

# DE LANGZAME VERBRANDING VAN METHAAN

## 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.  
C. B. BIEZENO, HOOGLEERAAR IN DE  
AFDEELING DER WERKTUIGBOUW-  
KUNDE EN SCHEEPSBOUWKUNDE,  
VOOR EEN COMMISSIE UIT DEN  
SENAAT TE VERDEDIGEN OP DON-  
DERDAG 11 NOVEMBER 1937, DES  
NAMIDDAGS TE VIER UUR, DOOR

PIETER NICOLAAS DEGENS JR.

SCHEIKUNDIG INGENIEUR

GEBOREN TE WELTEVREDEN



GEDRUKT BIJ DRUKKERIJ WALTMAN — DELFT, 1937

1012 P 957

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

AAN MIJN OUDERS  
AAN MIJN VROUW

## INHOUD.

	pag.
INLEIDING . . . . .	9
HOOFDSTUK I.	
<b>Methode van onderzoek.</b>	
Beschrijving van het toestel . . . . .	15
Analyse van het reactiemengsel . . . . .	16
Correctie op de berekening van de gassamenstelling	21
Voorbeeld van de berekening van de resultaten van een doorstroomproef . . . . .	24
HOOFDSTUK II.	
<b>De ontleding en oxydatie van mierenzuur bij 700° C.</b>	
De ontleding van mierenzuur . . . . .	29
De oxydatie van mierenzuur . . . . .	31
HOOFDSTUK III.	
<b>De ontleding en oxydatie van formaldehyde . . . . .</b>	<b>35</b>
HOOFDSTUK IV.	
<b>De ontleding en oxydatie van methylalcohol bij 700° C.</b>	
De bereiding van zuivere absolute methylalcohol	39
De ontleding van methylalcohol . . . . .	42
De oxydatie van methylalcohol . . . . .	42
De berekening van het quantitative verloop langs de verschillende reactiewegen . . . . .	46

	pag.
HOOFDSTUK V.	
Peroxydevorming bij de methylalcoholoxydatie . . . .	50
HOOFDSTUK VI.	
De oxydatie van methylalcohol bij 600° C . . . . .	60
HOOFDSTUK VII.	
De oxydatie van methaan . . . . .	63
CH <sub>4</sub> -luchtmengsels . . . . .	65
CH <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub> OH-luchtmengsels en CH <sub>4</sub> -HCOH-luchtmengsels	66
RESUMÉ . . . . .	72

---

„Herziet Uw werk, zolang het U nog niet geheel voldoet en wapen U daarbij met geduld en volharding.”

(Afscheidscollege Prof. Dr. H. TER MEULEN 1936.)

## INLEIDING.

Hoewel er over de langzame verbranding van methaan reeds zeer veel is gepubliceerd, kan men zich van het juiste oxydatie-schema nog geen duidelijk beeld vormen, omdat de verschillende proefnemingen steeds onder zóó sterk van elkander afwijkende omstandigheden werden uitgevoerd, dat de invloed van een bepaalde factor op de verbranding niet kon worden ontdekt. Het aantal grootheden, dat een dergelijke verbranding beïnvloedt, is zóó groot, dat het mechanisme alleen kan worden gevonden door systematisch de waarde van één grootheid of althans van zoo weinig mogelijk grootheden te varieeren en die van alle overige constant te houden. Bovendien is het dan wenschelijk de bij de oxydatie optredende tusschenproducten elk afzonderlijk, onder overigens zooveel mogelijk gelijke omstandigheden, aan oxydatie te onderwerpen.

Hoewel dus het verbrandingsmechanisme van methaan (en ook van de andere koolwaterstoffen) nog niet voldoende zeker bekend is, zijn er wel reeds verschillende verbrandingstheorieën opgesteld. <sup>1)</sup>

De twee theorieën, welke men het meest in de literatuur aantreft, zijn zeer in het kort aangegeven:

---

<sup>1)</sup> Een zeer goed overzicht hiervan vindt men in :

P. A. JONQUIÈRE: De verhinderig der CH<sub>4</sub>-luchtexplosies door DOOVERS 1934, pag. 67—105.

ELLIS: The Chemistry of Petroleum Derivatives (1935).

MAREK HAHN: Catalytic oxydation of organic compounds in the vapor phase (1932).

- 1°. de hydroxylatietheorie van BONE, waar verondersteld wordt, dat bij de oxydatie van een koolwaterstof het zuurstofatoom zich in eerste instantie tusschen het waterstofatoom en het koolstofatoom dringt en derhalve een hydroxylgroep vormt;
- 2°. de peroxydetheorie, waar als eerste tusschentrap van de koolwaterstofverbranding de vorming van een peroxyde aangenomen wordt.

Het is duidelijk dat volgens deze twee theorieën bij de methaanverbranding als eerste tusschentrap der verbranding twee zeer verschillende stoffen zouden moeten ontstaan, n.l. volgens de hydroxylatietheorie van BONE: methylalcohol en volgens de peroxydetheorie: één of ander peroxyde b.v.  $\text{CH}_4\text{O}_2$ .

Zooals reeds gezegd zijn de tot nu toe uitgevoerde experimenten over de methaanverbranding niet toereikend om voor dat geval over de geldigheid van één dezer theorieën te beslissen. Zelfs al zou het optreden òf van methylalcohol òf van een peroxyde tijdens de oxydatie kunnen worden aangetoond, dan dient nog met de mogelijkheid rekening te worden gehouden, dat deze stoffen door nevenreacties ontstaan en dus bij de oxydatie slechts een ondergeschikte rol spelen, terwijl anderzijds het feit, dat men één dezer stoffen niét kan aantoonen, niet uitsluit, dat de oxydatie toch geheel over deze stoffen verloopt. Is immers de oxydatie-snelheid van methylalcohol, onder overigens dezelfde omstandigheden, veel grooter dan haar vormingssnelheid, dan kan de in het reactiemengsel aanwezige hoeveelheid zóó klein blijven, dat ze niet aantoonbaar is. Het is duidelijk, dat in een dergelijk geval de oxydatie van methylalcohol, afzonderlijk bestudeerd, opheldering van het mechanisme kan geven.

In dit proefschrift wordt nu een poging gedaan om het mechanisme van de methaanverbranding ondubbelzinnig vast te stellen.

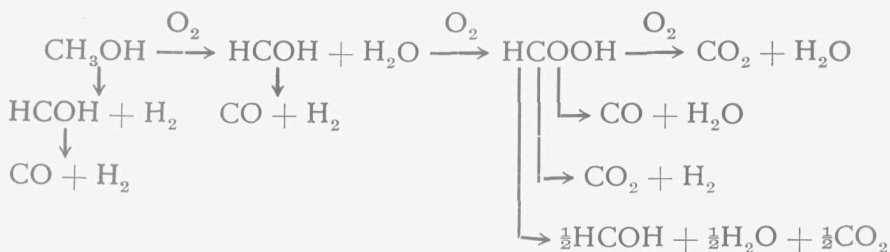
Daar de theorie van BONE veronderstelt, dat de oxydatie van methaan over methylalcohol verloopt, dient o.a. de oxy-

datie van methylalcohol afzonderlijk bestudeerd te worden onder dezelfde omstandigheden als de methaanverbranding.

*Alle oxydatieproeven zijn door mij uitgevoerd door het te oxydeeren gas, met lucht gemengd, onder één atmosfeer totaalddruk door een capillaire kwartsbuis te leiden zonder katalysator.*

Daar onder deze omstandigheden methaan pas bij 600° C. à 700° C. begint te reageeren <sup>1)</sup> zijn de oxydaties van de stoffen, die als tusschenproduct zouden kunnen optreden, ook steeds bij deze temperaturen uitgevoerd.

Indien de hydroxylatietheorie van BONE toegepast wordt op de verbranding van methylalcohol komt men tot een schema als 't navolgende:



Dit schema kan men zich in zes deelen gesplitst denken, hoewel de reacties natuurlijk alle gelijktijdig verlopen, n.l.:

- A: de thermische ontleding van CH<sub>3</sub>OH
- B: de oxydatie van CH<sub>3</sub>OH
- C: de thermische ontleding van HCOH
- D: de oxydatie van HCOH
- E: de thermische ontleding van HCOOH
- F: de oxydatie van HCOOH

We zullen nu eerst nagaan, wat er van deze afzonderlijke reacties in de literatuur bekend is.

<sup>1)</sup> Zie o.a. WHEELER and BLAIR: J. Soc. Chem. Ind. 1923, 42 T, 81.  
FREAR: J. Am. Chem. Soc. 1934, 56, 305.

A. De thermische ontleding van  $\text{CH}_3\text{OH}$  is voornamelijk bestudeerd met tal van verschillende katalysatoren met de bedoeling langs dezen weg te komen tot een fabriekmatige bereiding van formaldehyde. Ook zijn er enkele onderzoekers geweest, die de thermische ontleding van  $\text{CH}_3\text{OH}$  zonder gebruikmaking van een katalysator bestudeerd hebben.

Volgens IPATIEV <sup>1)</sup> is de ontledingssnelheid van  $\text{CH}_3\text{OH}$  bij  $900^\circ \text{C}$ . nog zeer gering.

Indien  $\text{CH}_3\text{OH}$  bij  $400^\circ\text{--}475^\circ \text{C}$ . zonder katalysator in een gesloten vat verhit wordt <sup>2)</sup>, verlopen voornamelijk de twee volgende reacties n.l.  $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{HCOH} + \text{H}_2$  en  $\text{HCOH} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$ , en bovendien eenige nevenreacties, waarbij behalve water slechts gasvormige ontledingsproducten ontstaan. Deze zijn  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  en  $\text{H}_2\text{O}$  <sup>2 en 3)</sup>.

Ook KOZO KASHIMA <sup>4)</sup>, die Japansche klei- en KOMATSU <sup>5)</sup>, die koper als katalysator gebruikte, toonden de aanwezigheid van  $\text{CH}_4$  en  $\text{C}_2\text{H}_4$  aan als nevenproducten bij de methylalcohol-ontleding.

B. De oxydatie van  $\text{CH}_3\text{OH}$  tot  $\text{HCOH} + \text{H}_2\text{O}$  werd alleen bestudeerd bij aanwezigheid van katalysatoren en bij lage temperatuur. Uit deze proeven is niet uit te maken of de aanmerkelijke hoeveelheid  $\text{HCOH}$  is ontstaan door oxydatie of door ontleding der  $\text{CH}_3\text{OH}$ .

C. Formaldehyde begint bij  $300^\circ \text{C}$ . <sup>6)</sup> reeds merkbaar te ontleden in  $\text{CO} + \text{H}_2$ , welke reactie onder deze omstandigheden niet omkeerbaar is. Bij  $550^\circ \text{C}$ . vond MEDVEDEV onder bepaalde omstandigheden een ontleding van ongeveer 45 % en

1) IPATIEV: Ber. 1902, **35**, 1055.

2) HERNDON and EMMET REID: J. Am. Chem. Soc. 1928, **50**, 3067.

3) BONE and DAVIES: J. Chem. Soc. 1914, **105**, 1691.

4) KOZO KASHIMA: Chem. Abs. 1930, **24**, 1616.

5) SHIGERU KOMATSU: Chem. Abs. 1928, **22**, 1265.

6) MEDVEDEV: Chem. Abs. 1926, **20**, 2273.

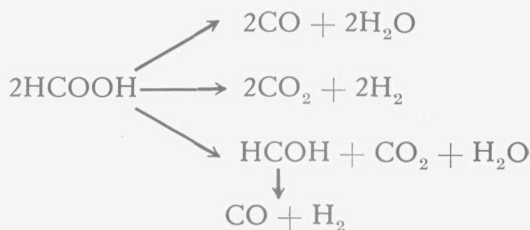
bij 700° C. van 98 %. Volgens dit onderzoek zou de concentratie van de HCOH geen invloed op de ontledingssnelheid hebben; de glaswand daarentegen wel.

BONE and SMITH <sup>1)</sup> vonden als ontledingsproducten bij 500° C.: CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> en H<sub>2</sub> en verkregen bij 700° C. momentaan vrijwel alleen CO en H<sub>2</sub>.

FLETSCHER <sup>2)</sup> deed proeven over de ontleding van formaldehyde bij drukken van 30—400 mm. en een temperatuur van 500°—600° C, waaruit hij concludeerde, dat behalve de homogene hoofdgasreactie HCOH → CO + H<sub>2</sub> ook nog condensatiereacties optreden en dat vocht weinig invloed op de reacties heeft.

D. Gasvormig formaldehyde reageert met zuurstof in de verhouding 2 : 1 bij 300° C. in een pyrexbuis reeds zeer snel <sup>3)</sup>, waarbij als reactieproducten voornamelijk CO en H<sub>2</sub>O optreden met een weinig CO<sub>2</sub> en H<sub>2</sub>. (In deze verhandeling vindt men quantitative gegevens over deze verbranding, terwijl geconstateerd werd, dat een geringe niet nader bepaalde hoeveelheid HCOOH ontstaat).

E. De ontleding van mierenzuur geschiedt volgens drie gelijktijdig verlopende reacties, n.l.



1) BONE and SMITH: J. Chem. Soc. 1905, **87**, 910; GAUTIER, Compt.rend. **150**, 1725.

2) FLETSCHER: Proc. Roy. Soc. 1934, **146**, 357.

3) SPENCE: J. Chem. Soc. 1936, 649.

Hoeveel mierenzuur er respectievelijk langs de verschillende trappen ontleedt, is zeer sterk afhankelijk van de omstandigheden, waaronder de proeven worden uitgevoerd. HINSHELWOOD <sup>1)</sup> verkreeg zelfs onder zoo zorgvuldig mogelijk gelijk gekozen omstandigheden geen reproduceerbare resultaten. De quantitative gegevens in de verschillende publicaties <sup>2)</sup> over meergenoemde ontleding hebben voor mijn onderzoek dan ook weinig waarde.

