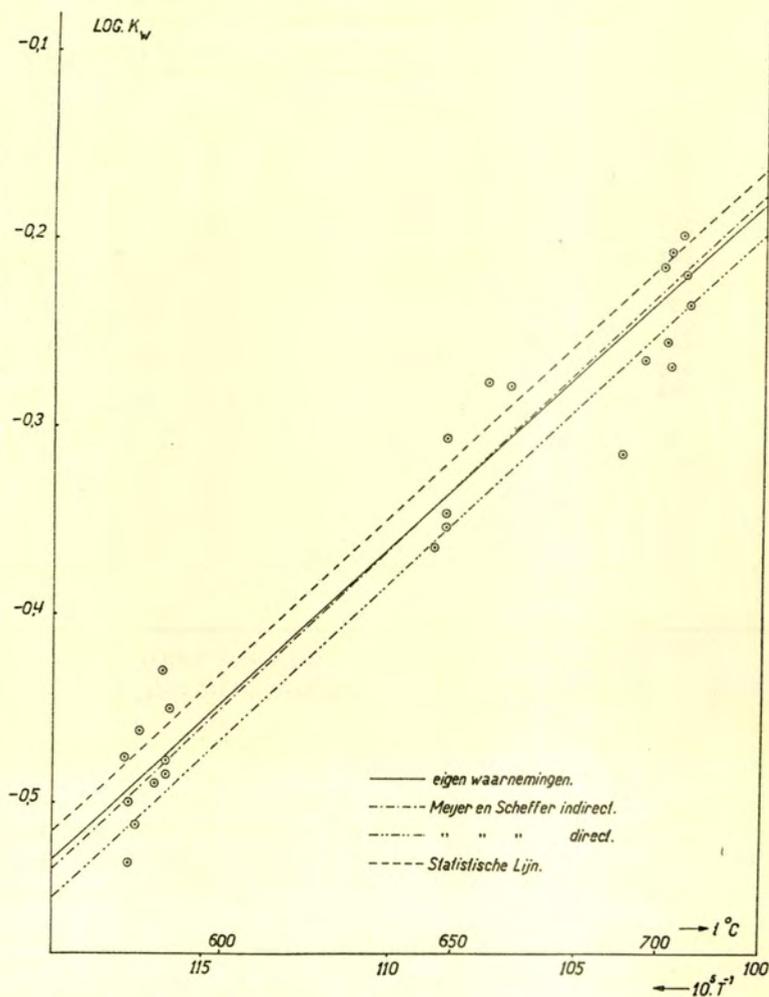


Fig. 12

Het watergasevenwicht $CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$; $K_W = \frac{p_{CO} \cdot p_{H_2O}}{p_{CO_2} \cdot p_{H_2}}$

$\log K_{11}$ werd berekend uit de vergelijking:

$$\begin{aligned} \log K_{11} &= \log \frac{p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{CH}_4}}{p_{\text{CO}}^2 \cdot p_{\text{H}_2}^2} = \\ &= \log \frac{0,01 \cdot \% \text{ CO}_2 \text{ id.} \cdot 0,01 \cdot \% \text{ CH}_4 \cdot 760^2}{(0,01 \cdot \% \text{ CO})^2 \cdot (0,01 \cdot \% \text{ H}_2)^2 \cdot (P - p_{\text{H}_2\text{O}})^2} \end{aligned}$$

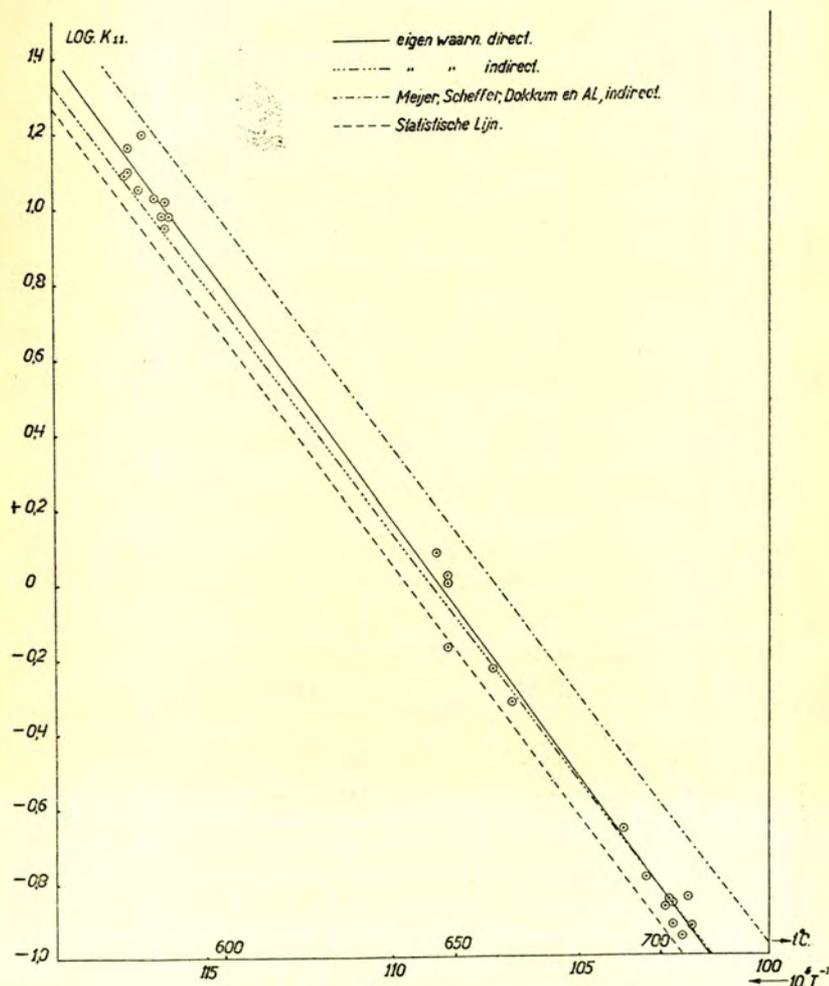
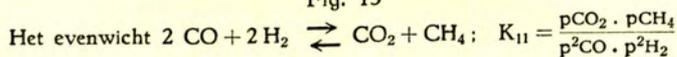


Fig. 13



De coördinaten van het zwaartepunt van de eerste groep (fig. 13), evenals bij het watergasevenwicht bestaande uit 14 waarnemingen, zijn:

$$10^5 \cdot T^{-1} = 114,22, \quad \log K_{11} = 0,752$$

en die van de tweede groep:

$$10^5 \cdot T^{-1} = 103,44, \quad \log K_{11} = 0,747, \quad \text{waaruit volgt:}$$

$$\log K_{11} = \frac{13905}{T} - 15,130$$

$$m^2_{\log K_{11}} = 0,0027, \quad m_{\log K_{11}} = \pm 0,052$$

$$M_A = \pm 194; \quad M_B = \pm 0,21$$

Voor de overige drie evenwichten berekenen wij:

$$\log K_9 = \frac{12095}{T} - 13,505$$

$$m^2_{\log K_9} = 0,0016, \quad m_{\log K_9} = \pm 0,040, \quad M_A = \pm 151, \quad M_B = \pm 0,16$$

$$\log K_8 = \frac{10285}{T} - 11,880$$

$$m^2_{\log K_8} = 0,0021, \quad m_{\log K_8} = \pm 0,046, \quad M_A = \pm 171, \quad M_B = \pm 0,18$$

$$\log K_{10} = \frac{17525}{T} - 18,380$$

$$m^2_{\log K_{10}} = 0,0098, \quad m_{\log K_{10}} = \pm 0,099, \quad M_A = \pm 368, \quad M_B = \pm 0,40.$$

Indien de middelbare fouten in drie der logarithmen van de evenwichtsconstanten bekend zijn, kunnen de middelbare fouten in de andere twee hieruit ook direct worden afgeleid.

Volgens de definitie is:

$$\begin{aligned} m^2_{\log K_w} &= \frac{\sum (\Delta \log K_w)^2}{\gamma}, \quad m^2_{\log K_{11}} = \frac{\sum (\Delta \log K_{11})^2}{\gamma}, \quad m^2_{\log K_9} = \\ &= \frac{\sum (\Delta \log K_9)^2}{\gamma}, \quad m^2_{\log K_8} = \frac{\sum (\Delta \log K_8)^2}{\gamma}, \quad m^2_{\log K_{10}} = \\ &= \frac{\sum (\Delta \log K_{10})^2}{\gamma} \end{aligned}$$

(γ is gelijk aan het aantal waarnemingen verminderd met 2).

Tusschen de logarithmen der evenwichtsconstanten bestaan de volgende betrekkingen:

$$\log K_9 = \log K_{11} + \log K_w$$

$$\log K_8 = \log K_{11} + 2 \log K_w$$

$$\log K_{10} = \log K_{11} - 2 \log K_w$$

Zoodat wij voor $m^2_{\log K_9}$ kunnen schrijven:

$$m^2_{\log K_9} = \frac{\sum (\Delta \log K_{11} + \Delta \log K_w)^2}{\gamma} = \frac{\sum (\Delta \log K_{11})^2}{\gamma} + \frac{\sum (\Delta \log K_w)^2}{\gamma} + 2 \cdot \frac{\sum \Delta \log K_{11} \cdot \Delta \log K_w}{\gamma}$$

evenzoo kunnen wij voor $m^2_{\log K_8}$ schrijven:

$$m^2_{\log K_8} = \frac{\sum (\Delta \log K_{11} + 2 \Delta \log K_w)^2}{\gamma} = \frac{\sum (\Delta \log K_{11})^2}{\gamma} + 4 \frac{\sum (\Delta \log K_w)^2}{\gamma} + 4 \frac{\sum \Delta \log K_{11} \cdot \Delta \log K_w}{\gamma}$$

en voor $m^2_{\log K_{10}}$

$$m^2_{\log K_{10}} = \frac{\sum (\Delta \log K_{11} - 2 \Delta \log K_w)^2}{\gamma} = \frac{\sum (\Delta \log K_{11})^2}{\gamma} + 4 \frac{\sum (\Delta \log K_w)^2}{\gamma} - 4 \frac{\sum \Delta \log K_{11} \cdot \Delta \log K_w}{\gamma}$$

Stellen wij: $m^2_{\log K_w} = a$, $m^2_{\log K_{11}} = b$, $m^2_{\log K_9} = c$, $m^2_{\log K_8} = d$

$m^2_{\log K_{10}} = e$ en $\frac{\sum \Delta \log K_{11} \cdot \Delta \log K_w}{\gamma} = f$, dan verkrijgen wij:

$$\begin{aligned} c &= b + a + 2f \\ d &= b + 4a + 4f \\ e &= b + 4a - 4f \end{aligned}$$

Waaruit volgt:

$$\begin{aligned} d &= 2a - b + 2c \\ e &= 6a + 3b - 2c \end{aligned}$$

Bij gegeven waarden van a , b en c kunnen dus d en e uit deze vergelijkingen worden berekend.

Discussie.

Voor het evenwicht 11 vonden wij de vergelijking:

$$\log K_{11} = \frac{13905}{T} - 15,130$$

Uit de vergelijking van MEYER en SCHEFFER voor het BOUDOUARD-evenwicht en die van SCHEFFER, DOKKUM en AL voor het methaanevenwicht volgt de vergelijking:

$$\log K_{11} = \frac{13325}{T} - 14,293$$

Beschouwen wij de grafische voorstelling (fig. 13) dan zien wij dat al onze meetpunten onder de indirect gevonden lijn (MEYER, SCHEFFER, DOKKUM en AL) liggen, zoodat dus een

essentieel verschil tusschen de twee boven vermelde vergelijkingen bestaat.

Voor $t = 600^\circ \text{C}$ b.v. berekent men uit de direct gevonden vergelijking:

$$\log K_{11} = 0,80, \quad K_{11} = 6,31$$

en uit de indirect gevonden vergelijking:

$$\log K_{11} = 0,97, \quad K_{11} = 9,33$$

Het verschil tusschen deze twee evenwichtsconstanten bedraagt 48 %, uitgedrukt in procenten van de eerste. De afwijking tusschen beide vergelijkingen behoeft niet noodzakelijk toegeschreven te worden aan het niet identiek zijn van methaankool en BOUDOUARD-kool, dus aan het niet geoorloofd zijn van berekening van het homogene evenwicht 11 uit de heterogene evenwichten, doch kan ook veroorzaakt worden door fouten in de metingen van deze laatste evenwichten.