F. Over de oxydatie van mierenzuur in gasvormigen toestand kon geen literatuur gevonden worden.

De voor mijn onderzoek belangrijkste conclusies, die uit de door mij aangehaalde publicaties kunnen worden getrokken, zijn:

- a) de ontleding van  $\text{CH}_3\text{OH}$  bij  $700^\circ \text{C}$ . is gering;
- b) de ontleding van  $\text{HCOH}$  is bij  $700^\circ \text{C}$ . vrijwel quantitief;
- c) bij de quantitative bestudeering van het oxydatieschema van  $\text{CH}_3\text{OH}$  moet men op de volgende bestanddeelen bedacht zijn en quantitatief naast elkaar bepalen t.w.:  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{HCOH}$ ,  $\text{HCOOH}$  en  $\text{H}_2\text{O}$ .

Terwijl de bepaling van deze stoffen voldoende is om het schema van BONE te controleren, dient in verband met de peroxyde-theorie tevens nog gelet te worden op een eventuele vorming van peroxyden tijdens de oxydaties.

---

<sup>1)</sup> HINSHELWOOD: Proc. Roy. Soc. 1922, **100A**, 575.

<sup>2)</sup> Zie o.a. HINSHELWOOD: J. Chem. Soc. 1923, **123**, 1014, 1333.  
ENGELDER: J. Phys. Chem. 1926, **30**, 470, 476.

CLARK and TOPLEY: J. Phys. Chem. 1928, **32**, 121.

## HOOFDSTUK I.

### Methode van onderzoek.

#### A. Beschrijving van het toestel.

Voor de oxydatieproeven werd als oxydatiemiddel lucht gebruikt, die eerst door waschfleschjes met respectievelijk KOH (2 : 1) en gec.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1,84) borrelt en daarna door een snelheidsmeter stroomt (zie figuur in de bijlagen). Deze snelheidsmeter bestaat uit een niveaubuis A, geplaatst in kwik, waarmede men de grootte van de gassnelheid kan regelen. Zorgt men, dat steeds eenige lucht door A ontwijkt, dan wordt de druk van het gas aan het benedeneinde van de capillair a uitsluitend bepaald door de diepte, waartoe de buis in A in het kwik is ondergedompeld. Het drukverschil aan de beide uiteinden van de capillair wordt aangegeven door den manometer B, welke gevuld is met gec.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1,84). Dit drukverschil bepaalt bij een gegeven capillair de stroomsnelheid van de lucht.

Na den snelheidsmeter passeert de lucht twee spiraalwaschflesschen, gevuld met  $\text{CH}_3\text{OH}$  (of  $\text{HCOOH}$ ), en een druppelvanger, welke geplaatst zijn in een 5 l. beker glas met water, dat op een bepaalde temperatuur gehouden wordt. De waschflesschen staan met hun bovenkant minstens 5 cm. onder het waterniveau om condensatie tegen te gaan. Voor een gelijkmatige warmteverdeling is nog een roerinrichting in het beker glas aangebracht.

De temperatuur van het waterbad wordt nu zoodanig geregeld, dat uit de druppelvanger een gasmengsel komt met de gewenschte verhouding van  $\text{CH}_3\text{OH}$  ( $\text{HCOOH}$ ) en lucht.

Het gasmengsel stroomt dan in de capillaire reactiebuis van kwarts, die in een electriche oven ligt. Om condensatie van vloeistof in de verbindingsbuis tusschen druppelvanger en oven

tegen te gaan zijn de volgende voorzorgsmaatregelen genomen. Om deze buis is, voorzoover ze boven het waterniveau uitsteekt, een koperspiraal gewikkeld, waaromheen weer asbestkoord, loopende van 5 cm. onder het waterniveau tot in de reactieoven. Om het horizontale gedeelte is zekerheidshalve nog een electrisch verwarmingsoventje aangebracht en om de bocht een electrische verwarmingspiraal.

Na de reactieoven gepasseerd te zijn, borrelt het reactiemengsel respectievelijk door een condensatievat met water (Ia), dat in ijs staat, een condensatievat (Ib), gekoeld met een mengsel van vast koolzuur en aceton ( $-78^{\circ}$  C.) en een condensatievat (II), gekoeld met vloeibare lucht ( $-190^{\circ}$  C.).

In Ia wordt uit het reactiemengsel de  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{HCOH}$ ,  $\text{HCOOH}$  en  $\text{H}_2\text{O}$  gewasschen; vat Ib dient om eventueel nog meegevoerde damp tegen te houden.

In vat II wordt de  $\text{CO}_2$  ( $\text{C}_x\text{H}_y$ ) quantitatief vastgelegd en eventueel nog een gedeelte van de  $\text{CH}_4$ . Het restgas wordt dan boven water opgevangen in een gashouder, waarin de druk op één atmosfeer gehouden wordt (af te lezen op den tusschengeschakelden open watermanometer) door een uitstroomniveaubuisje.

Men moet den opvangdruk op 1 atm. houden, aangezien anders bij een geringen overdruk de mogelijkheid bestaat dat — indien het restgas voornamelijk uit lucht bestaat — er in het condensatievat, gekoeld op  $-190^{\circ}$  C. een mengsel van  $\text{O}_2$  en  $\text{N}_2$  zou kunnen condenseeren, wat moeilijkheden zou geven bij de interpretatie der proeven.

#### *B. Analyse van het reactiemengsel.*

In het reactiemengsel kan men de onderstaande producten verwachten:



Bij de doorstroomproef zelf is reeds een gedeeltelijke scheiding van deze bestanddeelen verkregen, n.l. in vat Ia en Ib

vindt men  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{HCOH}$ ,  $\text{HCOOH}$ , en  $\text{H}_2\text{O}$ , in vat II  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_x\text{H}_y$  ( $\text{CH}_4$ ) en in den gashouder de resteerende gassen.

*a. Analyse van het condensaat in Ia en Ib.*

Voor de quantitative bepaling van  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{HCOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  en  $\text{H}_2\text{O}$  naast elkaar werden de volgende analysemethoden toegepast.

*Sombepaling.*

De som van bovengenoemde producten werd gevonden door directe weging van de condensatievaten Ia en Ib vóór en na de doorstroomproef, waarna de vaten grondig uitgespoeld werden in een maatkolfje van  $100 \text{ cm}^3$ , hetwelk dan tot dat volume werd aangevuld.

*HCOOH-bepaling.* <sup>1)</sup>

Men kan dit zuur dadelijk titreeren met  $\text{NaOH}$  en phenolphthaleïne als indicator.

Aangezien er bij de proef zeer weinig  $\text{HCOOH}$  gevormd wordt, werd een  $0.01 \text{ n}$   $\text{NaOH}$  gebruikt. Voor de titratie werd het gedestilleerde water  $\text{CO}_2$ -vrij gemaakt door  $\text{N}_2$  door de oplossing te laten borrelen, daarna werd  $10 \text{ cm}^3$  van de te onderzoeken vloeistof toegevoegd welke, zooals later zal blijken, geen merkbare hoeveelheid  $\text{CO}_2$  bevat en ten slotte onder  $\text{N}_2$ -doorgang met loog getitreerd.

$1 \text{ cm}^3$   $1 \text{ n}$   $\text{NaOH}$  komt overeen met  $46 \text{ mg}$ .  $\text{HCOOH}$ .

*HCOH-bepaling.*

Hiervoor werd de methode ROMIJN <sup>2)</sup> toegepast. Formalde-

<sup>1)</sup> H. MEYER: Nachweis und Bestimmung organischer Verbindungen pag. 97 (1933).

WHEELER: Analyst 1923, 48, 10.

<sup>2)</sup> MACH, HERRMANN: Z. Anal. Chem. 1923, 62, 116.

SIGNER: Helv. Chim. Acta 1930, 13, 43.

hyde wordt n.l. door  $J_2$  in alkalische oplossing langzaam quantitief tot mierenzuur geoxydeerd.



De uitvoering der proef geschiedt als volgt: aan de te onderzoeken oplossing laat men 25—50 cm<sup>3</sup> 0.1n  $J_2$  toevloeden en voegt daarna zooveel 2n NaOH toe, totdat de kleur der oplossing naar helgeel overslaat. Na 3 uur staan zuurt men de oplossing aan met  $\pm 10$  cm<sup>3</sup>. 2n HCl en titreert de overmaat  $J_2$  met 0.1 n  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  terug.

Methylalcohol en mierenzuur storen deze reactie niet, wel zouden aceton en acetaldehyde dit doen, zelfs in sporen. De juistheid der methode werd herhaaldelijk door blanco proeven gecontroleerd.

1 cm<sup>3</sup> 1 n  $J_2$  komt overeen met 15 mg. HCOH.

#### *CH<sub>3</sub>OH-bepaling.*

Van de methoden, die in de literatuur <sup>1)</sup> worden aangegeven voor de  $\text{CH}_3\text{OH}$ -bepaling naast HCOH leek mij de methode van BLANK en FINKENBEINER <sup>2)</sup> de meest geschikte.

Deze methode berust op het feit, dat eerst de totaalsom van  $\text{CH}_3\text{OH}$ , HCOH en HCOOH bepaald wordt door oxydatie met een zure  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -oplossing, waarbij de drie stoffen overgaan in  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  en waaruit dan-na aftrek van de tevoren bepaalde hoeveelheden HCOH en HCOOH- de hoeveelheid  $\text{CH}_3\text{OH}$  dus indirect berekend kan worden. Al spoedig bleek dat het mij onmogelijk was met het opgegeven recept kloppende waarden te verkrijgen <sup>3)</sup>; de oorzaak hiervan is hoofdzakelijk te wijten aan de zuurconcentratie. De methode is toen aan de hand van de later verschenen publicatie van SNETHLAGE <sup>4)</sup> gewijzigd, gecontroleerd door  $\text{CH}_3\text{OH}$ , HCOH en

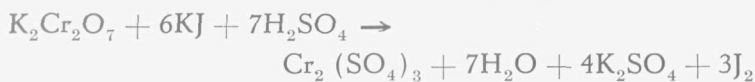
<sup>1)</sup> DOBRINER: Z. Anal. Chem. 1906, **45**, 123; BAMBERGER: Z. Angew. Chem. 1904, 1246.

<sup>2)</sup> BLANK and FINKENBEINER: Ber. 1906, **39**, 1326.

<sup>3)</sup> Zie ook LOCKEMANN, CRONER: Z. Anal. Chem. 1915, **54**, 19.

<sup>4)</sup> SNETHLAGE: Z. Anal. Chem. 1935, 321.

HCOOH afzonderlijk en gemengd te bepalen en ten slotte als volgt uitgevoerd: aan 50 cm<sup>3</sup>. 0,1 n K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-opl. wordt 28 cm<sup>3</sup>. gec. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1,84) en 10 cm<sup>3</sup>. van de te onderzoeken oplossing (waarin niet meer dan ± 15 mg. CH<sub>3</sub>OH aanwezig mag zijn) onder ijskoeling toegevoegd. De zuurconcentratie is dan ± 40 %. Deze oplossing laat men een nacht staan of houdt men ongeveer 15 min. op 100° C., waarna het grootste gedeelte van het zuur geneutraliseerd wordt met 5 cm<sup>3</sup>. 10n KOH. Dan voegt men 25 cm<sup>3</sup>. 0.4 n KJ opl. toe, laat alles ± 1 min. staan, verdunt dan op 300 cm<sup>3</sup>. met water en titreert de vrijgekomen J<sub>2</sub> terug met 0.1 n Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Men kent nu het totaal K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-verbruik voor de oxydatie van CH<sub>3</sub>OH, HCOH plus HCOOH. De reacties die verlopen, zijn de volgende:



1 mol K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> geeft 3O af, dus 1 l. 1 n K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> bevat 1/6 mol K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> zoodat

$$1 \text{ cm}^3 \text{ 1 n K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 1/6 \text{ m.mol CH}_3\text{OH} = 5.33 \text{ mg. CH}_3\text{OH}$$

$$1 \text{ cm}^3 \text{ 1 n K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 1/4 \text{ m.mol HCOH} = 7.50 \text{ mg. HCOH}$$

$$1 \text{ cm}^3 \text{ 1 n K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 1/2 \text{ m.mol HCOOH} = 23.00 \text{ mg. HCOOH}$$

of anders uitgedrukt

$$1 \text{ mg. CH}_3\text{OH} = \frac{10}{5.33} \text{ cm}^3 \text{ 0.1 n K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$$

$$1 \text{ mg. HCOH} = \frac{10}{7.50} \text{ cm}^3 \text{ 0.1 n K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$$

$$1 \text{ mg. HCOOH} = \frac{10}{23.00} \text{ cm}^3 \text{ 0.1 n K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$$

Men kan nu uit het bovenstaande berekenen, hoeveel  $\text{cm}^3$  0.1 n  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  respectievelijk gebruikt zijn voor de bekende hoeveelheden HCOH en HCOOH en uit het verschil met het totaalverbruik aan 0.1 n  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  het aantal  $\text{cm}^3$   $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , dat door de  $\text{CH}_3\text{OH}$  verdwenen is. Hierdoor is nu ook de hoeveelheid  $\text{CH}_3\text{OH}$  in de oplossing bekend.

*H<sub>2</sub>O-bepaling.*

Men kent de respectievelijke hoeveelheden aan  $\text{CH}_3\text{OH}$ , HCOH en HCOOH en bovendien door weging de som van de vier producten, dus ook de gevormde hoeveelheid water.

Over het onderzoek naar peroxyden in vat I<sup>a</sup> komen we in Hoofdstuk V pag. 50 terug.

*b. Analyse van de gassen in den gashouder.*

De gassen, die men hierin kan verwachten, zijn:  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ , CO en  $\text{CH}_4$ .