Hiervoor geven de drie laatste evenwichtsmetingen (23*, 24* en 25*), die uitgevoerd werden, terwijl het gasmengsel in evenwicht was met koolstof en waaruit de evenwichtsconstanten van het methaandissociatie- en het BOUDOUARD-evenwicht volgen, aanwijzingen. De gegevens, die op deze twee evenwichten betrekking hebben, staan in tabel 14.

TABEL 14.

No.	t °C	$10^5, T^{-1}$	log K_m	K_m	log K_B	K_B	log K_m ber.	K_m ber.	log K_B ber.	K_B ber.
24*	690	103,84	-0,803	0,157	0,145	1,396	-0,658	0,220	0,202	1,592
23*	702	102,56	-0,848	0,143	-0,002	0,995	-0,711	0,195	0,084	1,213
25*	703	102,46	-0,882	0,131	0,026	1,063	-0,715	0,193	0,075	1,188

De evenwichtsconstanten van het methaanevenwicht (K_m) werden afgeleid uit de betrekking:

$$K_m = \frac{0,01 \cdot \% \text{CH}_4 \cdot 760}{(0,01 \cdot \% \text{H}_2)^2 \cdot (P - p_{\text{H}_2\text{O}})}$$

en die van het BOUDOUARD-evenwicht (K_B) uit:

$$K_B = \frac{0,01 \cdot \% \text{CO}_2 \cdot 760}{(0,01 \cdot \% \text{CO})^2 \cdot (P - p_{\text{H}_2\text{O}})}$$

Ter vergelijking zijn in tabel 14 tevens de logarithmen van de constanten en de constanten zelf opgegeven, berekend uit de vergelijkingen van MEYER en SCHEFFER c.s. voor het BOUDOUARD- en het methaanevenwicht (tabel 22 p. 92).

Uit de tabel blijkt, dat de door ons gevonden constanten van het methaanevenwicht sterk afwijken van die, welke volgen uit de vergelijking van SCHEFFER, DOKKUM en AL; ook bij het BOUDOUARD-evenwicht zien wij afwijkingen, welke echter niet zoo groot zijn. Daar de temperatuur van $\pm 700^{\circ}$ C, waarbij de metingen van het heterogene evenwicht plaats hadden, ongeveer in het temperatuurtraject van de metingen van SCHEFFER, DOKKUM en AL valt (de hoogste temperatuur was bij deze metingen 678° C) en in het temperatuurtraject van de metingen van MEYER en SCHEFFER, kunnen de afwijkingen niet worden verklaard uit ongeoorloofde extrapolatie van de evenwichtsvergelijkingen.

Hieruit volgt, dat het verschil tusschen het direct en het indirect bepaalde evenwicht **11** ($K_{11} = K_B \cdot K_m$) mogelijk kan worden verklaard uit fouten in de metingen van MEYER en SCHEFFER, c.s. van de heterogene evenwichten, zoodat wij besloten deze evenwichten bij eenige temperaturen opnieuw te gaan meten.

HOOFDSTUK IV

HET BOUDOUARD-EVENWICHT

De methode van onderzoek.

Bij deze proeven maakten wij van een dergelijk toestel gebruik als MEYER en SCHEFFER, hetgeen slechts hierin verschilde van het op p. 53 genoemde, dat de inrichting voor het verkrijgen van een constante waterdampspanning, vanzelfsprekend, kon vervallen.

De reactiebuis welke in de meeste gevallen gebruikt werd was uit kwarts vervaardigd. In enkele gevallen hebben wij evenals MEYER en SCHEFFER een porceleinen reactiebuis toegepast, om na te gaan, of dit verschil maakt op de verkregen resultaten.

De temperatuur in de reactiebuis kon door omstandigheden slechts op 5° constant worden gehouden.

De katalysator was dezelfde als bij de vorige proeven ($\text{Ni} + \text{CeO}_2 + \text{ThO}_2$). Na reductie met H_2 bij 700° C werd gedurende eenige uren CO overgeleid, het toestel verder geheel gevuld met CO en de proeven ingezet.

Om het evenwicht van de CO_2 -zijde te benaderen werd de temperatuur verhoogd of het toestel bijgevuuld met CO_2 .

MEYER en SCHEFFER brachten van tevoren een hoeveelheid koolstof op hun katalysator door in een aparte kwartsbuis nikkeloxyde op asbest te reduceeren met waterstof bij $\pm 300^{\circ}$ C en hierna bij deze temperatuur gedurende enkele dagen CO over te leiden.

Vervolgens werd deze massa in de reactiebuis gebracht, het toestel gevuld met kooldioxyde en werden de experimenten begonnen.

Het voordeel van deze werkwijze is gelegen in het feit dat bij 300° C een vlotte koolafzetting plaats heeft en dat verder koolafzetting in de reactiebuis (niet op de katalysator) vermeden werd, een nadeel is echter de vorming van nikkelcarbide bij deze lage temperatuur, die aanvankelijk storingen veroorzaakte bij hun metingen.

Als uitgangsgassen werden koolmonoxyde en kooldioxyde uit een bombe gebruikt. Ook hebben wij het CO uit mierenzuur en zwavelzuur bereid, omdat bij proeven met de porceleinen buis en toepassing van bombe-CO gebleken was, dat koolafzetting plaats

vond vóór de katalysator, gerekend in den zin, waarin de gasstroom zich in het toestel bewoog. Deze koolafzetting kon het gevolg zijn van de aanwezigheid van ijzercarbonyl in het bombe-CO. Het koolaanslag gaf inderdaad met kaliumrhodanide een zwakke ijzerreactie, het CO uit de bombe gaf echter bij verbranding geen noemenswaardig vae vlamkleur, zoodat de hoeveelheid ijzercarbonyl in elk geval niet bijzonder groot geweest zal zijn.

Bij latere proeven, verricht onder gebruikmaking van een kwartsbuis met capillaire uiteinden, werd wederom bombe-CO gebruikt, waarbij een zwak koolaanslag voor de katalysator optrad in de toevoercapillair. Door het kleine oppervlak, dat de koolstof innam, had dit zeker geen invloed op de evenwichtsligging.

De laagste temperatuur, waarbij wij het BOUDOUARD-evenwicht gemeten hebben, was 677° , lager wilden wij niet gaan met de temperatuur tengevolge van de geringe reactiesnelheid, de hoogste temperatuur was 777° C. Hooger kon de temperatuur niet worden opgevoerd, daar zich dan een aanmerkelijke hoeveelheid koolstof ging afzetten in de reactiebuis voor de katalysator.

Bij de analyse van de gasmonsters werd eerst het percentage CO_2 bepaald door condensatie met vloeibare lucht en vervolgens het % N_2 , en het % $\text{CO}_2(\text{CO})$ gevonden, na verbranding van het restgas, bestaande uit $\text{CO} + \text{N}_2$ met gloeiend koperoxyde en hierop volgende condensatie van het gevormde $\text{CO}_2(\text{CO})$.

Het % $\text{CO}_2(\text{CO})$ werd omgerekend tot het % CO door vermenigvuldiging met $\frac{\theta_{\text{CO}}}{\theta_{\text{CO}_2}}$.

In vele gevallen werd ter verkorting van de analyse het volumen $\text{CO}_2(\text{CO})$ niet gemeten en het % CO verkregen door de som van het % CO_2 , en het % N_2 van 100 af te trekken.

In enkele gevallen kon het % N_2 gelijkgesteld worden aan het resultaat hiervoor van de vorige of van de volgende analyse, zoodat de geheele analyse dan neerkwam op het bepalen van het % CO_2 .

Bij één analyse, toen door omstandigheden geen vloeibare lucht tot onze beschikking stond, werd het CO_2 geabsorbeerd in natronkalk, hetwelk zich in een U-buis bevond, die aan het analyse-toestel verbonden was.

Hierna werd het niet geabsorbeerde gas — $\text{CO} + \text{N}_2$ — overgepompt in een buret en het volumen er van gemeten. Het % CO_2 volgt dan uit de volumenvermindering, die plaats gehad heeft.

Het $\text{CO} + \text{N}_2$ werd vervolgens verbrand, het ontstane $\text{CO}_2(\text{CO})$ geabsorbeerd en het volumen van de afgepompte N_2 bepaald, waarmede dus ook het % CO bekend is.

Resultaten van de proeven.

De resultaten van de gasanalyses zijn in chronologische volgorde opgegeven in tabel 15.

Bij de proeven 1, 12 t/m 14 en 16 t/m 22 werd de analyse volledig uitgevoerd.

Het % CO „indirect”, dat in de tabel voorkomt, is het verschil van het % (CO + N₂) en het % N₂.

Het % CO „direct” volgt uit het volumen CO₂(CO), ontstaan na de verbranding.

Wij hebben hier dus de keuze uit twee koolmonoxydepercentages, waarbij wij het % CO „direct” gebruikt hebben bij de berekening van de evenwichtsconstanten.

TABEL 15.

No.	Vol. monster	Vol. (CO+N ₂)	Vol. CO ₂	Vol. N ₂	% (CO+N ₂)	% N ₂	% CO indir.	% CO ₂	Vol. CO ₂ (CO)	% CO direct
1	102,80	61,55	41,25	0,40	59,85	0,4	59,45	40,15	60,86	59,5
2	105,36	64,62	40,40	0,40	61,35	0,4	60,95	38,35	—	—
3	108,70	70,46	38,24	0,64	64,8	0,6	64,2	35,2	—	—
4	108,42	70,03	38,14	—	64,6	0,6	64,0	35,2	—	—
5	91,56	57,09	34,47	1,20	62,35	1,3	61,05	37,65	—	—
6	99,66	57,66	41,94	—	57,85	0,65	57,2	42,1	—	—
7	102,54	60,82	42,54	0,65	59,3	0,65	58,65	41,5	—	—
8	104,10	85,47	18,43	—	82,1	0,6	81,5	17,7	—	—
9	107,46	87,79	19,46	0,60	81,7	0,6	81,1	18,1	—	—
10	108,65	87,95	20,98	—	80,95	0,5	80,45	19,3	—	—
11	104,15	80,70	23,25	0,56	77,5	0,5	77,0	22,3	—	—
12	102,72	56,95	45,73	2,12	55,45	2,1	53,35	44,5	54,37	53,2
13	98,10	56,55	41,58	1,84	57,65	1,9	55,75	42,4	54,21	55,6
14	99,85	56,83	42,66	4,35	56,9	4,4	52,5	42,7	51,94	52,3
15	112,76	67,93	—	8,61	60,25	7,6	52,65	39,75	—	—
16	71,96	48,85	23,50	0,56	67,9	0,8	67,1	32,5	48,10	67,1
17	72,59	56,59	16,43	0,75	77,95	1,0	76,95	22,6	55,90	77,4
18	65,44	52,67	13,35	0,47	80,5	0,7	79,8	20,4	51,77	79,6
19	66,46	51,67	14,59	0,63	77,75	0,9	76,85	22,0	51,18	77,4
20	67,30	36,95	30,02	0,00	54,9	0,0	54,9	44,6	36,70	54,8
21	64,48	34,92	29,80	0,55	54,15	0,9	53,25	46,2	34,20	53,3
22	52,71	31,02	21,80	0,30	58,85	0,6	58,25	41,4	30,80	58,4

Het % N₂ werd bij de analyse 4, 6, 8 en 10 gelijk gesteld aan dat van de vorige of volgende analyse. Bij analyse 15 werd het CO₂ geabsorbeerd in natronkalk.

De gegevens, noodig voor berekening van de logarithmen der evenwichtsconstanten en andere gegevens van de proeven, staan in tabel 16.

TABEL 16.

No.	Van de zijde van	Circulatie-tijd (in etmalen)	t °C	P	% CO ₂ id.	% CO
1	CO	2,5	689	696	40,35	59,5
2	CO	4,5	702	834	38,55	60,95
3	CO	2,5	714	785	35,35	64,2
4	CO	3,5	710	786	35,35	64,0
5	CO ₂	3	696	718	37,85	61,05
6	CO	2	687	663	42,3	57,2
7	CO	5	696	782	41,7	58,65
8	CO ₂	1	777	854	17,8	81,5
9	CO ₂	2	773	796	18,2	81,1
10	CO	1	769	798	19,4	80,45
11	CO	5	762	764	22,4	77,0
12	CO	11	678	765	44,75	53,2
13	CO	5	693	776	42,65	55,6
14	CO	10	694	776	42,95	52,3
15	CO	7	692	763	39,95	52,65
16	CO	4	711	788	32,7	67,1
17	CO ₂	1	750	830	22,7	77,4
18	CO ₂	2	759	781	20,5	79,6
19	CO	6	750	796	22,1	77,4
20	CO ₂	12	677	752	44,85	54,8
21	CO ₂	15	680	773	46,45	53,3
22	CO ₂	20	687	654	41,65	58,4

De logarithmen van de evenwichtsconstanten komen volgens opklimmende oventemperatuur gerangschikt in tabel 17 voor. $\log K_B$ werd berekend met de formule:

$$\log K_B = \log \frac{p_{CO_2}}{p^2_{CO}} = \log \frac{0,01 \cdot \% CO_2 \cdot 760}{(0,01 \cdot \% CO)^2 \cdot P}$$

$\log K_B$ „berekend” volgt uit de vergelijking die voor onze metingen werd afgeleid.

Bij de proeven 12 tot en met 15 werd een porceleinen reactiebuis toegepast. Hierbij zij opgemerkt, dat de punten 13, 14 en 15 dicht bij de lijn van MEYER en SCHEFFER liggen (fig. 14).

De meest waarschijnlijke lijn, die door de meetpunten gelegd kan worden (fig. 14) werd evenals bij de vorige evenwichten met de zwaartepuntenmethode afgeleid.

Het zwaartepunt van de eerste 11 waarnemingen uit tabel 17 heeft tot coördinaten:

$$10^5 \cdot T^{-1} = 104,05 \quad \text{en} \quad \log K_B = 0,144,$$

terwijl de coördinaten van het tweede zwaartepunt zijn:

$$10^5 \cdot T^{-1} = 98,46 \quad \text{en} \quad \log K_B = -0,357.$$

TABEL 17.

Het BOUDOUARD-evenwicht: $2 \text{ CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$; $K_B = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}^2}$

No.	t °C	$10^5 \cdot T^{-1}$	log K_B	log K_B ber.	$\Delta \log K_B$
20	677	105,26	0,179	0,254	-0,075
12	678	105,15	0,196	0,244	-0,048
21	680	104,93	0,206	0,224	-0,018
6	687	104,17	0,171	0,155	+0,016
22	687	104,17	0,152	0,155	-0,003
1	689	103,95	0,095	0,135	-0,040
15	692	103,63	0,157	0,106	+0,051
13	693	103,52	0,131	0,097	+0,034
14	694	103,41	0,187	0,087	+0,100
5	696	103,20	0,031	0,068	-0,037
7	696	103,20	0,079	0,068	+0,011
2	702	102,56	-0,024	0,011	-0,035
4	710	101,73	-0,079	-0,064	-0,015
16	711	101,63	-0,155	-0,074	-0,081
3	714	101,32	-0,081	-0,101	+0,020
17	750	97,75	-0,460	-0,420	-0,040
19	750	97,75	-0,453	-0,420	-0,033
18	759	96,90	-0,502	-0,497	-0,005
11	762	96,62	-0,425	-0,522	+0,097
10	769	95,97	-0,544	-0,580	+0,036
9	773	95,60	-0,578	-0,613	+0,035
8	777	95,24	-0,623	-0,646	+0,023

$$\Sigma \Delta \log K_B = -0,007$$

$$\Sigma (\Delta \log K_B)^2 = 0,0489$$

Hieruit volgt voor het BOUDOUARD-evenwicht de vergelijking:

$$\log K_B = \frac{8962}{T} - 9,181.$$

Voorts hebben wij berekend:

$$m^2_{\log K_B} = 0,0024; m_{\log K_B} = \pm 0,049$$

$$M_A = \pm 380 \text{ en } M_B = \pm 0,37.$$

Aangezien het verschil tusschen onze vergelijking en die van MEYER en SCHEFFER (tabel 22 p. 92) niet bijzonder groot is en daar wij geen reden hebben om de eene vergelijking boven de andere te verkiezen, wilden wij een vergelijking afleiden, die zoolang de afmetingen van MEYER en SCHEFFER als de onze recht deed wedervaren, waartoe wij het volgende opmerken:

1. Onze metingen vertoonen de grootste spreiding (mogelijk veroorzaakt door de schommelingen in de oventemperatuur).

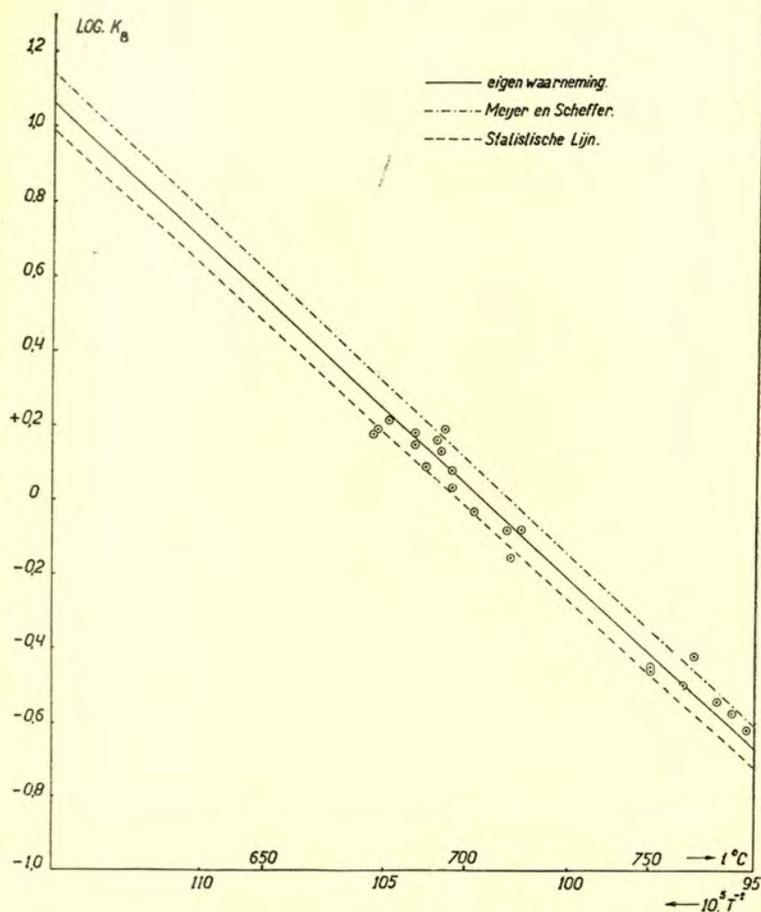


Fig. 14

Het BOUDOUARD-evenwicht $2 \text{ CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{C}$; $K_B = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}^2}$

2. De metingen van MEYER en SCHEFFER werden uitgevoerd over een veel grooter temperatuurtraject 510—750° C).
3. Wij hebben een grooter aantal meetpunten (22 i.p.v. 8), die bijna alle onder de lijn van MEYER en SCHEFFER liggen.

Hieruit concludeerden wij, dat de beste lijn verkregen zal worden door het zwaartepunt van onze metingen te nemen ($10^5 \cdot T^{-1} = 101,25$; $\log K_B = -0,106$) en hierdoor een rechte te trekken met een helling, welke met die van de lijn van MEYER en SCHEFFER overeenkomt.

De vergelijking van het BOUDOUARD-evenwicht wordt dan:

$$\log K_B = \frac{9217}{T} - 9,439.$$

De statistische vergelijking die wij voor het BOUDOUARD-evenwicht hebben afgeleid (tabel 22 p. 92), stemt het beste overeen met de vergelijking, die wij uit onze eigen metingen gevonden hebben. Aan deze overeenstemming mag men echter geen al te groot gewicht hechten, in de eerste plaats omdat laatst vermelde vergelijking niet zuiver statistisch is (zie p. 19) en in de tweede plaats, omdat bij de metingen sortitie van de gassen een rol kan hebben gespeeld (zie p. 9), waardoor de metingen eigenlijk niet goed vergelijkbaar zijn met de berekeningen.

HOOFDSTUK IV.

HET METHAANEVENWICHT

De methode van onderzoek.

De metingen werden uitgevoerd met behulp van twee soortgelijke toestellen als voor het onderzoek over het BOUDOUARD-evenwicht werden gebruikt.

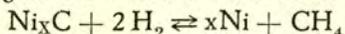
Als reactiebuis werd, in tegenstelling met de proeven van SCHEFFER, DOKKUM en AL, waarbij een porcelein reactiebuis gebezigd werd, een kwartsbuis toegepast.

De katalysator was bij een gedeelte van de proeven Ni + CeO_2 + ThO_2 op asbest, bij het andere gedeelte nikkel op asbest, bereid door 2 gewichtsdeelen nikkeloxyde (zuiver, POULENC) en 1 gewichtsdeel asbestvezels eenige malen af te rooken met salpeterzuur en vervolgens bij 500° te gloeien, waarna de met nikkeloxyde geïmpregneerde asbestvezels in de reactiebuis gebracht en met H_2 gereduceerd werden.

Door gedurende zekeren tijd methaan of aetheen uit een bombe over de katalysator te leiden, boven de overgangstemperatuur van nikkelcarbide ($\pm 420^\circ \text{C}$), werd hierop een hoeveelheid koolstof neergeslagen. De evenwichtsinstellingen van de H_2 -zijde komende, verkregen wij door verlaging van de temperatuur, of door het toestel bij te vullen met waterstof, eveneens uit een bombe afkomstig.

Daar ingevolge de tijdsomstandigheden kort na het begin van onze onderzoekingen over het methaanevenwicht geen bombe-methaan meer te verkrijgen was, hebben wij methaan bereid door inwerking van water op aluminiumcarbide. Dit aluminiumcarbide moest zwavelvrij zijn, daar anders een of andere zwavelverbinding (of zwavelverbindingen?) in het gas kwam, die de katalysator vergiftigde.

Bij onze metingen vonden wij al spoedig een aanmerkelijke afwijking van de resultaten van SCHEFFER, DOKKUM en AL; zoodoende lag het voor de hand om ook enkele contrôlemetingen over het door hen gemeten carbide-evenwicht:



uit te voeren.

Aanvankelijk hebben wij het voor deze proeven benodigde nikkelcarbide bereid door in een kwartsbuis bij $\pm 300^\circ \text{C}$

($t < 420^\circ$) een hoeveelheid nikkelkatalysator gedurende een willekeurig gekozen tijd met aetheen te kolen.

Hierna werd de massa in de reactiebuis overgebracht, het evenwichtstoestel met H_2 gevuld en de metingen van het carbide-evenwicht begonnen bij $\pm 530^\circ C$.

Wij vonden toen voor de evenwichtsconstante aanzienlijk lagere waarden dan SCHEFFER, DOKKUM en AL, waardoor het vermoeden rees, dat bij de behandeling met aetheen meer koolstof op de katalysator was afgescheiden dan het nikkel kan binden als nikkelcarbide, zoodat dus vrije koolstof aanwezig was en naast het carbide-evenwicht, het methaandissociatie-evenwicht zich trachtte in te stellen, waarvan de evenwichtsconstanten een kleinere waarde hebben.

Om dit na te gaan hebben wij de op de katalysator afgescheiden hoeveelheid koolstof nauwkeurig gedoseerd, waarvoor wij een dergelijk toestel, als door H. A. BAHR en TH. BAHR ¹⁾ aangegeven is, hebben toegepast.

Dit apparaatje, in hoofdzaak bestaande uit een glazen vat met een in- en afvoerbuis voor gas, en hetwelk vrij nauwkeurig gewogen kan worden, werd gevuld met nikkeloxyde op asbest 2:1, waarvan de gewichtshoeveelheid nikkeloxyde bekend was. Het nikkeloxyde werd tot constant gewicht gereduceerd in een waterstofstroom bij $\pm 300^\circ C$. De verkregen nikkelkatalysator werd vervolgens gedurende eenigen tijd gekoold met aetheen. De geprecipiteerde hoeveelheid koolstof, in de vorm van nikkelcarbide aanwezig, kon door weging worden bepaald. Wij hebben de koling zoolang voortgezet, tot de gewichtsvermeerdering iets kleiner was dan met de formule van het nikkelcarbide, die volgens BAHR en BAHR Ni_3C is, overeenkwam.