De  $\text{CH}_4$  zou voor een gedeelte ook in vat II ( $-190^\circ \text{C.}$ ) kunnen condenseeren, indien de partiëlespanning van de  $\text{CH}_4$  grooter zou zijn dan 25 mm. kwikdruk. Het zal blijken, dat dit slechts bij de methaanproeven het geval is geweest.

De analyse van de vijf genoemde gassen is uitgevoerd met het toestel beschreven in het Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas. <sup>1)</sup> Men verbrandt het gasmengsel, eventueel onder toevoeging van  $\text{H}_2$ , eerst over  $\text{CuO}$ , waarbij  $\text{H}_2\text{O}$  en  $\text{CO}_2$  gevormd worden; de  $\text{CO}_2$  wordt vastgelegd in een U-buis, gekoeld in vloeibare lucht; de  $\text{N}_2$  wordt afgepompt en daarna de  $\text{CO}_2$ . Bekend is nu  $\text{N}_2$ ;  $(\text{CO} + \text{CH}_4)$  en  $(\text{O}_2 + \text{H}_2)$ .

*O<sub>2</sub>-bepaling. <sup>2)</sup>*

De zuurstof wordt bepaald door absorptie in een alkalische pyrogallolopplossing. Deze oplossing bestaat uit een mengsel

<sup>1)</sup> Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas 1930; 1059.

<sup>2)</sup> TREADWELL 1927 (II) pag. 666.

van 1 volumedeel van een 25 % pyrogalloloplossing met 5 à 6 volumedeelen gec. KOH (3 : 2).

*CO-bepaling.* <sup>1)</sup>

De CO wordt door  $J_2O_5$  quantitatief tot  $CO_2$  geoxydeerd, waarbij de  $CH_4$  niet aangetast wordt. De  $CO_2$  wordt dan via de kwikpomp in een buret opgevangen (zie verder de oorspronkelijke publicatie).

Nu is dus bekend:  $N_2$ ,  $O_2$ , CO,  $(CO + CH_4)$  en  $(H_2 + O_2)$ , derhalve ook de  $H_2$  en  $CH_4$  afzonderlijk.

*c. Analyse van het  $CO_2$ - $C_xH_y$ -mengsel uit condensatievat II.*

De gassen, die in II condenseeren, ( $CH_4$  is gewoonlijk te weinig in II aanwezig om te kunnen condenseeren) brengt men via de kwikpomp in een gasburet (gasreservoir). Vóór de analyse wordt in het gasmengsel eerst de  $CO_2$  bepaald door absorptie in een KOH pipet. Het resterende gas  $C_xH_y$  wordt in broomwater gebracht om te zien of men met een onverzadigde verbinding te maken heeft.

Uit een tweede gasmonster wordt eveneens  $CO_2$  verwijderd, het restgas in meergenoemd analysetoestel over CuO verbrand, de gevormde  $CO_2$  gemeten en uit de volumevermeerdering bepaald hoeveel koolstofatomen er per molecuul in dit gas aanwezig zijn.

Uit een derde gasmonster werd het gas, na  $CO_2$ -absorptie, met  $H_2$ -toevoeging over een nikkelkatalysator gehydreerd, waarbij uit de contractie der  $H_2$  bepaald kan worden of men, althans in hoofdzaak, met  $C_2H_4$  of  $C_2H_2$  te doen heeft.

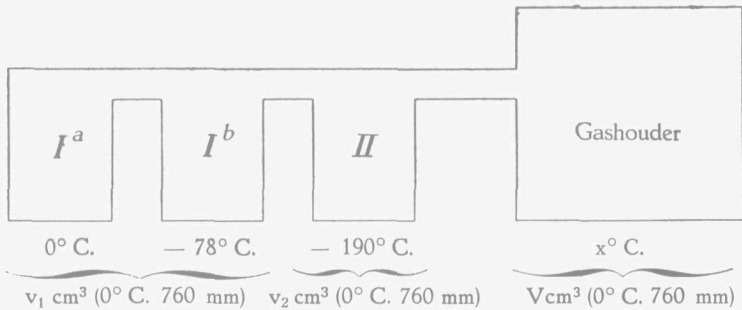
*C. Correctie op de berekening van de gassenstelling.*

Bij een beschouwing van de apparatuur, gebruikt voor de doorstroomproeven, zal het duidelijk zijn, dat bij het aanzetten der proef in het gedeelte vanaf de reactiebuis tot den gas-

<sup>1)</sup> MEYER, SLOOFF: Rec. Trav. Chem. 1935, 800.

houder (die bij het begin der proef geheel met water gevuld is) lucht aanwezig is, terwijl bij het beëindigen der proef zich in dat gedeelte het reactiegas bevindt.

Bij de uitrekening der proef moet hiermede rekening gehouden worden.



Bovenstaande figuur stelt schematisch het gedeelte voor van de reactiebuis tot en met den gashouder. De hoeveelheden gas  $v_1$  en  $v_2$ , welke de vaten Ia en Ib (temp. resp.  $0^\circ \text{C.}$  en  $-78^\circ \text{C.}$ ) en II (temp.  $-190^\circ \text{C.}$ ) kunnen bevatten, zijn, omgerekend op  $0^\circ \text{C.}$  en 760 mm., respectievelijk  $71 \text{ cm}^3$  en  $80 \text{ cm}^3$ . (Hierbij zijn meegerekend de volumina der buizen tusschen II en den gashouder V).

Op den buitenkant van den gashouder is een strook millimeterpapier aangebracht, waarop de gasvolumina zijn aangegeven, welke met verschillende standen van het waterniveau in den gashouder correspondeeren. Het volume van het opgevangen gas is dus dadelijk af te lezen. Omgerekend op droog gas van  $0^\circ \text{C.}$  en 760 mm wordt dit volume door V aangeduid.

Toestand bij het begin van de proef:

$(v_1 + v_2) \text{ cm}^3$  lucht, bestaande uit 79 %  $\text{N}_2$  en 21 %  $\text{O}_2$ .

Toestand bij het eind van de oxydatieproef:

$v_1 \text{ cm}^3$  reactiegas, waaruit  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{HCOH}$ ,  $\text{HCOOH}$  en vrijwel alle  $\text{H}_2\text{O}$  zijn verdwenen.

$v_2$  cm<sup>3</sup> reactiegas, waaruit tevens CO<sub>2</sub> door condensatie is verwijderd.

a cm<sup>3</sup> droog gas (in hoofdzaak CO<sub>2</sub>), die in vat II zijn gcondenseerd.

$(V - v_1 - v_2)$  cm<sup>3</sup> koolzuurvrij reactiegas en  $(v_1 + v_2)$  cm<sup>3</sup> lucht, welke samen in den gashouder zijn opgevangen.

De totaal gevormde hoeveelheid reactiegas (zonder HCOH, enz.) is  $(V + a)$  cm<sup>3</sup>.

Veronderstelt men nu, dat uit de gasanalyse is gevonden dat in  $V$  aanwezig is  $b$  % N<sub>2</sub>,  $c$  % O<sub>2</sub>,  $d$  % H<sub>2</sub>,  $e$  % CO en  $f$  % CH<sub>4</sub>, dan kan uit bovenstaande gegevens vrij nauwkeurig berekend worden, hoeveel van de afzonderlijke bestanddeelen in het reactiegas aanwezig is.

CO<sub>2</sub>. Er is a cm<sup>3</sup> CO<sub>2</sub> aanwezig op

$$[(V - v_1 - v_2) + v_2 + a] \text{ cm}^3$$

reactiegas, zoodat het percentage CO<sub>2</sub> in het reactiegas

$$\frac{a}{V - v_1 + a} \times 100 \% \text{ bedraagt.}$$

De totaal gevormde hoeveelheid CO<sub>2</sub> is dan

$$\frac{V + a}{100} \times \frac{100a}{V - v_1 + a} = \frac{a(V + a)}{V - v_1 + a} \text{ cm}^3 \text{ CO}_2.$$

De geringe hoeveelheid CO<sub>2</sub>, die in 5 cm<sup>3</sup> water, welke in Ia aanwezig zijn, oplost, is verwaarloosbaar klein.

N<sub>2</sub>. In den gashouder is aanwezig een hoeveelheid stikstof, die afkomstig is uit de oorspronkelijk aanwezige  $(v_1 + v_2)$  cm<sup>3</sup> lucht, welke zonder verandering in den gashouder zijn gekomen en uit het doorgestroomde reactiegas. Het laatstgenoemde gedeelte bedraagt derhalve:

$$\frac{bV}{100} - \frac{(v_1 + v_2) 79}{100} \text{ cm}^3$$

De hoeveelheid CO<sub>2</sub>-vrij reactiegas, welke in den gashouder

aanwezig is, bedraagt  $(V - v_1 - v_2)$  cm<sup>3</sup>. Het volume van het totale CO<sub>2</sub>-vrije reactiegas is:

$$V + a - \frac{a(V + a)}{V - v_1 + a} \text{ cm}^3 = \frac{(V + a)(V - v_1)}{V - v_1 + a} \text{ cm}^3.$$

De totaal in het toestel ingevoerde hoeveelheid N<sub>2</sub> is dus:

$$[bV - (v_1 + v_2) 79] \times \frac{(V + a)(V - v_1)}{100(V - v_1 - v_2)(V - v_1 + a)} \text{ cm}^3 \text{ N}_2.$$

Toegepast op de andere bestanddeelen van het reactiegas, blijkt uit analoge berekening, dat de hoeveelheid van elk dezer bestanddeelen in het totale reactiegas gevonden wordt, door de hoeveelheid, in den gashouder aanwezig, te vermenigvuldigen met de factor g:

$$g = \frac{(V + a)(V - v_1)}{100(V - v_1 - v_2)(V - v_1 + a)}.$$

De totale hoeveelheden van de verschillende bestanddeelen van het reactiegas zijn dus respectievelijk:

$$\begin{aligned} \text{N}_2 &: [bV - (v_1 + v_2) \times 79] \times g \text{ cm}^3 \\ \text{O}_2 &: [cV - (v_1 + v_2) \times 21] \times g \text{ cm}^3 \\ \text{H}_2 &: d \times V \times g \text{ cm}^3 \\ \text{CO} &: e \times V \times g \text{ cm}^3 \\ \text{CH}_4 &: f \times V \times g \text{ cm}^3 \\ \text{CO}_2 &: \frac{a(V + a)}{V - v_1 + a} \text{ cm}^3 \end{aligned}$$

*D. Voorbeeld van de berekening van de resultaten van een doorstroomproef.*

Ter verduidelijking zal hieronder de berekening van de resultaten van één oxydatieproef van methylalcohol uitvoerig behandeld worden.

Proef No. 29. (zie bijlagen tabel V)

Temperatuur van de reactieoven: 700° C.

Temperatuur van het CH<sub>3</sub>OH-bad: 36.7° C.

Duur van de proef: 40 minuten.

Barometerstand: 760 mm.

Reactiegas, opgevangen in den gashouder:

$$2030 \text{ cm}^3. (25.8^\circ \text{ C.}, 760 \text{ mm}) = 2030 \times \frac{273}{298.8} \times \frac{735}{760} = \\ = 1794 \text{ cm}^3 \text{ droog gas } 0^\circ \text{ C. } 760 \text{ mm (V)}$$

Opgevangen  $\text{CO}_2$ :  $30.8 \text{ cm}^3$  ( $25.5^\circ \text{ C}$ , 760 mm)

$$= 30.8 \times \frac{273}{298.8} \times \frac{735}{760} = 27.2 \text{ cm}^3 \text{ droog } \text{CO}_2.$$

Gewicht van het condensaat in Ia en Ib, dus de som van



Analyse van het condensaat:

$\text{HCOOH}$  : 27.7 mg. = 0.60 m.mol.

$\text{HCOH}$  : 20.0 mg. = 0.67 m.mol.

$\text{CH}_3\text{OH}$  : 80.3 mg. = 2.51 m.mol.

$\text{H}_2\text{O}$  : 371.8 mg. = 20.66 m.mol.

Gasanalyse van het gas in den gashouder:

$\text{N}_2$  : 55,5 %

$\text{O}_2$  : 2.2 %

$\text{H}_2$  : 21.5 %

$\text{CO}$  : 20.3 %

$\text{CH}_4$  : 0.5 %

Berekening van de juiste hoeveelheden  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$  enz. met toepassing van de correctiefactor g, waarbij alle gasvolumina worden opgegeven bij  $0^\circ \text{ C}$ . en 760 mm Hg druk.

Het moleculair gasvolume is voor alle gassen aangenomen op 22.4 L.

$$\begin{aligned} \text{Factor } g &: \frac{(V + a)(V - v_1)}{100(V - v_1 - v_2)(V - v_1 + a)} = \\ &= \frac{1821 \times 1723}{100 \times 1643 \times 1750} = 1.0913 \times 10^{-2} \end{aligned}$$

Totaal  $N_2$  en  $O_2$  uit de lucht toegevoerd:

$$N_2 : (55,5 \times 1794 - 79 \times 151) \times g = 956 \text{ cm}^3$$

$$O_2 : \frac{956}{79} \times 100 \times \frac{21}{100} = 254 \text{ cm}^3 = 11,35 \text{ m.mol.}$$

$$\text{Totaal lucht doorgevoerd: } \frac{956}{79} \times 100 = 1211 \text{ cm}^3.$$

In het gasmengsel teruggevonden:

$$O_2 : (2,2 \times 1794 - 21 \times 151) \times g = 8,5 \text{ cm}^3 = 0,38 \text{ m.mol.}$$

$$H_2 : 21,5 \times 1794 \times g = 421 \text{ cm}^3 = 18,79 \text{ m.mol.}$$

$$CO : 20,3 \times 1794 \times g = 397 \text{ cm}^3 = 17,74 \text{ m.mol.}$$

$$CO_2 : \frac{27,2 \times 1821}{1750} = 28,3 \text{ cm}^3 = 1,26 \text{ m.mol.}$$

$$CH_4 : 0,5 \times 1794 \times g = 9,8 \text{ cm}^3 = 0,44 \text{ m.mol.}$$

Totaal toegevoerde hoeveelheid  $CH_3OH$ , gevonden uit de som van de C-houdende stoffen:

$$\begin{aligned} (0,67 + 0,60 + 2,51 + 17,74 + 0,44 + 1,26) = \\ = 23,22 \text{ m.mol} = 520 \text{ cm}^3. \end{aligned}$$

$$\text{Verhouding } CH_3OH : O_2 = 520 : 254 = 2,0 : 1.$$

Het percentage  $CH_3OH$  in het gebruikte  $CH_3OH$ -luchtmengsel is  $\frac{520}{1731} \times 100 \% = 30,0 \%$ .