De analyse van de gasmengsels, bestaande uit methaan, waterstof en stikstof, werd uitgevoerd door een gasmonster te verbranden met gloeiend koperoxyde, het hierbij gevormde CO_2 te condenseeren, waarna het $\% CO_2 (CH_4)$ bepaald kon worden.

Het $\% CH_4$ wordt dan gevonden uit:

$$\% CH_4 = \% CO_2 (CH_4) \cdot \frac{\theta_{CH_4}}{\theta_{CO_2}}$$

en het $\% H_2$ uit:

$$\% H_2 = 100 - \% N_2 - \% CH_4.$$

¹⁾ Ber. 61, 2177, 2465 (1928)

Resultaten van de proeven.

De gegevens noodig voor de berekening van de logarithmen der evenwichtsconstanten van het methaandissociatie-evenwicht en de verdere gegevens welke op de meting van het dissociatie-evenwicht betrekking hebben, zijn vereenigd in tabel 18.

TABEL 18.

No.	Van de zijde van	Circulatie-tijd (in etmalen)	t °C	P	Vol. monster	Vol. N ₂	Vol. CO ₂ (CH ₄)	% N ₂	% CH ₄	% H ₂
1	CH ₄	3	702	790	95,57	0,08	10,19	0,1	10,7	89,2
2	CH ₄	4	694	781	94,93	0,10	10,79	0,1	11,4	88,5
3	CH ₄	3	703	830	102,56	0,16	11,39	0,15	11,15	88,7
4	H ₂	1	692	792	104,16	0,31	11,94	0,3	11,5	88,2
5	H ₂	2	700	778	104,39	0,23	11,14	0,2	10,7	89,05
6	H ₂	8	600	792	82,95	0,66	18,80	0,8	22,75	76,45
7	CH ₄	1	702	842	78,47	1,68	9,40	2,15	12,05	85,85
8	CH ₄	2	709	811	74,13	1,73	7,72	2,35	10,45	87,2
9	CH ₄	3	715	790	78,74	1,77	7,89	2,25	10,05	87,7
10	H ₂	3,5	716	785	88,49	2,24	7,97	2,55	9,05	88,4
11	H ₂	4	602	792	59,00	0,04	13,40	0,1	22,8	77,1
12	CH ₄	5	621	822	59,00	0,10	12,74	0,2	21,6	78,2
13	CH ₄	3	799	711	70,71	0,48	3,10	0,7	4,3	95,0
14	H ₂	6	802	790	67,49	1,37	3,20	2,0	4,75	93,25
15	H ₂	7	806	750	74,28	0,73	3,13	1,0	4,2	94,8
16	H ₂	7	492	776	30,49	0,05	14,49	0,2	47,7	52,1
17	H ₂	10	492	776	35,97	0,05	17,56	0,15	49,0	50,85
18	H ₂	14	492	761	51,80	0,12	26,05	0,2	50,5	49,3
19	CH ₄	1,5	480	808	75,86	0,74	40,13	1,0	53,1	45,9
20	H ₂	3	480	784	74,26	0,73	38,62	1,0	52,2	46,8
21	H ₂	4	480	726	74,62	0,64	39,53	0,85	53,2	45,95
22	H ₂	1	703	866	70,34	1,36	8,48	1,95	12,1	85,95
23	H ₂	2	806	930	108,22	2,00	5,48	1,85	5,1	93,05
24	H ₂	2	560	789	56,00	0,38	18,10	0,7	32,4	66,9
25	H ₂	3	557	704	58,90	0,73	19,10	1,2	32,5	66,3
26	CH ₄	5	773	823	89,52	0,10	5,54	0,1	6,2	93,7
27	CH ₄	8	787	797	91,40	0,00	4,90	0,0	5,4	94,6
28	CH ₄	12	791	796	83,58	0,92	4,56	1,1	5,5	93,4
29	CH ₄	6	765	819	90,32	0,09	5,96	0,1	6,6	93,3
30	CH ₄	7	760	806	86,08	0,00	6,27	0,0	7,3	92,7

De proeven 1 t/m 18, chronologisch gerangschikt, werden uitgevoerd met behulp van het eene toestel, de proeven 19 t/m 30, eveneens chronologisch gerangschikt, met behulp van het andere toestel.

De logarithmen van de evenwichtsconstanten, berekend met behulp van de formule:

$$\log K_m = \log \frac{p_{\text{CH}_4}}{p_{\text{H}_2}^2} = \log \frac{0,01 \cdot \% \text{CH}_4 \cdot 760}{(0,01 \cdot \% \text{H}_2)^2 \cdot P}$$

staan in tabel 19, volgens opklimmende oventemperatuur gerangschikt.

TABEL 19.

Het methaanevenwicht: $C + 2 H_2 \rightleftharpoons CH_4$; $K_m = \frac{p_{CH_4}}{p^2_{H_2}}$

No.	t °C	$10^5 \cdot T^{-1}$	log K_m	log K_m ber.	$\Delta \log K_m$
19	480	132,80	0,375	0,374	+0,001
20	480	132,80	0,364	0,374	-0,010
21	480	132,80	0,421	0,374	+0,047
16	492	130,72	0,236	0,287	-0,051
17	492	130,72	0,268	0,287	-0,019
18	492	130,72	0,317	0,287	+0,030
25	557	120,48	-0,098	-0,138	+0,040
24	560	120,05	-0,157	-0,156	-0,001
6	600	114,55	-0,428	-0,384	-0,044
11	602	114,29	-0,434	-0,395	-0,039
12	621	111,86	-0,486	-0,496	+0,010
4	692	103,63	-0,848	-0,837	-0,011
2	694	103,41	-0,849	-0,846	-0,003
5	700	102,77	-0,880	-0,873	-0,007
7	702	102,56	-0,831	-0,882	+0,051
1	702	102,56	-0,888	-0,882	-0,006
3	703	102,46	-0,887	-0,886	-0,001
22	703	102,46	-0,842	-0,886	+0,044
8	709	101,83	-0,890	-0,912	+0,022
9	715	101,21	-0,900	-0,938	-0,038
10	716	101,11	-0,951	-0,942	+0,009
30	760	96,81	-1,096	-1,121	+0,025
29	765	96,34	-1,153	-1,140	-0,013
26	773	95,60	-1,186	-1,171	-0,015
27	787	94,34	-1,240	-1,223	-0,017
28	791	93,98	-1,221	-1,238	+0,017
13	799	93,28	-1,293	-1,267	-0,026
14	802	93,02	-1,279	-1,278	-0,001
15	806	92,68	-1,325	-1,292	-0,033
23	806	92,68	-1,319	-1,292	-0,027

$$\Sigma \Delta \log K_m = -0,008$$

$$\Sigma (\Delta \log K_m)^2 = 0,0222$$

De coördinaten van het zwaartepunt van de eerste 15 waarnemingen uit tabel 19 (fig. 15) zijn:

$$10^5 \cdot T^{-1} = 118,94 \text{ en}$$

$$\log K_m = -0,202.$$

De coördinaten van het tweede zwaartepunt zijn:

$$10^5 \cdot T^{-1} = 97,36$$

$$\log K_m = -1,098,$$

waaruit men voor het methaanevenwicht de vergelijking kan afleiden:

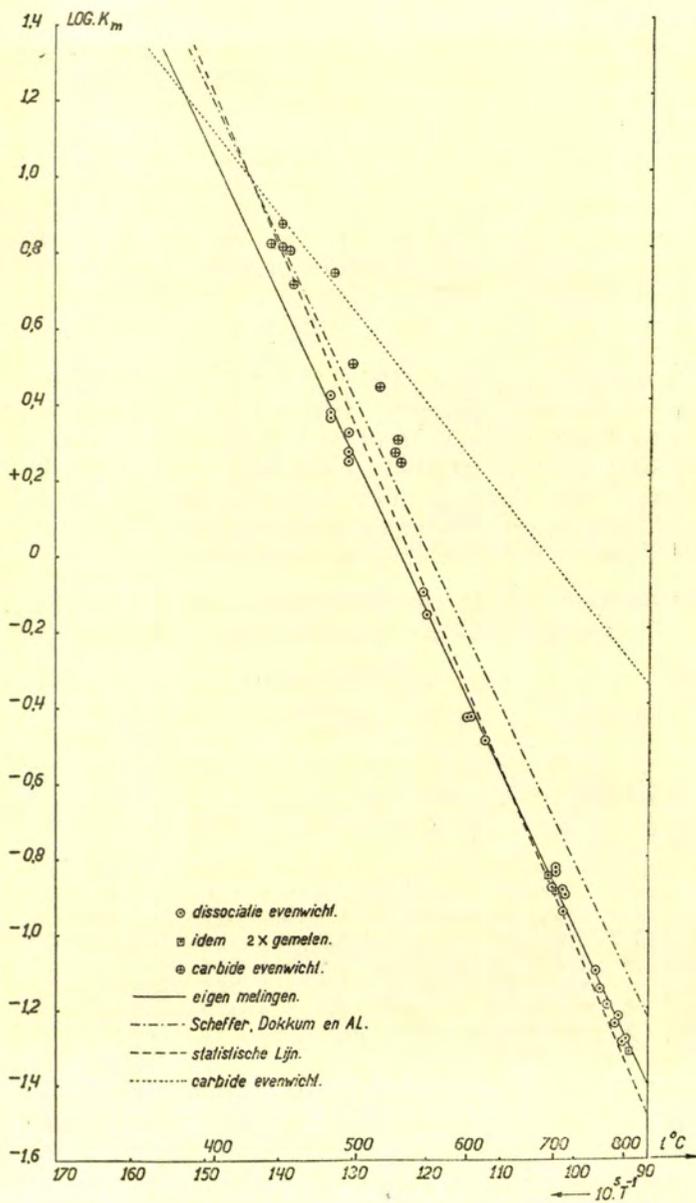
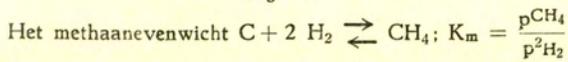


Fig. 15



$$\log K_m = \frac{4152}{T} - 5,140$$

Verder is:

$$m^2_{\log K_m} = 0,00079; m_{\log K_m} = \pm 0,028; M_A = \pm 46; M_B = \pm 0,04.$$

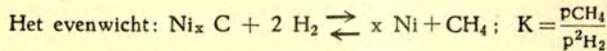
De vergelijking door SCHEFFER, DOKKUM en AL voor dit evenwicht gevonden (tabel 22 p. 92), vertoont wat de constante B betreft, een vrij groot verschil met de onze, terwijl de constante A binnen de middelbare fout overeenstemt. Op een mogelijke verklaring van dit verschil komen wij bij de bespreking van het carbide-evenwicht terug.

De statistische vergelijking (tabel 22 p. 92), verschilt, zooals in de Inleiding reeds werd opgemerkt, vrij sterk van de vergelijking van SCHEFFER, DOKKUM en AL terwijl ook onze metingen niet tot overeenstemming met de statistische berekening hebben geleid.

Volgens onze meening moet de verklaring van dit verschil niet in fouten bij onze metingen worden gezocht, doch in andere factoren, die wij in de Inleiding reeds aangaven.

De resultaten van de controlemetingen over het carbide-evenwicht zijn in chronologische volgorde in tabel 20 opgegeven.

TABEL 20.