Omgerekend op het gebruik van 25,0 m. at. koolstof in den vorm van  $CH_3OH$  vindt men voor de hoeveelheden der reactieproducten:

$$\text{HCOH} : \frac{0.67 \times 25}{23.22} = 0.7 \text{ m.mol.}$$

$$\text{HCOOH} : \frac{0.60 \times 25}{23.22} = 0.6 \text{ m.mol.}$$

$$\text{CH}_3\text{OH} : \frac{2.51 \times 25}{23.22} = 2.7 \text{ m.mol.}$$

$$\text{H}_2\text{O} : \frac{20.66 \times 25}{23.22} = 22.2 \text{ m.mol.}$$

$$\text{O}_2 \text{ uit de lucht} : \frac{11.35 \times 25}{23.22} = 12.2 \text{ m.mol.}$$

$$\text{O}_2 \text{ teruggevonden} : \frac{0.38 \times 25}{23.22} = 0.4 \text{ m.mol.}$$

$$\text{H}_2 \text{ gevonden} : \frac{18.79 \times 25}{23.22} = 20.2 \text{ m.mol.}$$

$$\text{CO} \quad \text{,,} : \frac{17.74 \times 25}{23.22} = 19.1 \text{ m.mol.}$$

$$\text{CO}_2 \quad \text{,,} : \frac{1.26 \times 25}{23.22} = 1.4 \text{ m.mol.}$$

$$\text{CH}_4 \quad \text{,,} : \frac{0.44 \times 25}{23.22} = 0.5 \text{ m.mol.}$$

Voor vrijwel alle proeven zijn de hoeveelheden der verkregen reactieproducten steeds omgerekend op een gebruik van 25.0 m. at. C in den vorm van respectievelijk HCOOH, HCOH en CH<sub>3</sub>OH, omdat bij elke proef ongeveer van deze massa is uitgegaan.

Om den contacttijd te benaderen moet men den inhoud van het gedeelte van de reactiebuis kennen, dat in de elektrische oven ligt en veronderstellen, dat in den geheelen oven een temperatuur van 700° C. heerscht en het gasmengsel ook reeds dadelijk deze temperatuur zal hebben aangenomen.

De diameter van de kwartsbuis is bepaald door uitwegen met kwik en bedroeg 1.65 mm; 40 cm van de buis ligt in den

oven, dus de inhoud van de verwarmde reactieruimte bedraagt:

$$400 \times 0.825^2 \times 3.14 = 855 \text{ mm}^3 = 0.855 \text{ cm}^3$$

Verder moet men nog het gasvolume kennen, dat door de reactiebuis is gegaan en den tijd, die daarvoor noodig is geweest. Voor het gasvolume is het gemiddelde volume genomen van het begin- en eind-gasmengsel.

De contacttijd is dan:

$$\frac{0.855 \times 40 \times 60 \times 273 \times 760}{973 \times 760 \times \frac{(1731 + 2368)}{2}} = 0.28 \text{ sec.}$$

De waarnemingen van de verrichte proeven vindt men in de bijlagen in tabelvorm verzameld, waarbij de getallen steeds zijn opgegeven in milli-mol.

---

## HOOFDSTUK II.

### De ontleding en oxydatie van mierenzuur bij 700° C.

Voor de onderstaande proeven heb ik 99.8 % mierenzuur gebruikt uit den handel. Gedurende de proefreeks bleef het mierenzuurgehalte praktisch constant.

Om de ontledings- en oxydatieproeven onder zooveel mogelijk vergelijkbare omstandigheden uit te voeren, heb ik bij de eerste de verhouding  $\text{HCOOH} : \text{N}_2$  en bij de tweede de verhouding  $\text{HCOOH} : \text{lucht}$  gekozen als 1 : 4 à 5. Deze verhouding werd bereikt door het gas te leiden door een mierenzuuroplossing van geschikt gekozen temperatuur.

De apparatuur (zie figuur in de bijlagen) werd, vanaf de waschflesschen tot en met de ovenbuis voor de ontledingsproeven vooraf met  $\text{N}_2$  uitgespoeld door eenige malen vacuum te zuigen en dan  $\text{N}_2$  (uit een bombe) toe te laten. De gebruikte  $\text{N}_2$  bleek slechts 0.02 %  $\text{O}_2$  te bevatten, <sup>1)</sup> welke hoeveelheid te verwaarloozen is. Bovendien werd het stuk na de ovenbuis ook met  $\text{N}_2$  doorgespoeld, zoodat geen  $\text{O}_2$ -correctie behoefde te worden toegepast voor den beginstand van de proef.

In tabel I en II (zie bijlagen) zijn de resultaten van de ontledings- en oxydatieproeven, verricht bij 700° C met verschillende doorstroomsnelheden, verzameld.

De verhouding  $\text{HCOOH} : \text{lucht}$  ( $\text{N}_2$ ) was moeilijk constant te houden door den grooten temperatuurinvloed op de mierenzuurdampspanning.

#### A. De ontleding van mierenzuur.

De ontleding van mierenzuur kan volgens de literatuur langs drie verschillende reacties verlopen (zie pag. 13, n.l.:

<sup>1)</sup> Geanalyseerd volgens de methode, beschreven in het Chem. Weekblad 1935, 32, 373 (G. MEYER en W. L. GHIJSEN).



Onder de omstandigheden van tabel I (zie bijlagen) kan geen formaldehyde of hoogstens een spoor daarvan in het condensaat aangetoond worden.

Formaldehyde wordt dus waarschijnlijk bij de ontleding van HCOOH onder de gegeven proefomstandigheden niet gevormd, daar formaldehyde bij 700° C. niet snel in CO en H<sub>2</sub> ontleeft (zie pag. 36). De resultaten moeten dus verklaard worden door de reacties (1) en (2) alleen. Uit tabel I blijkt ook dat de hoeveelheden CO en H<sub>2</sub>O, respectievelijk CO<sub>2</sub> en H<sub>2</sub> bij alle proeven vrijwel gelijk zijn.

Het is echter nog mogelijk dat slechts òf reactie (1) òf reactie (2) optreedt en daarna de reactie



verloopt. De evenwichtsconstante <sup>2)</sup> voor dit evenwicht is bij 700° C:

$$K = \frac{(\text{CO}_2) (\text{H}_2)}{(\text{CO}) (\text{H}_2\text{O})} = 0,616$$

zodat bij de experimenten van tabel I van evenwichtsinstelling geen sprake is en de gassen steeds méér CO en H<sub>2</sub>O bevatten dan met het evenwicht correspondeert. Verloopt dus slechts één der twee reacties (1) of (2), gevolgd door de watergasreactie, dan kan dit alleen reactie (1) zijn. Om nu na te gaan of een interpretatie van de proeven van tabel I zou kunnen gegeven worden door de reactie (1), gevolgd door de

<sup>1)</sup> Opm.: Door het geheele werk heen zijn de reacties met nummers aangegeven en voor dezelfde reactie is ook steeds hetzelfde nummer aangehouden.

<sup>2)</sup> W. REINDERS: Zeitschr. für Phys. Chem. 1927, 130, 405.

watergasreactie, heb ik onderzocht of in  $\text{CO-H}_2\text{O-N}_2$  mengsels onder de gekozen omstandigheden reactie optreedt.

No. v. d. proef	Temp. oven	$\text{CO} : \text{H}_2\text{O} : \text{N}_2$	Contact-tijd in sec.	Vóór de proef in m. mol.		Ná de proef in m. mol.			
				CO	$\text{H}_2\text{O}$	CO	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{CO}_2$	$\text{H}_2$
10	$700^\circ$	3 : 2 : 10	0.24	10.0	6.1	9.9	6.0	0.1	0.1
11	$800^\circ$	3 : 2 : 10	0.22	10.0	7.8	9.0	6.8	1.0	1.1

Bij  $700^\circ$  C. verloopt reactie (4) onder de gegeven omstandigheden practisch niet, bij  $800^\circ$  C. begint ze merkbaar op te treden.

Bij de ontleding van mierenzuur bij  $700^\circ$  C. heeft men dus inderdaad met twee afzonderlijke reacties (1) en (2) te maken.

De omzettingen volgens deze twee reacties zijn aangegeven in de twee laatste kolommen van tabel I.

Hieruit volgt duidelijk, dat reactie (1) sneller verloopt dan reactie (2).

### B. De oxydatie van mierenzuur.

De proeven van tabel II (zie bijlagen) bewijzen, dat de hoeveelheid mierenzuur, die bij vrijwel dezelfde partiëlespanning en bij dezelfde contacttijd in tegenwoordigheid van zuurstof wordt omgezet, in het algemeen aanmerkelijk grooter is dan bij afwezigheid van zuurstof. De proeven kunnen dus niet verklaard worden door de ontledingen (1) en (2) en de daarop volgende verbranding van de brandbare producten, welke door deze ontledingen gevormd worden, n.l.  $\text{CO}$  en  $\text{H}_2$ . Er treedt dus zonder twijfel een directe verbranding van mierenzuur op. Het ligt voor de hand dat deze verbranding plaats heeft volgens de vergelijking:



Het feit, dat de hoeveelheid CO en H<sub>2</sub> bij de oxydatieproeven onder overigens gelijke omstandigheden vrijwel niet verschilt van die bij de ontledingsproeven, leidt tot de conclusie, dat een verbranding van CO en H<sub>2</sub> onder de gekozen omstandigheden niet of slechts in geringe mate optreedt, ondanks het feit, dat nog voldoende zuurstof aanwezig is. Bij bovenstaande beschouwingen is bovendien vooropgesteld, dat het gasmengsel bij het binnenstroomen van de reactiebuis vrijwel dadelijk de oventemperatuur aanneemt. Om dit te bevestigen en om tevens na te gaan of inderdaad onder de gegeven omstandigheden CO naast O<sub>2</sub> kan voorkomen, zijn N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-CO-mengsels door de capillaire reactiebuis gevoerd onder zooveel mogelijk dezelfde condities als bij proef 8.

Indien in het gasmengsel bij het stroomen door de capillair, welke op 700° C. gebracht is, een geringe verbranding van CO optreedt, dan zal, wanneer het gas de gewenschte temperatuur inderdaad bereikt, de mate van verbranding vrijwel niet mogen veranderen indien men hetzelfde gasmengsel van te voren verwarmt op b.v. 600° C. Bij deze temperatuur mag dan natuurlijk nog geen merkbare oxydatie tot CO<sub>2</sub> optreden.

No. v. d. proef	Temp. oven	CO : O <sub>2</sub> : N <sub>2</sub>	Contact-tijd in sec.	Toegevoerd		Teruggevonden			% CO geox.
				CO	O <sub>2</sub>	CO	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	
12	600°	1 : 2 : 15	0.30	10	20	10	20	sp.	0
13	700°	1 : 2 : 15	0.31	10	20	8	19	2	20
14	700°	1 : 2 : 15	0.29	10	20	8.2	19.1	1.8	18

Opm.: De proeven 12 t/m 14 zijn globaal uitgevoerd, zoodat de getallen bij benadering zijn opgegeven en wel in m.mol. Bij proef 14 werd het gas eerst op 600° C. voorgewarmd.

Uit proef 12 blijkt dat CO met O<sub>2</sub> onder de gegeven

omstandigheden bij 600° C. niet reageert, doch onder die zelfde omstandigheden bij 700° C. voor ongeveer 20 % oxydeert tot CO<sub>2</sub>, terwijl toch nog voldoende CO en O<sub>2</sub> aanwezig zijn voor verdere oxydatie.

Indien hetzelfde begin-gas, dat bij bovengenoemde proeven gebruikt is, nu eerst op 600° C. voorgewarmd wordt en dan door de op 700° C. gebrachte reactiebuis stroomt, blijft de omzetting nagenoeg gelijk (proef 14).

Bij de oxydatie van H<sub>2</sub> met O<sub>2</sub> verkreeg ik ongeveer de zelfde resultaten als bij de CO-verbranding. De reactie  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$  kan dus, evenals de CO-oxydatie onder bepaalde omstandigheden ook bij al de volgende proefnemingen in meerdere of mindere mate optreden.

Uit het bovenstaande blijkt, dat de bovengenoemde conclusies dus juist zijn, n.l. dat CO onder de gegeven omstandigheden bij de mierenzuuroxydatie slechts voor een klein gedeelte kan oxydeeren tot CO<sub>2</sub> en dat het gasmengsel inderdaad bij de gebruikte stroomsnelheden vrijwel dadelijk de oventemperatuur aanneemt.

Dit laatste zal voor elk willekeurig gasmengsel gelden, aangezien de soortelijke warmten der gebruikte gassen niet veel uitéénlopen.

De waarnemingen uit tabel II kunnen dus verklaard worden door de drie gelijktijdig verlopende reacties:

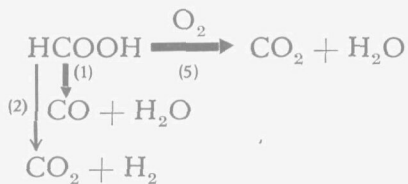


In de laatste drie kolommen van die tabel zijn de hoeveelheden aangegeven, welke dan volgens deze drie reacties zijn omgezet. Het blijkt, dat onder de gekozen omstandigheden het meest wordt omgezet volgens reactie (5); de hoeveelheden, welke volgens (1) en (2) zijn omgezet, zijn werkelijk in

grootte in overeenstemming met die, welke in tabel I voor deze reacties zijn gevonden.