No.	Van de zijde van	Circulatie-tijd (in etmalen)	t °C	P	Vol. monster	Vol. N ₂	Vol. CO ₂ (CH ₄)	% N ₂	% CH ₄	% H ₂	10 ⁵ . T ⁻¹	log K	log K ber	Δ log K
1	H ₂	2,5	534	818	57,13	0,53	28,73	0,95	50,5	48,6	123,90	0,298	0,499	-0,201
2	H ₂	6,5	535	821	51,47	0,46	24,71	0,9	48,2	50,9	123,77	0,236	0,495	-0,259
3	H ₂	7,5	531	755	53,10	0,47	25,20	0,9	47,65	51,45	124,37	0,258	0,511	-0,253
4	H ₂	4	437	669	54,25	0,23	35,61	0,4	65,9	33,7	140,83	0,820	0,921	-0,101
5	H ₂	1	450	735	78,20	1,00	51,20	1,3	65,8	32,9	138,31	0,798	0,858	-0,060
6	H ₂	2	445	760	64,33	0,00	44,50	0,0	69,5	30,5	139,28	0,873	0,882	-0,009
7	CH ₄	1	483	740	69,00	0,00	44,70	0,0	65,1	34,9	132,27	0,740	0,707	+0,033
8	CH ₄	1	517	700	47,60	0,00	25,60	0,0	54,0	46,0	126,60	0,443	0,565	-0,122
9	H ₂	1	450	721	60,20	0,00	38,25	0,0	63,8	36,2	138,31	0,710	0,858	-0,148
10	H ₂	2	445	708	60,50	0,10	40,13	0,2	66,6	33,2	139,28	0,812	0,882	-0,070
11	H ₂	2	496	733	63,13	0,12	35,71	0,2	56,8	43,0	130,05	0,503	0,652	-0,149

In deze tabel is log K „berekend” afgeleid uit de vergelijking:

$$\log K = \frac{2492}{T} - 2,589$$

die SCHEFFER, DOKKUM en AL voor het carbide-evenwicht vonden.

Verder is: $\Delta \log K = \log K - \log K$ „berekend”.

Wij begonnen de proeven onder overeenkomstige condities als SCHEFFER c.s.; de katalysator werd gedurende eenigen tijd gekoold met aetheen, waarbij de neergeslagen hoeveelheid koolstof onbekend was en vervolgens werd getracht evenwichtsinstellingen te verkrijgen, komende van de H_2 -zijde (enkele van de proeven zijn in tabel 20 vermeld, no's 1 t.m. 4).

Zoals uit fig. 15 blijkt, liggen de hierbij verkregen waarden van log K aanmerkelijk onder de lijn van het carbide-evenwicht, hetgeen niet veroorzaakt kan worden, doordat het evenwicht nog niet bereikt was, zooals wel blijkt uit de eerste 3 waarnemingen, nagenoeg bij dezelfde temperatuur uitgevoerd, waar met toenemende circulatietijd log K ongeveer constant blijft, zelfs eerder nog wat afneemt, wanneer wij letten op de waarnemingen 1 en 2.

De volgende proeven, na nauwkeurige doseering van de op de katalysator afgescheiden hoeveelheid koolstof uitgevoerd (p. 82), leverden log K-waarden op, waarvan verschillende vrij behoorlijk met het carbide-evenwicht, zooals het door SCHEFFER c.s. gemeten werd, overeenstemmen (no's 5, 6, 7 en 10) doch de overige wijken nog steeds af.

Hierna kwamen wij tot de conclusie, dat de afwijkingen veroorzaakt werden door de ontleding van het nikkcarbide.

In tegenstelling met de genoemde waarnemers n.l., die de temperatuur tot $611^\circ C$ konden opvoeren zonder dat het nikkcarbide ging ontleden, dus tot $\pm 200^\circ$ boven de overgangstemperatuur, vonden wij dat reeds bij $\pm 500^\circ$ merkbare ontleding optrad, hetgeen bleek uit de meetpunten, die bij $\pm 520^\circ$ ongeveer midden tusschen de stabiele lijn en de carbidelijn van SCHEFFER c.s. in gelegen waren.

Waarschijnlijk was dat een gevolg van de grootere activiteit van de door ons gebruikte nikkkatalysator, die absoluut zwavelvrij was, terwijl SCHEFFER, DOKKUM en AL voor de bereiding van hun katalysator uitgegaan zijn van nikkelsulfaat en o.a. methaan hebben gebruikt, dat bereid was door ontleding van aluminiumcarbide met water, waarbij, indien dit carbide zelf niet geheel zwavelvrij is, ook het gas hiermede verontreinigd wordt, zooals wij hebben geconstateerd.

Dat de proeven werkelijk op een ander evenwicht dan het stabiele betrekking hadden, hebben wij aangetoond door na afloop de katalysator gedurende 3 dagen op $\pm 670^\circ$ te verhitten. Nadat wij vervolgens de temperatuur verlaagden, vonden wij een punt van de stabiele lijn (no. 24, tabel 19).

Uit de experimenten 5, 6, 7 en 10 volgt wel, dat wij bovenvermelde vergelijking voor het carbide-evenwicht kunnen aanhouden.

Daar wij voor het dissociatie-evenwicht een andere vergelijking hebben gevonden, wordt de overgangstemperatuur van het nikkelcarbide (snijpunt van de stabiele lijn en de carbidelijn) iets anders, n.l. 378° , in plaats van 420° C.

De eerste serie experimenten, waarbij de katalysator gedurende een willekeurige gekozen tijd gekoold was, begonnen wij bij $\pm 530^{\circ}$, bij welke temperatuur het nikkelcarbide, zooals later bleek, merkbaar ontleedt. Het resultaat hiervan was, dat wij steeds tusschentoestanden vonden, gelegen tusschen de lijn van het dissociatie-evenwicht en de metastabiele carbidelijn in.

Toen wij nu de temperatuur opvoerden tot 700° , vonden wij een punt van de stabiele lijn (no. 22, tabel 19) nadat wij vervolgens de temperatuur verlaagd hadden tot $\pm 530^{\circ}$, vonden wij 2 punten, die iets boven de stabiele lijn lagen (no's 1 en 2, tabel 21).

Wij hebben hierop de katalysator gedurende enkele dagen op 800° verhit en de evenwichtsligging bepaald, die in overeenstemming was met het dissociatie-evenwicht (no. 23 tabel 19).

Vervolgens werd de temperatuur weer verlaagd, waarbij wij nogmaals 2 punten vonden, merkbaar boven de stabiele lijn gelegen. (no's 3 en 4, tabel 21).

TABEL 21.

N ^o .	Van de zijde van	Circ. tijd (in etm.)	t	P	Vol. monster	Vol. N ₂	Vol. CO ₂ (CH ₄)	% N ₂	% CH ₄	% H ₂	10 ⁵ T ⁻¹	log K
1	H ₂	4	526	781	62,44	0,65	27,10	1,05	43,55	55,4	125,16	0,140
2	H ₂	5	522	730	65,26	0,72	28,66	1,1	44,1	54,8	125,79	0,184
3	H ₂	3	529	787	64,82	0,21	28,59	0,3	44,3	55,4	124,69	0,144
4	CH ₄	1	559	732	68,27	1,47	23,89	2,15	35,15	62,7	120,19	-0,033

Dit verschijnsel kan men verklaren door aan te nemen, dat het nikkelcarbide bij de verhitting op 700° en 800° niet volkomen ontleed was. De koolstof, die hierbij door de ontleding van het methaan was ontstaan, omhulde het nog niet ontlede nikkelcarbide, zoodat wij dus het stabiele evenwicht ingesteld kregen.

Toen wij vervolgens de temperatuur weer lieten dalen, gingen C en H₂ over in CH₄, waarbij het nikkelcarbide weer vrij kwam, zoodat een toestand optrad, gelegen tusschen het stabiele evenwicht en het carbide-evenwicht in.

Wij merken echter op dat met deze verklaring een proef van MEYER en SCHEFFER in tegenspraak schijnt, waarbij bleek, dat nikkelcarbide na gedurende een dag in vacuum verhit te zijn, bijna volledig ontleed was.

De aanwezigheid van een zekere hoeveelheid niet ontleed nikkelcarbide kan een verklaring geven voor het feit, dat de lijn van SCHEFFER c.s. voor het dissociatie-evenwicht hooger ligt dan de onze. Deze waarnemers gingen n.l. voor de meting van dit evenwicht steeds uit van het carbide-evenwicht, en verhoogden hierna de temperatuur tot het nikkelcarbide ging ontleden.

Het is hierbij niet onwaarschijnlijk, dat deze ontleding niet volledig plaats had, zoodat zij, evenals wij hebben waargenomen, tusschentoestanden verkregen.

HOOFDSTUK VI.

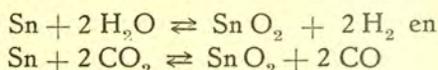
CONCLUSIES EN TOEPASSING.

De evenwichtsvergelijkingen.

In tabel 22 zijn de vergelijkingen voor het BOUDOUARD-, het methaan-, het watergasevenwicht en de hieruit afgeleide evenwichten gegeven, welke volgen uit de metingen van MEYER en SCHEFFER, uit onze metingen en uit statistische en calorimetrische gegevens.

Op de vergelijkingen voor het BOUDOUARD- en het methaan-evenwicht behoeven wij niet in te gaan, daar deze reeds in de Hoofdstukken IV en V werden besproken.

Het watergasevenwicht werd door MEYER en SCHEFFER langs indirecte weg bepaald uit de beide tineevenwichten, n.l.



Verder bepaalden zij dit evenwicht langs directe weg aan een nikkelkatalysator.

Zij kwamen tot de conclusie, dat zij de formule voor het indirect bepaalde evenwicht (9) en de formule voor het direct bepaalde evenwicht (10) mochten combineren tot één formule (11) door de overeenkomstige constanten te middelen.

Uit de grafische voorstelling (fig. 12 p. 68) zien wij, dat onze lijn voor het watergasevenwicht in goede overeenstemming is met de indirecte en de directe lijn van MEYER en SCHEFFER, in het bijzonder met de indirecte.

Daar wij aan de drie evenwichtsvergelijkingen (8), (9) en (10) een zelfde gewicht mogen toekennen, zullen wij de overeenkomstige constanten uit deze vergelijkingen middelen, waardoor wij dan de definitieve vergelijking voor het watergasevenwicht verkrijgen, afgeleid uit drie series metingen, uitgevoerd volgens één zelfde methode.

Eliminatie van de koolstof uit Boudouard- en methaanevenwicht.

Evenals MEYER en SCHEFFER dit gedaan hebben voor het watergasevenwicht, hebben wij met behulp van de waarschijnlijkheidsrekening nagegaan, of de indirect en de direct afgeleide evenwichtsvergelijkingen 11 hetzelfde evenwicht voorstellen,

waarbij dan tevens de vraag beantwoord kon worden, of BOUDOUARD-kool identiek is met methaankool.

De vergelijking van een gasevenwicht $\log K = \frac{A}{T} + B$, zullen wij (zoals wij dit ook op p. 65 deden) schrijven als: $y = Ax + B$.

Van de grootheid x , de reciproke absolute temperatuur dus, zullen wij veronderstellen, dat zij foutloos is.

Wij willen nu de middelbare fout berekenen in de y -waarde, die bij een gekozen x -waarde behoort.

Noemen wij deze x -waarde X en de bijbehorende y -waarde Y , dan bestaat tusschen beide de betrekking: $Y = A \cdot X + B$.

Wij kunnen nu de middelbare fout in Y (M_y)¹⁾ vinden met behulp van de foutenvoortplantingswet, waarbij wij echter moeten bedenken, dat A en B geen van elkaar onafhankelijke grootheden zijn, maar dat ze afhangen van dezelfde gemeten grootheden y_1, y_2, y_3, \dots . Deze afhankelijkheid wordt gegeven door de vergelijkingen (p. 65):

$$A = - \frac{1}{x_z' - x_z} \frac{\sum_1^n y}{n} + \frac{1}{x_z' - x_z} \cdot \frac{\sum_1^{n'} y}{n'} \quad \text{en}$$

$$B = \frac{x_z'}{x_z' - x_z} \cdot \frac{\sum_1^n y}{n} - \frac{x_z}{x_z' - x_z} \frac{\sum_1^{n'} y}{n'}$$

Substitueert men deze waarden in de vergelijking $Y = AX + B$, dan vindt men:

$$Y = \frac{x_z' - X}{(x_z' - x_z) n} \cdot \sum_1^n y - \frac{x_z - X}{(x_z' - x_z) n'} \sum_1^{n'} y$$

Met behulp van de foutenvoortplantingswet vinden wij dan:

$$M_y^2 = \frac{(x_z' - X)^2}{(x_z' - x_z)^2 n^2} \cdot m_y^2 \cdot n + \frac{(x_z - X)^2}{(x_z' - x_z)^2 n'^2} m_y^2 n' =$$

$$= \left\{ X^2 \left(\frac{1}{n} + \frac{1}{n'} \right) - 2X \left(\frac{x_z'}{n} + \frac{x_z}{n'} \right) + \left(\frac{x_z'^2}{n} + \frac{x_z^2}{n'} \right) \right\} \frac{m_y^2}{(x_z' - x_z)^2}$$

Toen wij op deze wijze de middelbare fout in het resultaat (M_y) bij het direct bepaalde evenwicht II berekenden voor drie x waarden in het meetgebied n.l. twee aan de uiteinden en één in het midden, vonden wij niet zoals wij verwachtten, dat de middelbare fout aan de uiteinden ongeveer even groot en grooter dan in het midden was. Om deze reden hebben wij M_y uit onze waarnemingen berekend met behulp van de exacte methode van de kleinste kwadraten.

¹⁾ Opmerking: De middelbare fout M_y is dus iets geheel anders dan m_y , de middelbare fout per waarneming.

TABEL 22.
Overzicht van de evenwichtsvergelijkingen.

Evenwicht	K	Opmerkingen	Vergelijking
BOUDOUARD-evenwicht 1 $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$	$K_B = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p^2_{\text{CO}}}$	(1) Eigen metingen (2) MEYER en SCHEFFER (3) Combinatie van (1) en (2) (4) Statistisch	$\log K_B = \frac{8962}{T} - 9,181$ $\log K_B = \frac{9217}{T} - 9,369$ $\log K_B = \frac{9217}{T} - 9,439$ $\log K_B = \frac{8951}{T} - 9,218$
Methaanevenwicht 2 $\text{C} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4$	$K_m = \frac{p_{\text{CH}_4}}{p^2_{\text{H}_2}}$	(5) Eigen metingen (6) SCHEFFER, DOKKUM en AL (7) Statistisch	$\log K_m = \frac{4152}{T} - 5,140$ $\log K_m = \frac{4108}{T} - 4,924$ $\log K_m = \frac{4602}{T} - 5,636$
Watgaseevenwicht 7 $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	$K_w = \frac{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{H}_2}}$	(8) Eigen metingen, direct (9) MEYER en SCHEFFER, indirect (10) MEYER en SCHEFFER, direct (11) Combinatie van (9) en (10) (12) Combinatie van (8), (9) en (10) (13) Statistisch	$\log K_w = \frac{-1810}{T} + 1,625$ $\log K_w = \frac{-1881}{T} + 1,705$ $\log K_w = \frac{-1860}{T} + 1,662$ $\log K_w = \frac{-1870}{T} + 1,683$ $\log K_w = \frac{-1850}{T} + 1,664$ $\log K_w = \frac{-1858}{T} + 1,695$
Evenwicht II $2\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{CH}_4$	$K_{11} = K_B \cdot K_m = \frac{p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{CH}_4}}{p^2_{\text{CO}} \cdot p^2_{\text{H}_2}}$	(14) Eigen metingen, direct (15) Combinatie van (3) en (5) (16) Combinatie van (14) en (15) (17) Statistisch	$\log K_{11} = \frac{13905}{T} - 15,130$ $\log K_{11} = \frac{13369}{T} - 14,579$ $\log K_{11} = \frac{13637}{T} - 14,854$ $\log K_{11} = \frac{13553}{T} - 14,854$
Evenwicht 9 $\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_4$	$K_9 = K_B \cdot K_m \cdot K_w = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}} \cdot p_{\text{CH}_4}}{p_{\text{CO}} \cdot p^3_{\text{H}_2}}$	(18) Eigen metingen, direct (19) Combinatie van (3), (5) en (12) (20) Statistisch	$\log K_9 = \frac{12095}{T} - 13,505$ $\log K_9 = \frac{11519}{T} - 12,915$ $\log K_9 = \frac{11695}{T} - 13,159$
Evenwicht 8 $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_4$	$K_8 = K_B \cdot K_m \cdot K_w^2 = \frac{p^2_{\text{H}_2\text{O}} \cdot p_{\text{CH}_4}}{p_{\text{CO}_2} \cdot p^4_{\text{H}_2}}$	(21) Eigen metingen, direct (22) Combinatie van (3), (5) en (12) (23) Statistisch	$\log K_8 = \frac{10285}{T} - 11,880$ $\log K_8 = \frac{9669}{T} - 11,251$ $\log K_8 = \frac{9837}{T} - 11,464$
Evenwicht 10 $2\text{H}_2\text{O} + 4\text{CO} \rightleftharpoons \text{CH}_4 + 3\text{CO}_2$	$K_{10} = \frac{K_B \cdot K_m}{K_w^2} = \frac{p_{\text{CH}_4} \cdot p^3_{\text{CO}_2}}{p^2_{\text{H}_2\text{O}} \cdot p^4_{\text{CO}}}$	(24) Eigen metingen, direct (25) Combinatie van (3), (5) en (12) (26) Statistisch	$\log K_{10} = \frac{17525}{T} - 18,380$ $\log K_{10} = \frac{17069}{T} - 17,907$ $\log K_{10} = \frac{17269}{T} - 18,244$
Evenwicht 3 $\text{CO}_2 + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C} + 2\text{H}_2\text{O}$	$K_3 = K_B \cdot K_w^2 = \frac{p^2_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{CO}_2} \cdot p^2_{\text{H}_2}}$	(27) Combinatie van (3) en (12) (28) Statistisch	$\log K_3 = \frac{5517}{T} - 6,111$ $\log K_3 = \frac{5235}{T} - 5,828$
Evenwicht 4 $\text{CO} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C} + \text{H}_2\text{O}$	$K_4 = K_B \cdot K_w = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2}}$	(29) Combinatie van (3) en (12) (30) Statistisch	$\log K_4 = \frac{7367}{T} - 7,775$ $\log K_4 = \frac{7093}{T} - 7,523$
Evenwicht 5 $\text{CH}_4 + 2\text{CO} \rightleftharpoons 3\text{C} + 2\text{H}_2\text{O}$	$K_5 = \frac{K_B^2 \cdot K_w^2}{K_m} = \frac{p^2_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{CH}_4} \cdot p^2_{\text{CO}}}$	(31) Combinatie van (3), (5) en (12) (32) Statistisch	$\log K_5 = \frac{10582}{T} - 10,410$ $\log K_5 = \frac{9584}{T} - 9,410$
Evenwicht 6 $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{C} + 2\text{H}_2\text{O}$	$K_6 = \frac{K_B \cdot K_w^2}{K_m} = \frac{p^2_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{CH}_4} \cdot p_{\text{CO}_2}}$	(33) Combinatie van (3), (5) en (12) (34) Statistisch	$\log K_6 = \frac{1365}{T} - 0,971$ $\log K_6 = \frac{633}{T} - 0,192$

(De vetgedrukte vergelijkingen zijn de definitieve).

Indien wij weer uitgaan van de vergelijking $y = Ax + B$ van het gasevenwicht, dan luidt, volgens de methode van de kleinste kwadraten, de voorwaarde voor het verkrijgen van de meest waarschijnlijke waarden van de constanten A en B uit de waarnemingen, dat de som van de kwadraten der fouten van de waarnemingen een minimum moet zijn.

Noemen wij Δ_i de fout in de y -waarde van het bij elkaar behorende stel waarnemingen (x_i, y_i) , dan is:

$y_i - Ax_i - B = \Delta_i$ en de som van de foutenkwadrateen:

$$\Sigma(\Delta_i)^2 = \Sigma\{(y_i - Ax_i - B)^2\}$$

Hieruit leiden wij de normaalvergelijkingen af:

$$\frac{\partial \Sigma(\Delta_i)^2}{\partial A} = \Sigma\{-2x_i(y_i - Ax_i - B)\} = 0 \text{ of } \Sigma(xy) - A\Sigma(xx) - B\Sigma x = 0,$$

en

$$\frac{\partial \Sigma(\Delta_i)^2}{\partial B} = \Sigma\{-2(y_i - Ax_i - B)\} = 0 \text{ of } \Sigma y - A\Sigma x - nB = 0$$

(n = het totaal aantal waarnemingen)

welke wij zullen schrijven in de gebruikelijke vorm:

$$[xx]A + [x]B - [xy] = 0$$

$$[x]A + nB - [y] = 0$$

Vermenigvuldigen wij beide leden van deze vergelijkingen respectievelijk met de gewichtsgetallen Q_{11} en Q_{12} en tellen wij de aldus verkregen vergelijkingen op, dan volgt hieruit:

$$\{[xx]Q_{11} + [x]Q_{12}\}A + \{[x]Q_{11} + nQ_{12}\}B - \{[xy]Q_{11} + [y]Q_{12}\} = 0 \text{ (I)}$$

Wij kiezen nu Q_{11} en Q_{12} zoodanig dat:

$$[xx]Q_{11} + [x]Q_{12} = 1$$

$$[x]Q_{11} + nQ_{12} = 0$$

Gelet op dit stel gewichtsvergelijkingen, volgt uit vergelijking (I):

$$A = [xy]Q_{11} + [y]Q_{12} \text{ of}$$

$$A = y_1(x_1 Q_{11} + Q_{12}) + y_2(x_2 Q_{11} + Q_{12}) + \dots$$

Duiden wij $x_1 Q_{11} + Q_{12}$ aan door a_1 , dan wordt:

$$A = [a_1 y_1] \text{ en } M^2_A = [a_1 a_1] m^2_y$$

Vermenigvuldigen wij op overeenkomstige wijze beide leden van de normaalvergelijkingen met de gewichtsgetallen Q_{21} en Q_{22} en tellen op, dan verkrijgen wij:

$$\{[xx]Q_{21} + [x]Q_{22}\}A + \{[x]Q_{21} + nQ_{22}\}B - \{[xy]Q_{21} + [y]Q_{22}\} = 0$$

Wij kiezen Q_{21} en Q_{22} zóódanig, dat:

$$\begin{aligned} [xx] Q_{21} + [x] Q_{22} &= 0 \\ [x] Q_{21} + n Q_{22} &= 1, \end{aligned}$$

waarmede een tweede stel gewichtsvergelijkingen is verkregen.

Dan is:

$$\begin{aligned} B &= [xy] Q_{21} + [y] Q_{22} \\ B &= y_1 \{x_1 Q_{21} + Q_{22}\} + y_2 \{x_2 Q_{21} + Q_{22}\} + \dots \end{aligned}$$

Duiden wij $x_i Q_{21} + Q_{22}$ aan door β_i , dan krijgen wij:

$$B = [\beta_i y_i] \text{ en } M^2_B = [\beta_i \beta_i] m^2_y$$

Wij willen nu de middelbare fout berekenen van y bij een bepaalde x -waarde. Duiden wij deze x -waarde aan door X en de bijbehorende y -waarde door Y dan bestaat dus tusschen beide de betrekking $Y = AX + B$.

Om de middelbare fout in Y te vinden, moeten wij weer bedenken, dat A en B niet onafhankelijk van elkaar zijn, maar functies van de gemeten grootheden y_1, y_2, \dots . Vullen wij dus in de betrekking voor Y de gevonden waarden voor A en B in, dan vinden wij:

$$Y = [a_i y_i] X + [\beta_i y_i] = \{[a_i \cdot X + \beta_i] y_i\}.$$

De middelbare fout in Y wordt dan gegeven door:

$$\begin{aligned} M^2_y &= [(a_i X + \beta_i)^2] m^2_y = \{[a_i a_i] X^2 + \\ &\quad + 2 [a_i \beta_i] X + [\beta_i \beta_i]\} m^2_y \end{aligned}$$

Uit de definitie van a_i :

$$\begin{aligned} \text{volgt:} \quad a_i &= x_i Q_{11} + Q_{12} \\ [a_i a_i] &= [a_i x_i] Q_{11} + [a_i] Q_{12} \\ [a_i x_i] &= [x_i x_i] Q_{11} + [x_i] Q_{12} \\ [a_i] &= [x_i] Q_{11} + n Q_{12} \end{aligned}$$

Met behulp van het eerste paar gewichtsvergelijkingen leidt men hieruit af:

$$[a_i] = 0; \quad [a_i x_i] = 1 \text{ en } [a_i a_i] = Q_{11}$$

Op analoge wijze volgt uit de definitie van β_i :

$$\begin{aligned} \beta_i &= x_i Q_{21} + Q_{22} \\ [\beta_i] &= 1; \quad [\beta_i x_i] = 0 \text{ en } [\beta_i \beta_i] = Q_{22} \end{aligned}$$

Door vermenigvuldiging van $\beta_i = x_i Q_{21} + Q_{22}$ met a_i en sommeeren vinden wij $[a_i \beta_i] = [a_i a_i] Q_{21} + [a_i] Q_{22} = Q_{21}$; evenzoo vinden wij door vermenigvuldiging van $a_i = x_i Q_{11} + Q_{12}$ met β_i en sommeeren: $[a_i \beta_i] = Q_{12}$.