*Resumé:*

Het reactiemechanisme bij de mierenzuuroxydatie is onder de gegeven proefomstandigheden als volgt weer te geven:



De oxydatie van mierenzuur verloopt onder de omstandigheden van de proeven 5 t/m 9 sneller dan de ontleding. Van de twee ontledingsreacties treedt voornamelijk de ontleding in CO en H<sub>2</sub>O op.

### HOOFDSTUK III.

#### De ontleding en oxydatie van formaldehyde.

De ontledings- en oxydatieproeven voor formaldehyde zijn slechts als oriënteringsproeven te beschouwen, daar formaldehyde —  $N_2$  (lucht)-mengsels met een belangrijke partiaalspanning aan HCOH lastig houdbaar zijn. Het formaldehyde polymeriseert zich in het algemeen snel tot paraformaldehyde. Uit de publicaties van TRAUTZ <sup>1)</sup> en SPENCE <sup>2)</sup> blijkt, dat deze polymerisatie alleen onder uiterst streng gekozen voorzorgen kan uitblijven.

Ik heb de formaldehyde- $N_2$  (lucht)-mengsels verkregen door over paraformaldehyde, dat eerst eenigen tijd boven gec.  $H_2SO_4$  gedroogd is,  $N_2$  (lucht) te leiden. De HCOH-concentratie in het gasmengsel kan worden gevarieerd door de buis, welke gevuld is met paraformaldehyde en tusschen de snelheidsmeter en de reactiebuis is geplaatst, door middel van een electrisch oventje op verschillende temperaturen te brengen (70—110° C.).

Het is evenwel zeer moeilijk reproduceerbare mengsels te verkrijgen en bovendien is het de vraag, of inderdaad alleen monomeer formaldehyde in het gas aanwezig is. Aan het eind der reactiebuis vormt zich bij groote formaldehydeconcentraties zeer veel gepolymeriseerde stof.

De resultaten van de ontleding van formaldehyde bij 800° C. zijn in onderstaande tabel weergegeven bij een gebruik van 25.0 m. at. C. in den vorm van HCOH.

---

<sup>1)</sup> TRAUTZ und UFER: Journal für Praktische Chemie 1926, 113, 105.

<sup>2)</sup> SPENCE and WILD: J. Chem. Soc. 1935, 338.

No. v.d. proef	Temp. oven	HCOH : N <sub>2</sub>	0/0 HCOH in gas	Contact tijd in sec.	In gasmengsel				HCOH	Omzettingen volgens	
					CO	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>		(6)	(7)
15	800°	1 : 3.8	20.8	0.20	8.9	8.8	0.1	0.2	15.9	9.2	0.3
16	800°	1 : 3.4	22.5	0.23	9.0	9.2	sp.	0.1	15.9	9.2	0.1

Uit deze proeven blijkt, dat als voornaamste ontledingsproducten optreden CO en H<sub>2</sub> en dat bovendien nog sporen CO<sub>2</sub> en CH<sub>4</sub> aanwezig zijn. De waarnemingen uit de tabel zijn te verklaren met de volgende reacties



De hoeveelheden, uitgedrukt in m. at. C, welke volgens elke reactie afzonderlijk zijn omgezet, zijn in de laatste twee kolommen weergegeven.

De ontleding van HCOH verloopt onder deze omstandigheden bij 800° C. dus voor ongeveer 37 %, m.a.w. niet snel.

De resultaten van de oxydatieproeven van formaldehyde bij 600° C. zijn weergegeven in tabel III (zie bijlagen).

De resultaten van de formaldehydeverbranding, onder deze proefomstandigheden, kan men verklaren met behulp van de volgende vier reacties:



De hoeveelheden, welke langs de verschillende reacties omzettingen, zijn ieder afzonderlijk berekend met behulp van zoo weinig mogelijk experimenteele gegevens, teneinde de invloed

van de waarnemingsfouten tot een minimum te beperken. Een voorbeeld van deze berekeningswijze wordt gegeven bij de methylalcoholoxydatie op pag. 46 t/m 49.

Bij proef 17 wordt de zuurstof vrijwel geheel verbruikt volgens reactie (8). Naast deze oxydatie treedt in belangrijker mate ontleding van HCOH volgens reactie (6) op. Het door (8) gevormde HCOOH kan door gebrek aan zuurstof niet oxydeeren, maar ontleeft volgens reactie (1).

Bij deze proef valt het op, dat de ontleding van HCOH zóó ver plaats heeft, dat vrijwel geen onveranderd HCOH overblijft. Dit feit is niet in overeenstemming met hetgeen men volgens de proeven 15 en 16 zou verwachten. Deze proeven wijzen er immers op, dat zelfs bij 800° C. de ontleding van HCOH zeer onvolledig is. Verder blijkt, dat de ontleding van HCOOH volgens reactie (1) grooter is dan men volgens de proeven van hoofdstuk II (tabel I en II) zou verwachten.

Bij proef 18 is er voldoende zuurstof aanwezig om ook een deel van het door reactie (8) gevormde HCOOH verder te oxydeeren tot CO<sub>2</sub> en H<sub>2</sub>O volgens reactie (5). Naast deze oxydaties treedt verder een ontleding op, zoowel van HCOH als van HCOOH, welke sterker is dan men op grond van de proeven 15 en 16 op pag. 36 en de proeven 1 t/m 9 tabel I en II zou verwachten.

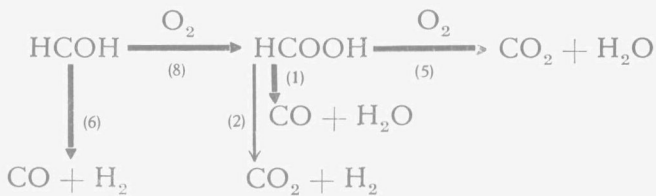
We hebben tot nu toe stilzwijgend verondersteld, dat de vrijgekomen reactiewarmte bij de oxydatie en bij de ontleding van HCOH zóó snel wordt afgevoerd, dat de temperatuur van het gasmengsel dezelfde blijft als die van de reactiebuis. De bovengenoemde groote ontledingssnelheden van HCOH en HCOOH, zoowel bij proef 17 als 18, welke in strijd zijn met de ontledingsproeven van deze stoffen afzonderlijk, kunnen alleen verklaard worden door te veronderstellen, dat de temperatuur bij de oxydatieproeven 17 en 18 *niet gelijk* blijft aan die van de reactiebuis, maar daar boven stijgt, zoodat een vergrooting van de ontledings-snelheden door deze temperatuursverhooging optreedt.

Bij de bestudeering van oxydatieverschijnselen en bij haar interpretatie moet met dit feit rekening worden gehouden. Het is de vraag, of dit in de literatuur steeds voldoende is geschied.

Ik wil er nog op wijzen, dat de bovengenoemde tegenstrijdigheid *niet* kan worden verklaard door de veronderstelling, dat het gasmengsel bij de proeven 15 en 16 de temperatuur van de reactiebuis niet zou hebben aangenomen en deze proeven dus feitelijk bij een temperatuur lager dan  $800^{\circ}\text{C}$ . zouden zijn uitgevoerd. Ik heb in hoofdstuk II reeds aangetoond, dat een gasmengsel onder de omstandigheden van de proef de temperatuur van de reactiebuis snel aanneemt.

Op het verschijnsel, dat de temperatuur van het gasmengsel bij sterk exotherme reacties, onder de gekozen proefomstandigheden, aanmerkelijk hoger wordt dan die van de reactiebuis, kom ik later nog terug. (zie pag. 43).

Het reactiemechanisme voor de formaldehydewerbranding kan dus, onder de gegeven proefomstandigheden, als volgt weergegeven worden:



## HOOFDSTUK IV.

### De ontleding en oxydatie van methylalcohol bij 700° C.

#### A. De bereiding van zuivere absolute methylalcohol.

Voor de proefnemingen is eerst zuivere absolute methylalcohol gemaakt.

De onzuiverheden, die men in handelsmethylalcohol kan verwachten, zijn voornamelijk aceton ( $\pm 0,1\%$ ), formaldehyde, hogere alcoholen en water.

Om de eerste drie verontreinigingen te verwijderen werd het volgende recept gevolgd <sup>1)</sup>: 1 l.  $\text{CH}_3\text{OH}$  wordt met 5  $\text{cm}^3$  furfural en 12  $\text{cm}^3$  van een 10 % NaOH-opl. gedurende eenige uren met een terugvloeiakoeler op een waterbad verwarmd. Aceton, formaldehyde, alcoholen hooger in de reeks dan  $\text{CH}_3\text{OH}$  en secundaire alcoholen geven daarbij een neerslag. Daarna werd met een „Crismer“-kolom langzaam overgedestilleerd. De middenfractie werd opgevangen en onderzocht op:

*Furfural* <sup>1)</sup> (kpt. 161,7° C.).

Bij 6 - 8 druppels van het destillaat voegt men 0,25  $\text{cm}^3$  van een anilineacetaat-opl. (3  $\text{cm}^3$  versch gedestilleerde aniline in 2  $\text{cm}^3$  ijsazijn), waarna een rose verkleuring optreedt bij aanwezigheid van furfural. De gevoeligheid van deze reactie wordt opgegeven als 1 : 10.000. Er bleek bij onderzoek met behulp van verschillende oplossingen van bekende sterkten nog ongeveer 0,001 % furfural aanwezig te zijn.

---

<sup>1)</sup> MORTON and MARK: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 6, 1934, 151.

*Aceton en aldehyde.* <sup>1, 2)</sup>

2 cm<sup>3</sup> CH<sub>3</sub>OH + 2 cm<sup>3</sup> Nessler's reagens <sup>3)</sup> geeft een gele troebeling bij aanwezigheid van 0.0006% aceton. Bij 0.01% aceton ontstaat een wit-geel neerslag.

Bij onderzoek met behulp van blinde proeven bleek slechts ± 0,001% aceton in de CH<sub>3</sub>OH nog aanwezig te zijn. Het is echter mogelijk, dat de aanwezige stof niet aceton, maar een hoogere alcohol of formaldehyde is, daar deze stoffen eveneens een dergelijke troebeling leveren.

*Aethylalcohol* <sup>2)</sup>.

Bij schudden van de middenfractie met 50 cm<sup>3</sup> 2n NaOH en toevoegen van 25 cm<sup>3</sup> 2n joodoplossing ontstond geen troebeling of vlokkig neerslag en de reuk van jodoform was niet waarneembaar. Dit wijst op afwezigheid van aethylalcohol.

De boven verkregen CH<sub>3</sub>OH bleek dus voldoende zuiver te zijn en moest daarna nog gedroogd worden.

Voor deze droging worden verschillende methoden aangegeven <sup>4)</sup>; door mij is gevolgd de droging met behulp van Mg. <sup>5)</sup>.

Men lost in 1 l. CH<sub>3</sub>OH 10 gram blank Mg op, houdt de oplossing eenige uren aan de kook en destilleert daarna de CH<sub>3</sub>OH af.



De aldus verkregen methylalcohol is thans bruikbaar voor de proefnemingen.

<sup>1)</sup> MORTON and MARK: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 6, 1934, 151.

<sup>2)</sup> E. MERCK: Prüfung der Chemischen Reagentien auf Reinheit (1931).

<sup>3)</sup> 18 cm<sup>3</sup> NaOH, bevattende 270 gram NaOH per L., mengen we met 30 cm<sup>3</sup> van een opl., waarin 72 gram KJ en 27 gram HgCl<sub>2</sub> op 1 L. H<sub>2</sub>O aanwezig is.

<sup>4)</sup> JOSEPH GYR: Ber. 1908, 41, 4322; WINKLER: Z. f. Angew. Chem. 1916, 18.

<sup>5)</sup> BJERRUM: Ber. 1923, 56, 897.

De ontleding van methylalcohol is bestudeerd bij twee verschillende mengverhoudingen van  $\text{CH}_3\text{OH}$  en  $\text{N}_2$  n.l. 1 : 2 en 1 : 1 en bij verschillende contacttijden.

De oxydatiereactie is nagegaan bij drie verschillende mengverhoudingen  $\text{CH}_3\text{OH}$ : lucht n.l. bij 1 : 5, bij 2 : 5 en bij 4 : 5; bovendien bij verschillende stroomsnelheden.

Om bovengenoemde gasmengsels te verkrijgen moet de methylalcohol een zeer bepaalde dampspanning hebben, welke verkregen wordt door het verwarmingsbad op de daarvoor gewenschte temperatuur te brengen, resp.  $25,6^\circ \text{C}$ ,  $36,6^\circ \text{C}$ . en  $46,1^\circ \text{C}$ .

Voor de proeven werd het toestel gebruikt, zooals in de figuur (zie bijlagen) is aangegeven en de proef werd uitgevoerd zooals in hoofdstuk I is besproken; alleen werd bij de ontledingsproeven vat II weggelaten en het geheele toestel met  $\text{N}_2$  doorgespoeld, zoodat geen  $\text{O}_2$ -correctie toegepast behoeft te worden voor de begintoestand van de proef.

De waarnemingen der proeven zijn in de tabellen IV t/m VII verzameld. (zie bijlagen).

Hieraan dient nog het volgende te worden toegevoegd.

De gasfractie, welke in II ( $-190^\circ \text{C}$ .) condenseert bij de oxydatie van  $\text{CH}_3\text{OH}$ , bleek bij nauwkeurig onderzoek niet slechts uit  $\text{CO}_2$  te bestaan, doch steeds met een spoor van een ander gas gemengd te zijn. Daar de hoeveelheid van dit mengsel bij één doorstroomproef te gering was ( $\pm 30 \text{ cm}^3$ ) voor een juiste analyse van het onbekende gas, werd de doorstroming tien maal zoo lang voortgezet bij  $700^\circ \text{C}$ . met een gemiddelden contacttijd van 0.1 sec. en een verhouding  $\text{CH}_3\text{OH} : \text{O}_2 = 2 : 1$ . Bij deze proef werd ongeveer 256 m.mol.  $\text{CH}_3\text{OH}$  verbruikt en kon uit het condensatievat II  $340 \text{ cm}^3$  ( $20^\circ$ , 760 mm.) gasmengsel verkregen worden.

De methode van onderzoek voor dit onbekende gasmengsel werd reeds op pag. 21 beschreven, zoodat hier slechts de resultaten weergegeven zullen worden.

Het gasmengsel bestond voor 97 % uit CO<sub>2</sub> en voor 3% uit een onverzadigde koolwaterstof, welke 2 koolstofatomen per molecuul bevatte, aangezien deze fractie in broomwater vrijwel geheel geabsorbeerd werd en bij de verbranding over CuO een volumeverdubbeling optrad.

Bij de hydreeing over een Ni-katalysator verkreeg men een contractie, ongev. overeenkomende met  $C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$ , zoodat geconcludeerd mag worden, dat het onbekende gas voor het grootste gedeelte uit C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (aethyleen) bestaat.

Een duplo van deze doorstroming leverde hetzelfde beeld op n.l. 96% CO<sub>2</sub> en 4% C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.

Bij de oxydatie van CH<sub>3</sub>OH wordt dus ook een spoor C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> gevormd, in een hoeveelheid, welke met ongeveer 4 ‰ van de verbrande methylalcohol correspondeert n.l.

$$\frac{340 \times 273}{293} \times \frac{1}{22.4} \times \frac{3+4}{2} \times \frac{1}{256} \times 2 = 0,39\% ,$$

welke hoeveelheid bij de verdere beschouwingen over het oxydatieschema verwaarloosd is.

#### B. De ontleding van methylalcohol.

De ontleding van CH<sub>3</sub>OH in HCOH en H<sub>2</sub> (zie tabel IV) is bij een oventemperatuur van 700° C. onder de gegeven omstandigheden zeer gering (± 2%). De contacttijd en de concentratie van de CH<sub>3</sub>OH in het gasmengsel hebben weinig invloed op de mate van ontleding.

#### C. De oxydatie van methylalcohol.

Methylalcohol wordt bij 700° C. met O<sub>2</sub> in de verhouding 2 : 1 bijna quantitief aangetast (tabel V) en levert als oxydatieproducten voornamelijk H<sub>2</sub>, CO en H<sub>2</sub>O.

Bij de meeste oxydatieproeven is de hoeveelheid H<sub>2</sub> grooter dan de hoeveelheid CO en dit verschijnsel treedt bij de proeven 31 t/m 34 (tabel VI) zelfs heel sterk naar voren. Men zou evenwel verwachten dat bij 700° C. deze hoeveelheden ongeveer

gelijk zijn, aangezien naar alle waarschijnlijkheid vrijwel alleen twee reacties zouden verlopen bij gebruik van ondermaat zuurstof, n.l.:



waaruit dus  $\text{H}_2\text{O}$  en gelijke hoeveelheden  $\text{H}_2$  en  $\text{CO}$  ontstaan. Een grotere hoeveelheid  $\text{H}_2$  t.o.v.  $\text{CO}$  kan op de volgende manieren gevormd worden:



Bij  $700^\circ \text{C}$ . verloopt reactie (10) slechts voor een zeer gering gedeelte; reactie (2) verloopt steeds tegelijk met de ontleding van  $\text{HCOOH}$  onder vorming van  $\text{H}_2\text{O}$  en  $\text{CO}$ . Daar deze laatste reactie de hoofdreactie is bij deze ontleding (zie tabel I) kan op deze wijze de overmaat  $\text{H}_2$  t.o.v.  $\text{CO}$  niet ontstaan.

Reactie (4) is in hoofdstuk II besproken en verloopt bij  $700^\circ \text{C}$ . practisch niet.

Reactie (11) kan onder de gegeven omstandigheden ook slechts in geringe mate optreden en dan zou bovendien, indien de  $\text{CO}$  sneller verbrandde dan de  $\text{H}_2$ , de som van  $\text{CO} + \text{CO}_2$  gelijk of grooter moeten zijn dan de hoeveelheid  $\text{H}_2$ , wat bij de proeven 31 t/m 34 in het geheel niet het geval is. Bovendien zou de hoeveelheid  $\text{CO}_2$  bij die proeven dan veel grooter moeten zijn.

Uit het bovenstaande volgt, dat de groote overmaat  $\text{H}_2$  t.o.v.  $\text{CO}$  vooral bij de proeven 31 t/m 34 op deze wijze niet verklaard kan worden; er moet dus nog iets anders tijdens de oxydatie van  $\text{CH}_3\text{OH}$  optreden.

De verklaring moet m.i. weer worden gevonden door de veronderstelling, dat de temperatuur in het gasmengsel tijdens

de reactie, althans plaatselijk, aanzienlijk veel hoger is dan die van de oven, dus dat de reactiewarmte *niet* overal snel genoeg wordt afgevoerd.

Indien het zoo juist genoemde verschijnsel optreedt, is de overmaat  $H_2$  t.o.v.  $CO$  bij de proeven, bij  $700^\circ C.$  uitgevoerd, begrijpelijk. Deze overmaat kan *niet* ontstaan zijn door de reactie  $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$ , daar bij de proeven 31 t/m 34 slechts kleine hoeveelheden  $CO_2$  zijn gevonden.

Ze kan wel ontstaan zijn, doordat de ontleding van  $CH_3OH$  in  $HCOH + H_2$  bij de hoogere temperatuur in sterkere mate optreedt, vooral bij ondermaat zuurstof. Dat deze ontleding werkelijk in sterkere mate optreedt dan volgens tabel IV verwacht zou worden, blijkt uit het feit, dat de hoeveelheid water, welke bij oxydatie volgens proef 31 t/m 34 gevormd wordt, veel geringer is dan de hoeveelheid omgezette  $CH_3OH$  en bovendien uit het feit, dat de verbruikte hoeveelheid zuurstof kleiner is dan die, welke de aangetaste hoeveelheid alcohol voor oxydatie tot  $HCOH$  en  $H_2O$  noodig gehad zou hebben.

Om na te gaan hoe sterk de ontleding van methylalcohol bij  $800^\circ C.$  is, zijn onderstaande proeven verricht, waarbij de getallen in de tabel zijn omgerekend op het gebruik van 25.0 m. at.  $C.$  in den vorm van  $CH_3OH$ .

No. v.d. proef	Temp. v/d oven	$CH_3OH$ : $N_2$	% $CH_3OH$ in gas	Contact-tijd in sec.	Teruggevonden:				$CH_3OH \rightarrow HCOH + H_2$	$HCOH \rightarrow CO + H_2$
					$H_2$	$CO$	$CH_3OH$	$HCOH$		
36	$800^\circ$	1 : 2,2	31.7	0.11	2.2	0.5	23.4	1.1	1.7	0.5
37	$800^\circ$	1 : 5,2	16.1	0.21	2.3	0.4	23.3	1.3	1.8	0.4

Bij  $800^\circ C.$  ontleedt methylalcohol dus nog slechts voor 7 % in  $HCOH + H_2$ . Bij de proeven 31 t/m 34, waar ongeveer 12 % ontleedt, moet de temperatuur in het gasmengsel tijdens de reactie plaatselijk dus nog hoger dan  $800^\circ C.$  zijn geweest.

Bij de oxydatie van methylalcohol bij 700° C. ontstaan behalve CO, H<sub>2</sub> en H<sub>2</sub>O nog geringe hoeveelheden HCOH, HCOOH, CO<sub>2</sub> en CH<sub>4</sub>.

Formaldehyde en mierenzuur ontstaan, zooals wel duidelijk is, uit de respectievelijke oxydaties van methylalcohol en formaldehyde:



De CO<sub>2</sub> zal ontstaan zijn uit een verdere oxydatie van mierenzuur, doch kan voor een gedeelte ook gevormd zijn door de reeds in hoofdstuk II besproken nevenreacties:



De methaan, welke men vindt als één van de reactieproducten bij de oxydatie van methylalcohol, kan men zich het eenvoudigst ontstaan denken uit de reductie van CO met H<sub>2</sub>. Hiermede is ook in overeenstemming, dat verschillende onderzoekers dit gas ook bij de ontleding van formaldehyde vonden.

Een proefneming, genomen om na te gaan, of de methaan ontstaan zou kunnen zijn uit de reductie van CH<sub>3</sub>OH met H<sub>2</sub>, toonde aan, dat dit niet het geval is.

Dat CO met H<sub>2</sub> onder de omstandigheden, waaronder de methylalcoholoxydatie is uitgevoerd, inderdaad methaan kan leveren, toont onderstaande proef aan, waaruit blijkt, dat voornamelijk de reactie



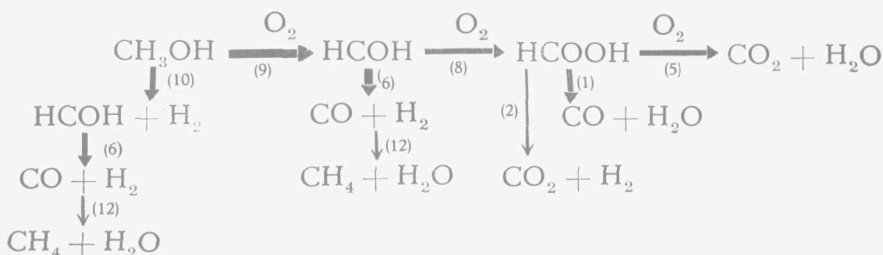
verloopt en daarnaast voor een gering gedeelte de reactie



N <sup>o</sup> .v/d proef	Temp. oven	CO : H <sub>2</sub> : N <sub>2</sub>	Con- tact- tijd in sec	In gasmengsel				H <sub>2</sub> O	Omzettingen volgens	
				CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>		(12)	(7)
38	700°	1 : 1 : 2	0.33	24.4	23.2	0.6	0.1	0.6	0.6	0.2

Bij een onderzoek naar peroxyden bij de oxydatie van methylalcohol bij 700° C. werd een zwakke positieve reactie verkregen. Op dit feit kom ik in het volgende hoofdstuk uitvoerig terug. Voor het oxydatieschema van CH<sub>3</sub>OH bij 700° C. kan dit peroxyde n.l. buiten beschouwing gelaten worden.

Men kan uit het bovenstaande en uit de gegevens van de tabellen IV t/m VII als meest voor de hand liggend oxydatieschema voor methylalcohol opgeven:



waarbij tevens nog de onderstaande nevenreacties gelijktijdig kunnen verlopen (zie Hoofdstuk II)



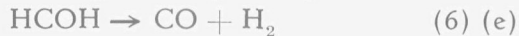
#### D. De berekening van het kwantitatieve verloop langs de verschillende reactiewegen.

Het is onmogelijk om uit de verkregen resultaten (zie bijlagen tabel V t/m VII) kwantitatief te berekenen, welke hoeveelheden langs elk dezer reacties afzonderlijk zijn omgezet. De reden hiervan is, dat de mathematische vergelijkingen, welke met deze reacties corresponderen, van elkaar afhankelijk zijn. Een slechts voor één uitleg vatbare oplossing is uitsluitend te vinden uit een schema met zes reactiemogelijkheden. Uit de gegevens van de tabellen is het duidelijk, dat men met behulp van de negen experimenteel bepaalde stoffen negen mathematische vergelijkingen kan opmaken, waarin dan echter slechts de hoeveelheden, welke langs deze zes reacties zijn omgezet, als onbekenden voorkomen. Wij krijgen daarmee

dus negen vergelijkingen met zes onbekenden, die bij afwezigheid van waarnemingsfouten afhankelijk van elkaar zouden zijn, in werkelijkheid dus strijdig en die tevens een contrôle op de uitgevoerde experimenteele bepalingen toelaten.

Het ligt nu voor de hand voor de berekening van het quantitative verloop langs de zes gekozen reacties dát stel van zes vergelijkingen te nemen, dat de geringste kans op waarnemingsfouten geeft in de berekende resultaten.

Bij onderzoek blijkt dan, dat voor het meerendeel der proeven volstaan kan worden met de zes onderstaande reacties:



Neemt men voor de toegevoerde bekende hoeveelheid zuurstof de letter p en voor de totaal bij de proef gebruikte hoeveelheid  $\text{CH}_3\text{OH}$  25 m. mol, dan vindt men de volgende vergelijkingen voor de gevonden hoeveelheden reactieproducten.

$$\begin{aligned} p - a - c - d &= \boxed{\text{O}_2} \\ b + e - 3f &= \boxed{\text{H}_2} \\ e - f &= \boxed{\text{CO}} \\ 2d &= \boxed{\text{CO}_2} \\ f &= \boxed{\text{CH}_4} \\ 25 - 2a - b &= \boxed{\text{CH}_3\text{OH}} \\ 2a + b - 2c - e &= \boxed{\text{HCOH}} \\ 2c - 2d &= \boxed{\text{HCOOH}} \\ 2a + 2d + f &= \boxed{\text{H}_2\text{O}} \end{aligned}$$

Het ligt voor de hand nu eerst dié vergelijkingen te gebruiken, waarin slechts één onbekende voorkomt, dus dié, welke betrekking hebben op stoffen, welke slechts éénmaal in de reactievergelijkingen voorkomen. Dit zijn de stoffen  $\text{CO}_2$  en  $\text{CH}_4$ , zoodat d en f dadelijk bekend zijn. Nu kan dus volstaan worden met vier vergelijkingen welke zoo mogelijk ieder afzonderlijk slechts één der overblijvende onbekenden bevatten.