Q_{21} en Q_{12} zijn dus aan elkaar gelijk.

Vult men de gevonden waarden voor $[a_1 a_1]$, $[a_1 \beta_1]$ en $[\beta_1 \beta_1]$ in M^2_y in, dan vindt men:

$$M^2_y = \{X^2 Q_{11} + 2 X Q_{12} + Q_{22}\} m^2_y.$$

De waarden van Q_{11} , Q_{12} en Q_{22} volgen uit de twee paren gewichtsvergelijkingen:

$$Q_{11} = \frac{n}{n[xx] - [x]^2}; \quad Q_{12} = Q_{21} = -\frac{[x]}{n[xx] - [x]^2};$$

$$Q_{22} = \frac{[xx]}{n[xx] - [x]^2}$$

A en B volgen onmiddellijk uit de normaalvergelijkingen:

$$A = \frac{n[xy] - [x][y]}{n[xx] - [x]^2}; \quad B = \frac{[y][xx] - [x][xy]}{n[xx] - [x]^2},$$

terwijl $M^2_A = [a_1 a_1] m^2_y = Q_{11} m^2_y$ en $M^2_B = [\beta_1 \beta_1] m^2_y = Q_{22} m^2_y$

De benodigde gegevens voor de berekening van A, B enz., berekend uit tabel 13 p. 67 volgen hieronder:

$$\begin{aligned} [x] &= 0,0273691 \\ [y] &= 2,307 \\ [xy] &= 0,00381368 \\ [xx] &= 0,000030055984 \end{aligned}$$

Hieruit volgt:

$$\begin{aligned} A &= 13809; \quad B = -15,026; \quad Q_{11} = 10720573 \\ Q_{22} &= 12,8887; \quad Q_{12} = -11737; \quad M_A = 170; \quad M_B = 0,19. \end{aligned}$$

Wanneer nu:

$$\begin{aligned} 1^\circ) \quad x &= 0,00117, \text{ dan is } M_y = 0,016 \quad (0,032) \\ 2^\circ) \quad x &= 0,00110, \quad \text{,,} \quad \text{,,} \quad M_y = 0,010 \quad (0,020) \\ 3^\circ) \quad x &= 0,00100, \quad \text{,,} \quad \text{,,} \quad M_y = 0,019 \quad (0,011) \end{aligned}$$

De M_y waarden, tusschen haken geplaatst, zijn berekend met de gegevens van de zwaartepuntenmethode. Het blijkt dus wel, dat voor dit doel deze methode niet nauwkeurig genoeg is.

Wat de constanten A en B betreft, volgens de methode van de kleinste kwadraten berekend, zien wij, dat deze numeriek iets afwijken van de waarden, welke wij oorspronkelijk met de zwaartepuntenmethode vonden. Dit verschil is echter niet noemenswaard, zoodat wij dan ook voor het gemak deze laatste waarden hebben gehandhaafd. Het kleine verschil toont in dit geval de bruikbaarheid van de zwaartepuntenmethode aan.

Denken wij ons aan weerszijden van de lijn voor het direct bepaalde evenwicht 11 (fig. 13 p. 69) de foutenstrook geconstrueerd voor $3 \times$ de middelbare fout, dan zien wij, dat in het geheele meetgebied de indirecte lijn hier binnen valt. De kans, dat de directe lijn buiten deze foutenstrooken ligt is gelijk aan 27×10^{-4} , dus practisch gelijk aan nul.

De conclusie, welke wij hier uit kunnen trekken, is, dat de directe en de indirecte lijn voor het evenwicht 11 goed met elkaar in overeenstemming zijn en klaarblijkelijk hetzelfde evenwicht weergegeven; tevens is hiermede aangetoond, dat BOUDOUARD-kool identiek is met methaankool (vanzelfsprekend binnen de nauwkeurigheid van de metingen).

Wij merken nog op, dat door de gelukkige omstandigheid, dat de indirecte lijn binnen de foutenstrooken voor $3 \times$ de middelbare fout van de directe lijn ligt, wij de foutenstrooken voor de indirecte lijn niet behoeften te berekenen, hetwelk uit den aard der zaak niet eenvoudig zou zijn, daar immers deze lijn gevonden werd uit het BOUDOUARD- en het methaanevenwicht samen.

Om voor het evenwicht 11 de beste vergelijking te verkrijgen, lijkt het voor de hand liggend, evenals dit voor het watergasevenwicht gedaan is, het gemiddelde te nemen van de overeenkomstige constanten uit de direct- en de indirect gevonden vergelijking.

Het verschil tusschen de vergelijkingen (14), (15) en (16) blijkt uit de evenwichtsconstante berekend voor $t = 600^\circ \text{ C}$, bij welke temperatuur de afwijking het grootst is, voorzover het, het temperatuurtraject betreft, waarover het evenwicht langs directe weg werd bepaald.

$$600^\circ \text{ C.} \begin{cases} \log K_{11} \text{ (14), direct} & = 0,80; & K_{11} = 6,31 \\ \log K_{11} \text{ (15), indirect} & = 0,73; & K_{11} = 5,37 \\ \log K_{11} \text{ (16), gemiddeld} & = 0,77; & K_{11} = 5,89 \end{cases}$$

Voor de berekening van de samenstelling van mengsels, waarin zich het homogene evenwicht tusschen de vijf gassen heeft ingesteld, zou men dan gebruik moeten maken van de vergelijkingen (12) en (16).

Indien men deze berekening wil uitvoeren voor het heterogene evenwicht, zou men de vergelijkingen (3), (5) en (12) moeten toepassen.

Uit eenvoudigheidsoogpunt bij het rekenen met de evenwichtsvergelijkingen is het echter gewenscht, dat men de definitieve vergelijking voor $\log K_{11}$ kan vinden door optelling van de overeenkomstige constanten uit de vergelijkingen voor het BOUDOUARD-

en het methaanevenwicht. Aangezien het hier om kleine verschillen gaat, zullen wij voor het evenwicht 11 de direct gevonden vergelijking (14) laten vervallen en uitsluitend de indirect gevonden vergelijking (15) aanhouden, waarmede de moeilijkheid is opgelost.

De directe meting van het evenwicht (11) heeft dus alleen maar gediend om na te gaan, of eliminatie van de koolstof geoorloofd is.

Er blijven dus drie fundamenteele vergelijkingen over, n.l. voor het BOUDOUARD-, het methaan- en het watergasevenwicht, waaruit de overige vergelijkingen zijn af te leiden.

Deze vergelijkingen zijn in tabel 22 vetgedrukt.

Wat de statistische vergelijkingen voor de homogene evenwichten betreft, merken wij ten slotte nog op, dat, zooals uit de grafische voorstellingen (fig. 12 p. 68 en fig. 13 p. 69) blijkt, het verschil met de metingen niet erg groot is.

De bereiding van waterstof uit methaan.

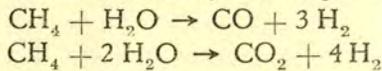
De gevonden evenwichtsvergelijkingen kan men toepassen bij de berekening van verschillende technisch belangrijke processen.¹⁾

Als voorbeeld hiervan zullen wij de bereiding van waterstof uit methaan²⁾ beschouwen.

PARKS en HUFFMAN hebben berekeningen uitgevoerd over de ontleding van methaan in de elementen. Het nadeel van deze omzetting is de vorming van koolstof op de katalysator.

Dit nadeel wordt opgeheven, indien men het methaan, met stoom gemengd, over een voldoende actieve katalysator (b.v. $\text{Ni} + \text{CeO}_2 + \text{ThO}_2$) leidt.

De reacties die plaats hebben zijn de volgende:



Indien wij utgaan van een methaan-stoommengsel, dat op 100 cm^3 , $a \text{ cm}^3 \text{ CH}_4$ bevat, en bedraagt de omzetting van het methaan krachtens de eerste reactie $x \text{ cm}^3$, die volgens de tweede reactie $y \text{ cm}^3$ bij het bereiken van de evenwichtstoestand, dan is de samenstelling van het evenwichtsmengsel, als de totaal druk gelijk aan 1 atmosfeer blijft:

¹⁾ Literatuur: L. F. MAREK en D. A. HAHN. The catalytic oxidation of organic compounds in the vapor phase. New York 1932.
Chimie et industrie 32, 519 (1934).
Le génie civil 115, 462 (1939).

²⁾ In Amerika heeft men de beschikking over groote hoeveelheden methaan, het z.g.n. „natural gas“.

$$\begin{array}{r}
 \text{CH}_4 = a - x - y \text{ cm}^3 \\
 \text{H}_2\text{O} = 100 - a - x - 2y \\
 \text{CO} = x \\
 \text{CO}_2 = y \\
 \text{H}_2 = 3x + 4y \\
 \hline
 \text{totaal} = 100 + 2x + 2y \text{ cm}^3
 \end{array}$$

x , y en de partiaaldrukken der vijf gasen in het evenwichtsmengsel worden bepaald door de volgende vergelijkingen:

$$p_{\text{CH}_4} = \frac{a - x - y}{100 + 2x + 2y}$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{100 - a - x - 2y}{100 + 2x + 2y}$$

$$p_{\text{CO}} = \frac{x}{100 + 2x + 2y}$$

$$p_{\text{CO}_2} = \frac{y}{100 + 2x + 2y}$$

$$p_{\text{H}_2} = \frac{3x + 4y}{100 + 2x + 2y}$$

$$K_w = \frac{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{H}_2}}$$

$$K_{11} = \frac{p_{\text{CH}_4} \cdot p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{H}_2}^2 \cdot p_{\text{CO}}^2}$$

Door eliminatie van de partiaaldrukken kan men hieruit afleiden:

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{x} &= \frac{4 K_w}{100 - a} \cdot \left(\frac{y}{x}\right)^2 + \frac{3 K_w + 2}{100 - a} \cdot \frac{y}{x} + \frac{1}{100 - a} \\
 K_{11} &= \frac{\frac{y}{x} \cdot \left(\frac{a}{x} - \frac{y}{x} - 1\right) \left(\frac{100}{x} + 2 \frac{y}{x} + 2\right)^2}{\left(3 + 4 \frac{y}{x}\right)^2}
 \end{aligned}$$

Uit deze vergelijkingen hebben wij x en y berekend bij enkele temperaturen en a -waarden (tabel 23).

K_w en K_{11} zijn ontleend aan de vergelijkingen (12) en (15) uit tabel 22.

Uit de tabel blijkt, dat de methaanomzetting reeds bij 600° C practisch volledig is in een methaan-stoommengsel met 10 % methaan. De gevormde hoeveelheid koolmonoxyde is hier klein t.o.v. de hoeveelheid kooldioxyde. Bij 800° is de omzetting reeds quantitatief met slechts 70 % stoom in het uitgangsgas, terwijl de

TABEL 23.

Bereiding van waterstof uit methaan en stoom.

t °C.	K _w	K ₁₁	a	x	y	Omzet- tings o/o CH ₄	Samenstelling evenwichtsgasmengsel				
							pCH ₄	pH ₂	pCO ₂	pCO	pH ₂ O
500	0,187	513	30	1,54	9,56	37,0	0,155	0,351	0,078	0,013	0,404
			10	0,58	7,54	81,2	0,016	0,274	0,065	0,005	0,645
600	0,351	5,37	10	1,52	8,36	98,8	0,001	0,317	0,070	0,013	0,599
800	0,871	0,008	30	21,67	8,13	99,3	0,001	0,611	0,051	0,136	0,201
			10	3,07	6,93	100,0	0,000	0,308	0,058	0,026	0,609

hoeveelheid koolmonoxyde die gevormd is, overweegt op de hoeveelheid kooldioxyde.