Drie der vergelijkingen bevatten slechts één der resterende onbekenden, n.l.

$$\begin{aligned} e - f &= \boxed{\text{CO}} \\ 2c - 2d &= \boxed{\text{HCOOH}} \\ 2a + 2d + f &= \boxed{\text{H}_2\text{O}} \end{aligned}$$

doch de laatste heeft één waarnemingsfout meer en valt voorloopig weg. Nu zijn dus als opgelost te beschouwen c, d, e en f.

Uit de vergelijkingen

$$\begin{aligned} 2a + 2d + f &= \boxed{\text{H}_2\text{O}} \quad \text{en} \\ p - a - c - d &= \boxed{\text{O}_2} \end{aligned}$$

is a op te lossen, doch aangezien de eerste de minste waarnemingsfouten bevat, is die de meest bruikbare voor de berekening van a.

Uit de vergelijkingen

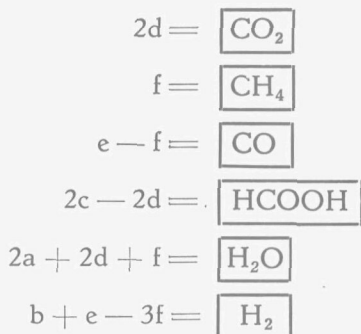
$$\begin{aligned} b + e - 3f &= \boxed{\text{H}_2} \\ 2a + b - 2c - e &= \boxed{\text{HCOH}} \\ 25 - 2a - b &= \boxed{\text{CH}_3\text{OH}} \end{aligned}$$

is nu b op te lossen. Daar echter de eerste vergelijking de minste waarnemingsfouten bevat, is die de bruikbaarste.

In het bovenstaande is aangenomen, dat de waarnemings-

fouten alle van vergelijkbare grootte zijn en dat bij de berekening geen gevallen voorkomen, waarbij de waarde van de onbekende onnauwkeurig wordt, doordat ze gevonden wordt door het onderling aftrekken van groote getallen.

Onder deze omstandigheden ligt het dus voor de hand om voor de berekening van het quantitatief verloop langs elk der reacties afzonderlijk de volgende combinatie van zes vergelijkingen te gebruiken:



Het quantitatieve verloop langs elk der zes genoemde reacties, uitgedrukt in m.mol. C, is voor elke proefneming afzonderlijk opgegeven in de tabellen V t/m VII.

Bij de proeven 28 en 30 wordt er in tegenstelling met de andere proeven, welke bij 700° C. zijn verricht, meer CO dan H<sub>2</sub> in het reactiemengsel gevonden. De verklaring hiervan is, dat bij de vorming van één mol. CH<sub>4</sub>, drie mol. H<sub>2</sub> verdwijnen en één mol. CO (CO + 3H<sub>2</sub> → CH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O), dus wanneer de ontleding van CH<sub>3</sub>OH in HCOH + H<sub>2</sub> slechts voor een gering gedeelte plaats vindt, bestaat de mogelijkheid, dat de hierdoor extra gevormde H<sub>2</sub> t.o.v. CO teniet gedaan wordt door de methaanvorming en dat er dan zelfs meer CO dan H<sub>2</sub> in het reactiemengsel overblijft.

---

## HOOFDSTUK V.

### Peroxydevorming bij de methylalcoholoxydatie.

Om een peroxyde aan te toonen worden als de twee belangrijkste reagentia opgegeven <sup>1)</sup> een titaansulfaatoplossing (5%  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$  opl. in 5%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), waarin een geelkleuring optreedt bij aanwezigheid van een peroxyde en een zure KJ-oplossing (6  $\text{cm}^3$  KJ (1:20) en 2  $\text{cm}^3$  ijsazijn), waarin  $\text{I}_2$  wordt afgescheiden door de oxydeerende werking van het peroxyde.

Blancoproeven, genomen met oplossingen respectievelijk van  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{HCOH}$  en  $\text{HCOOH}$  en mengsels daarvan, gaven negatieve reacties met bovengenoemde reagentia.

Toen dus in condensatievat Ia bij een proef bij 700° C. een positieve peroxydereactie verkregen werd, kon daaruit de conclusie getrokken worden, dat ook een peroxyde als één van de vele verbrandingsproducten bij de oxydatie van methylalcohol gevormd was. Het gehalte aan peroxyde bij de proeven bij 700° C. was echter buitengewoon gering.

Proeven uitgevoerd bij 600° C. (zie Hoofdstuk VI) gaven een hogere peroxydeconcentratie, zoodat onder de omstandigheden, waaronder proef 40 tabel VIII werd uitgevoerd, een tamelijk sterke oplossing kon worden verkregen.

Met deze peroxyde-oplossing heb ik eenige proeven uitgevoerd om te onderzoeken met welk peroxyde wij hier te maken hebben, waarbij wel bedacht moest worden, dat in de oplossing tevens aanwezig waren  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{HCOH}$  en  $\text{HCOOH}$ , welke stoffen eventueel storend op het peroxyde zouden kunnen inwerken.

---

<sup>1)</sup> RIECHE und HITZ: Ber. 1929, 62, 2460.

De resultaten dezer proeven geven aanleiding tot de volgende opmerkingen:

a. Het peroxyde reageert langzaam met een zure KJ-oplossing onder  $J_2$ -afscheiding; met  $Ti(SO_4)_2$  verloopt de reactie veel sneller.

b. Het peroxyde is zeer stabiel in de verkregen oplossing. Na veertien dagen staan vertoende de oplossing nog een sterke peroxydereactie, welke echter na een maand geheel verdwenen was.

Tegen verwarming is het peroxyde zeer bestendig; na vijftien minuten koken der oplossing trad nog een zeer intensieve titaanreactie op.

Deze feiten wijzen erop, dat dit peroxyde niet uitsluitend het dimethylperoxyde <sup>1)</sup> ( $CH_3OOCH_3$ , een gas) zal zijn, daar dat na 15 minuten hoogstwaarschijnlijk uit de oplossing weggekookt of anders in de oplossing ontleed zou zijn.

Dat dimethylperoxyde ook niet in de gasvormige oxydatieproducten aanwezig is, werd aangetoond door achter condensatievat Ia een tweede waschfleschje te plaatsen met een  $Ti(SO_4)_2$ -oplossing. Indien het gas  $CH_3OOCH_3$  weinig in het water zou oplossen, zou het voor een deel met het reactiegas meegevoerd worden en in de  $Ti(SO_4)_2$ -opl. een geelkleuring moeten veroorzaken. Deze kleuring trad echter niet op.

c. Het peroxyde is vermoedelijk een vloeistof met een kookpunt hooger dan water, aangezien bij overdestilleeren der oplossing de beginfractie een veel zwakkere peroxydereactie vertoont dan de eindfractie, die een zeer sterke titaanreactie vertoont.

d. Het peroxyde is *geen*  $H_2O_2$  en bij ontleding van het peroxyde blijkt dit ook niet te worden gevormd, daar de reac-

---

<sup>1)</sup> RIECHE: Ber. 1928, 61, 951.

tie op  $H_2O_2$  <sup>1)</sup> volkomen negatief was. Een spoor  $H_2O_2$  ver-  
toont n.l. in een zure aetheroplossing (vrij van alcohol en  
aetherperoxyde) met een druppel  $K_2Cr_2O_7$  een blauwe kleur  
van het chroomperoxyde. Deze reactie bleef bij de onderzochte  
peroxydeoplossing geheel uit, terwijl bij toevoeging van een  
spoor  $H_2O_2$  de blauwkleuring onmiddellijk optrad.

e. *Quantitatieve peroxyde-bepaling met een zure KJ-oplossing.*

Aangezien in de literatuur geen duidelijk recept wordt op-  
gegeven en de verschillende onderzoekers zeer afwijkende  
zuurconcentraties gebruikten, heb ik eerst den invloed hiervan  
nagegaan.

Gewerkt is bij drie zuurconcentraties n.l. ijsazijn (1 : 5)  
0.1 n HCl en 1n HCl, steeds met 6 cm<sup>3</sup> KJ-opl. (1 : 20).

De resultaten, verkregen met één cm<sup>3</sup> peroxydeoplossing en  
uitgedrukt in 0,01 n thio-verbruik, zijn hieronder aangegeven.  
Na 3 uur staan werd de oplossing getitreerd en deze titratie  
voortgezet na 1 nacht, respectievelijk 2 nachten staan.

	Ijsazijn			0,1 n HCl			1 n HCl		
	Blanco	I	II	Blanco	I	II	Blanco	I	II
na 3 uur staan	0.08	10.77	10.84	0.04	11.98	11.86	0.28	13.83	13.94
na 1 nacht staan	0.00	0.26	0.22	0.10	0.59	0.55	0.60	0.59	0.64
na 2 nachten staan	0.00	0.04	0.06	0.04	0.16	0.20	0.74	0.75	0.70

Een tweede proef, op gelijke wijze uitgevoerd, leverde het  
zelfde beeld. Uit de resultaten mag worden geconcludeerd,  
dat in een 1n HCl oplossing de bepaling van het peroxyde het  
meest betrouwbaar is, omdat de resultaten van blancoproef,

<sup>1)</sup> TREADWELL: Lehrbuch der Analyt. Chem. (1927) Bnd. I pag. 56.

I en II met 1n HCl bij de langere tijden goed overeenstemmen.

Het peroxydegehalte in 1 cm<sup>3</sup> van de gebruikte oplossing is dan:

$$\frac{13,60}{2} \times 0,01 = 6,8 \times 10^{-2} \text{ m. at. zuurstof}$$

Bevat het molecuul peroxyde dus één actief zuurstofatoom, dan bevat 1 cm<sup>3</sup> vloeistof ook  $6,8 \times 10^{-2}$  millimolecuul peroxyde.

f. *Quantitatieve peroxyde-bepaling met TiCl<sub>3</sub>* <sup>1)</sup> 0.01 n.

Bij deze bepaling heb ik een overmaat TiCl<sub>3</sub>-oplossing (gesteld op een empirisch bereide FeCl<sub>3</sub>-opl. <sup>2)</sup>) aan 1 cm<sup>3</sup> van de peroxyde oplossing toegevoegd en na eenigen tijd staan de ongebruikte TiCl<sub>3</sub> bij 50-60° C. in een CO<sub>2</sub>-atmosfeer met 0,01 n FeCl<sub>3</sub> teruggetitreerd met als indicator een 10% kaliumrhodanideoplossing. Als gemiddelde waarde van het TiCl<sub>3</sub>-verbruik bij drie verschillende proeven werd gevonden 4,11 cm<sup>3</sup> 0,01 n. overeenkomende met  $2,05 \times 10^{-2}$  m. at. zuurstof. De TiCl<sub>3</sub>-methode geeft dus een veel lagere uitkomst dan de KJ-methode. Dit behoeft ons niet te verwonderen, aangezien sommige peroxyden zich t.a.v. KJ en TiCl<sub>3</sub> geheel verschillend kunnen gedragen.

g. Bij de behandeling van de peroxyde-oplossing met 2n NaOH in de koude treedt een zeer heftige gasontwikkeling op, welke pas na eenige uren is afgelopen. Toevoeging van een weinig jodium versnelde de ontleding van het peroxyde met NaOH aanzienlijk. Het ontwikkelde gas bestaat voornamelijk uit H<sub>2</sub> met een weinig O<sub>2</sub>. Bij een voorloopige proef werd 15,3 cm<sup>3</sup> gas opgevangen (bepaald in een Bunte-buret); er trad met pyrogallol een contractie op van 0.5 cm<sup>3</sup> (O<sub>2</sub>).

Bij een quantitatieve bepaling leverde 10 cm<sup>3</sup> peroxyde-

<sup>1)</sup> Dr. I. M. KOLTHOFF: (1931) Die Massanalyse (II) pag. 556.

<sup>2)</sup> TREADWELL: Lehrbuch der Analyt. Chem. (1927) Bnd. II pag. 602.

oplossing ( $6,8 \times 10^{-2}$  m. at. zuurstof per  $\text{cm}^3$ , volgens de KJ-methode)  $10,5 \text{ cm}^3$  gas ( $0^\circ \text{ C. 760 mm}$ ), overeenkomende met  $0,47 \text{ m.mol.}$ , dat met pyrogallol  $0,3 \text{ cm}^3$  contractie leverde ( $\text{O}_2$ ).

h. Om te controleren, of het peroxyde bij ontleding een zuur levert, zijn de volgende proefnemingen genomen:

1. De hoeveelheid mierenzuur, oorspronkelijk in  $1 \text{ cm}^3$  van de versch gemaakte peroxydeoplossing aanwezig, was aequivalent met  $1,42 \text{ cm}^3$   $0,01 \text{ n NaOH}$ .

Het zuurgehalte der oplossing was na één week staan sterk opgelopen. Aan  $1 \text{ cm}^3$  oplossing moest nu  $4,28 \text{ cm}^3$   $0,01 \text{ n NaOH}$  voor neutralisatie worden toegevoegd, dus  $2,86 \text{ cm}^3$   $0,01 \text{ n NaOH}$  meer.

Het peroxydegehalte was in die week teruggelopen (KJ-bepaling) tot  $4,8 \times 10^{-2}$  m. at. zuurstof, dus een afname van  $2,0 \times 10^{-2}$  m. at. zuurstof.