Drukverhooging kan de methaanomzetting niet bevorderen, zooals uit de reactievergelijkingen blijkt.

STELLINGEN.

I.

De berekening van de ligging van gasevenwichten met behulp van statistische entropiewaarden, heeft praktisch nog weinig beteekenis.

Zie b.v. J. P. W. HOUTMAN, *Chem. Weekblad* 39, 494 (1942).

II.

Volgens H. A. BAHR en Th. BAHR is nikkelcarbide een endotherme verbinding. Dit is onjuist.

Ber. 61, 2181 (1928).

III.

Uit de in den tegenwoordigen tijd nauwkeurig te meten verbrandingswarmten zal men onder toepassing van gemeten of statistisch berekende soortelijke warmten de helling van evenwichtslijnen met vrucht kunnen berekenen.

IV.

In verschillende octrooiaanvragen en octrooischriften, welke betrekking hebben op de uitvoering van gasreacties in trappen, zijn de redenen waarom deze uitvoering in trappen geschiedt, onvoldoende gefundeerd.

Zie b.v. Britsch octrooischrift 267535.

V.

Het opmaken van de meest waarschijnlijke evenwichtsvergelijking met behulp van twee series waarnemingen, die op verschillende wijzen zijn verkregen, is over het algemeen onmogelijk, wegens onvoldoende gegevens betreffende de gewichtsgetalen.

Dit proefschrift p. 97.

VI.

Uit de metingen van gasevenwichten en de hieruit afgeleide evenwichtsconstanten bij verschillende temperaturen is geen conclusie te trekken betreffende de nauwkeurigheid van de analytische bepaling van de gassen afzonderlijk indien het aantal in het evenwicht optredende gassen vier of meer bedraagt.

VII.

Bij de ijking van een thermo-element en een millivoltmeter kan zich de moeilijkheid voordoen, dat deze bij een gewenschte temperatuur niet mogelijk is, doordat er voor deze temperatuur geen geschikte ijkstof bestaat. In dit geval is het gewenscht een ijk-methode toe te passen, zooals b.v. door ons werd beschreven.

Dit proefschrift Hoofdstuk I.

VIII.

De schatting van de ouderdom van uraanhoudende aardlagen met behulp van het bekende ontledingsschema van uraan tot uraanlood, berust op de veronderstelling, dat al het zich in het uraanerts bevindende uraanlood volgens genoemd schema ontstaan is. Dit behoeft echter niet het geval te zijn.

IX.

Ten onrechte meent FREDENHAGEN dat in het door hem beschouwde geval de wet van DUHEM-MARGULES niet geldig is.

K. FREDENHAGEN, *Z. Elektrochem.* **49**, 68 (1943).

X.

De opvatting van BUSSE, dat bij het onderzoek over de constitutie van gevulcaniseerde rubber de chemische methoden vrijwel zijn doodgeloopen, wordt door VAN DER MEER terecht weersproken.

W. F. BUSSE, *Ind. Eng. Chem.* **31**, 1391 (1939).

S. VAN DER MEER, *Diss. Delft* 1943, p. 30.

XI.

Ten onrechte wordt in boeken over de geschiedenis der chemie stilzweigend de meening gehuldigd, dat de „atomoi” van DEMOKRITOS en LEUKIPPOS dezelfde beteekenis hebben als de „moderne atomen”.

F. M. JAEGER, *Elementen en atomen eens en thans*, p. 34, (1918).

E. A. VON LIPPMANN, *Entstehung und Ausbreitung der Alchemie*, p. 133, Springer 1919.

XII.

De verklaring in het leerboek van HOLLEMAN gegeven over het verzilveren met kaliumzilvercyanide is onjuist.

A. F. HOLLEMAN, *Leerboek der anorganische scheikunde*, bewerkt door E. H. BÜCHNER, p. 535, Wolters 1942.

XIII.

Thoriumoxalaat kan men het best in oplossing brengen door het af te rooken met zwavelzuur. Zie daarentegen:

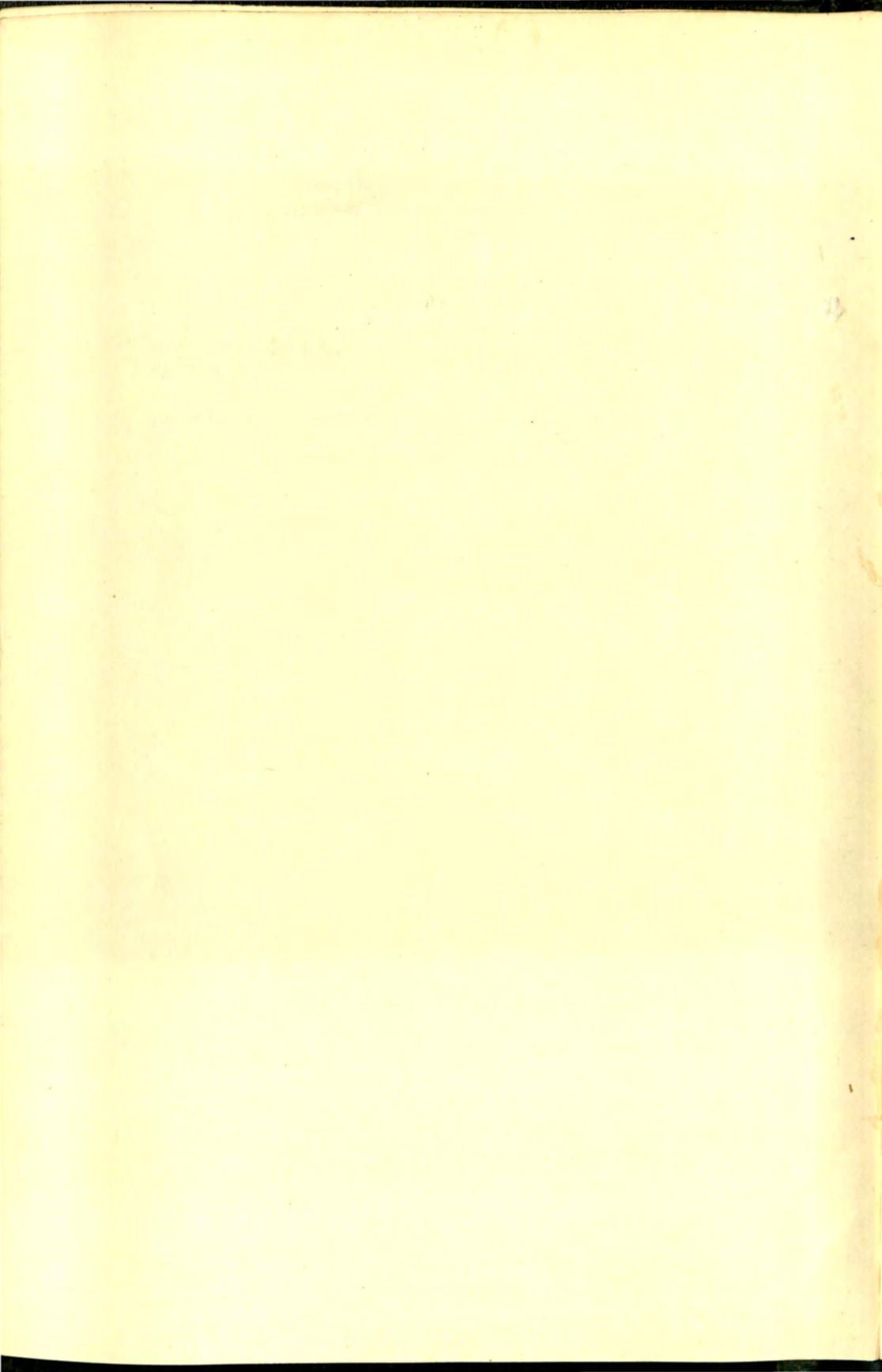
H. und W. BILTZ Uebungsbeispiele aus der unorganischen Experimentalchemie p. 227, Leipzig 1920.

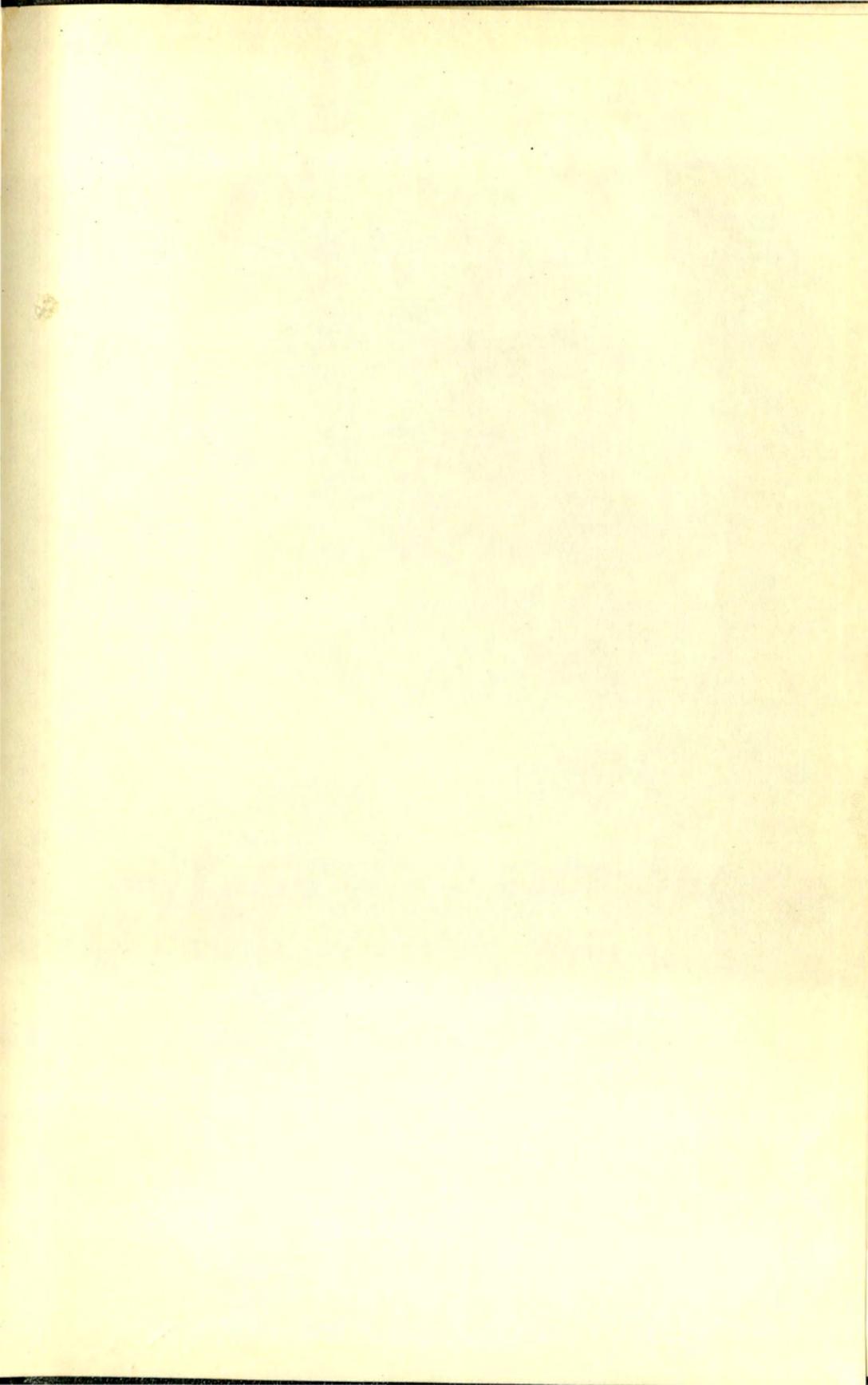
XIV.

Voor mengsels van vloeistoffen die geen groote afwijking van de wet van RAOULT vertoonen zou volgens VAN LAAR moeten gelden dat de mengwarmte bij eerste benadering evenredig is met de volumenverandering. Dit is echter niet in overeenstemming met de experimenten.

J. J. VAN LAAR. Die Thermodynamik einheitlicher Stoffe und binärer Gemische p. 168, Noordhoff 1935.

G. C. SCHMIDT, Z. phys. Chem. 121, 252 (1926).





FECHA DE DEVOLUCION

El lector se obliga a devolver este libro antes del vencimiento de préstamo señalado por el último sello.