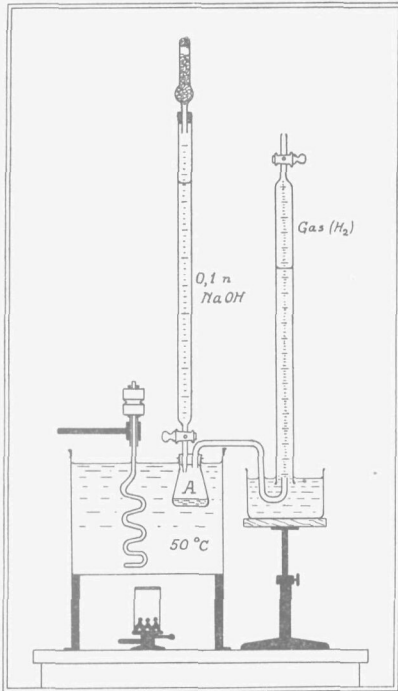
2. Het mierenzuur in  $1 \text{ cm}^3$  der peroxyde-oplossing werd geneutraliseerd met  $\text{NaOH}$ , waarna een bekende hoeveelheid loog extra werd toegevoegd. In deze oplossing werd na één nacht staan, de  $\text{NaOH}$  teruggetitreerd met  $0,01 \text{ n HCl}$ . Het loogverbruik bleek gemiddeld voor drie bepalingen  $6,96 \text{ cm}^3$   $0,01 \text{ n NaOH}$  te bedragen. Een blanco proef met een mengsel van  $\text{HCOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  en  $\text{HCOONa}$  verbruikte onder deze omstandigheden *geen* loog.

Bij een blancoproef met  $\text{HCOH}$  en  $\text{H}_2\text{O}_2$  in neutraal milieu werd na een nacht staan geen zuur gevormd.

Het peroxydegehalte in de oplossing bedroeg per  $\text{cm}^3$   $6,8 \times 10^{-2}$  m. at. zuurstof, waaruit dus blijkt, dat  $1 \text{ m. at. actieve zuurstof}$  overeenkomt met één molecuul van een éénbasisch zuur.

Uit het bovenstaande mag geconcludeerd worden, dat het peroxyde bij ontleding o.a. een zuur en  $\text{H}_2$  levert.

i. Om het verband tusschen het gevormde zuur (vermoedelijk mierenzuur) en de ontwikkelde waterstof nader te beschouwen is met onderstaande apparatuur de volgende proef uitgevoerd en wel bij  $50^{\circ}\text{C}$ ., aangezien bij kamertemperatuur de ontleding te langzaam verloopt.



Na in de erlenmeyer A ( $50\text{ cm}^3$ ), gevuld met stikstof, een peroxyde-oplossing van bekende sterkte en eenige druppels phenolphtaleïne gebracht te hebben, werd deze afgesloten met een dubbeldoorboorde gummistop. Hierin monden uit een buret, gevuld met  $0,1\text{ n NaOH}$ -oplossing en een capillaire buis, die, nadat de stikstof in de erlenmeyer de temperatuur van de thermostaat ( $50^{\circ}\text{C}$ .) heeft aangenomen, in verbinding wordt gebracht met de gasburet. Het aanwezige mierenzuur wordt eerst geneutraliseerd. De  $\text{NaOH}$ , die daarna toegevoegd wordt,

dient voor de ontleding van het peroxyde, waarbij het ontwikkelde gas in de gasburet wordt opgevangen. Men gaat zóó lang door met  $0,1\text{ n NaOH}$  toe te druppelen, totdat ten slotte de phenolphtaleïne niet meer ontkleurt; het peroxyde is dan geheel verdwenen (titaanreactie negatief).

Ook is de gasontwikkeling nagegaan, indien ineens  $5\text{ cm}^3$   $2\text{ n NaOH}$  werd toegevoegd.

De reactie met  $0,1\text{ n NaOH}$  duurde ongeveer een uur, ter-

wijl met 2 n NaOH de reactie reeds na eenige minuten afge-  
loopen was.

Het gehalte aan peroxyde in 1 cm<sup>3</sup> oplossing bedroeg 0,33  
m.at. zuurstof. (KJ bepaling).

Resultaten:

cm <sup>3</sup> peroxydeopl.	cm <sup>3</sup> NaOH 0,1 n verbruikt	gasontwikkeling in cm <sup>3</sup> (0° C. 760 mm.)
3	10,56	8,4
3	10,81	7,8
4	14,93	11,2
2	6,77	5,0

Gemiddeld per cm<sup>3</sup> oplossing verbruikt:

$\frac{43,07}{12} = 3,59$  cm<sup>3</sup> NaOH 0,1 n met  $\frac{32,4}{12} = 2,7$  cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub> ontwik-  
keling (0,12 m. mol.).

Bij de proef met 2n NaOH trad per cm<sup>3</sup> oplossing een gas-  
ontwikkeling op van 3,9 cm<sup>3</sup> (0° C. 760 mm) of van 0,17 m.  
mol.

Een blancoproef met een mengsel van HCOH, CH<sub>3</sub>OH en  
HCOONa verbruikte onder bovengenoemde omstandigheden  
absoluut geen loog.

Indien de proeven sub. g, h en i met elkaar vergeleken  
worden, komt men tot de conclusie, dat bij de ontleding van  
het peroxyde de verhouding van het gevormde mierenzuur  
en de gevormde waterstof beide in m. mol. 2 : 1 is, terwijl  
één mol. gevormd mierenzuur correspondeert met één atoom  
actieve zuurstof.

Bovendien zal het peroxyde hoogstwaarschijnlijk de  
CH<sub>2</sub>OH-groep bevatten <sup>1)</sup>, aangezien deze groep met NaOH

<sup>1)</sup> A. RIECHE: Ber, 1930, 63, 2642.

steeds  $H_2$  en  $HCOOH$  levert, terwijl andere oxyalkylgroepen geen  $H_2$  leveren.

Kan men nu uit de bovenstaande eigenschappen van het bij de oxydatie van methylalcohol met lucht gevormde peroxyde afleiden met welk peroxyde of mengsel van peroxyden men hier te maken heeft, ook in verband met de aanwezigheid van formaldehyde?

Van de aliphatische peroxyden is in de literatuur <sup>1)</sup> nog weinig bekend.

Dat men hier te doen zou hebben met een bestendig peroxyde, dat uit formaldehyde zou zijn ontstaan, is zeer onwaarschijnlijk, aangezien Wieland <sup>2)</sup> vond, dat de reactie tusschen aldehyden en moleculaire zuurstof in eerste instantie, onder alle tot op heden onderzochte omstandigheden, een perzuur vormt en in mijn geval dus permierenzuur ( $HCOOOH$ ).

Hoewel de hoofdmassa van de actieve zuurstof zeer zeker niet in den vorm van permierenzuur aanwezig is — gezien de groote onbestendigheid van deze stof <sup>3)</sup> —, is het niet uitgesloten, dat toch wel een weinig  $HCOOOH$  gevormd wordt, daar bij de ontledingsproeven het ontwikkelde gas een geringe contractie gaf met pyrogallol ( $CO_2$  en/of  $O_2$ ) (zie pag. 53 onder g).

Permierenzuur kan n.l. ontleden volgens <sup>3)</sup>



Een groote overeenkomst in eigenschappen met het gevonden peroxyde vertoonen evenwel methylhydroperoxyde <sup>4)</sup> ( $CH_3OOH$ ) en monoxydimethylperoxyde <sup>5)</sup> ( $CH_3OOCH_2OH$ ).

<sup>1)</sup> Zie o.a. het belangrijke werk van RIECHE in Ber. 1928 t/m 1935.

<sup>2)</sup> WIELAND und RICHTER: LIEBIG's Ann 1932. 495, 284

<sup>3)</sup> J. D'ANS, KNEIP: Ber. 1915, 48, 1137.

<sup>4)</sup> A. RIECHE, HITZ; Ber. 1929, 62, 2458

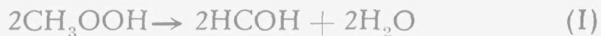
<sup>5)</sup> A. RIECHE: Ber. 1930, 63, 2642.

Methylhydroperoxyde is n.l. een kleurlooze vloeistof, mengbaar met water en alcohol, welke wekenlang goed te houden is. Het geeft met KJ langzaam  $J_2$ -afscheiding en de reactie met  $TiCl_3$  verloopt sneller, doch geen van beide reacties verlopen op een slechts voor één uitleg vatbare wijze.  $CH_3OOH$  is over te destilleeren onder gewone druk tusschen  $90^\circ$  en  $100^\circ$  C.; het kookpunt is  $38^\circ - 40^\circ$  C. bij 65 mm.

Met alkali ontleedt het, vooral in de warmte, onder  $H_2$ -ontwikkeling, met weinig  $O_2$ .

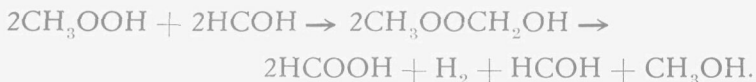
Rieche toonde aan, dat de ontleding van  $CH_3OOH$  in waterige oplossing verloopt over  $CH_3OOCH_2OH$ , waarbij de aanwezigheid van  $HCOH$  de vorming van dit tusschenproduct aanzienlijk versnelt.

Het ontledingsschema zou zijn:



Methylhydroperoxyde gaat dus volgens Rieche in tegenwoordigheid van formaldehyde met merkbare snelheid over in monoxydimethylperoxyde. Dit is een kleurlooze, dunvloeibare olie, oplosbaar in water en alcohol, met een kookpunt van  $45^\circ$  C. bij 17 mm. kwikdruk.

De totale ontleding in tegenwoordigheid van  $HCOH$  komt dus in het kort samengevat neer op:



waarbij de verhouding tusschen de gevormde hoeveelheden  $HCOOH$  en  $H_2$  is als 2 : 1; die van het gevormde mierenzuur en het ontlede peroxyde als 1 : 1.

Gezien het feit, dat in mijn oplossingen het peroxyde altijd voorkomt naast veel formaldehyde en dus eventueel aanwe

zig methylhydroperoxyde overgegaan zou zijn in monoxydimethylperoxyde en gezien de treffende overeenkomst in eigenschappen van dit laatste product met het door mij gevondene, n.l. die in kookpunt en in de verhoudingen van HCOOH en H<sub>2</sub> en van HCOOH en peroxyde bij de ontleding van het product met NaOH, zou ik willen concludeeren, dat bij de oxydatie van methylalcohol *methylhydroperoxyde* optreedt als één van de oxydatieproducten. Deze stof vormt dan met formaldehyde het *monoxydimethylperoxyde*, dat in de waterige oplossing in condensaat Ia terecht komt.

---

## HOOFDSTUK VI

### De oxydatie van methylalcohol bij 600° C.

In het vorige hoofdstuk heb ik getracht duidelijk te maken, dat bij de oxydatie van methylalcohol als één van de verbrandingsproducten een peroxyde optreedt n.l. methylhydroperoxyde ( $\text{CH}_3\text{OOH}$ ), welke stof in waterige oplossing met formaldehyde het monoxydimethylperoxyde ( $\text{CH}_3\text{OOCH}_2\text{OH}$ ) vormt, welk peroxyde in condensatievat Ia aanwezig is, voornamelijk indien de oxydatie bij 600° C. wordt uitgevoerd.

Om nu na te gaan, welke rol dit peroxyde bij de langzame verbranding van methylalcohol speelt, zijn bij 600° C. eenige oxydatieproeven verricht bij verschillende stroomsnelheden en bij twee mengverhoudingen  $\text{CH}_3\text{OH}$ : lucht n.l. 2:5 en 4:5.

Het peroxydegehalte is bepaald met een zure KJ-oplossing door titratie van de afgescheiden jodium met natriumthiosulfaat, zoals op pag. 52 is beschreven.

De resultaten van deze proefnemingen zijn in tabel VIII en IX verzameld. (Zie bijlagen).

Bij nauwkeurige beschouwing van de verkregen uitkomsten kan daaruit het volgende worden afgeleid:

a. De oxydatie van methylalcohol is bij 600° C. onder de gegeven omstandigheden sterk afhankelijk van den contacttijd, doch de hoeveelheid, die verbrandt, is niet evenredig met dien contacttijd.

b. Het peroxydegehalte vertoont een maximum bij een bepaalde contacttijd. Dit feit bewijst, dat het peroxyde een tusschenproduct is, maar onbeslist blijft, of de oxydatie geheel of slechts gedeeltelijk via dit tusschenproduct plaats heeft.

Het methylhydroperoxyde is volgens Rieche zeer onbe-

stendig bij hoge temperaturen en valt voornamelijk uiteen in HCOH en H<sub>2</sub>O. In overeenstemming hiermede worden in mijn proeven van de tabellen VIII en IX slechts kleine hoeveelheden peroxyde gevonden en is het resultaat, afgezien van deze kleine hoeveelheden peroxyde, op te vatten als zou de methylalcohol dadelijk tot HCOH en H<sub>2</sub>O oxydeeren.

c. Het formaldehyde-gehalte is bij korte contacttijden betrekkelijk groot t.o.v. de hoeveelheid geoxydeerde methylalcohol, terwijl de hoeveelheden H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> en HCOOH dan nog gering zijn. Dit wijst erop, dat in het beginstadium der methylalcoholverbranding formaldehyde zeker één der tusschenproducten is.

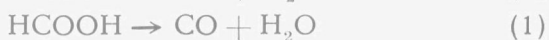
Bij de bepaling van de reactieproducten zijn de gewone analytische methoden toegepast (zie pag. 16 t/m 20), zonder met het bestaan van de geringe hoeveelheden peroxyde rekening te houden.

Voor de berekening van het quantitative verloop langs de verschillende reacties kan men bij de proeven 39 t/m 46 uit tabel VIII en IX geen gebruik maken van de vergelijkingen, welke op pag. 49 zijn opgegeven, omdat de waarnemingen daarmede in strijd zijn. Aangezien echter de oxydatiesnelheid van methylalcohol bij 600° C. onder de gegeven omstandigheden klein is, zal hier geen thermische inductie plaats vinden, zooals bij de proeven, welke bij 700° C. zijn uitgevoerd, het geval is. Hierdoor zal de ontleding van CH<sub>3</sub>OH in HCOH + H<sub>2</sub> niet merkbaar optreden. De overmaat CO t.o.v. H<sub>2</sub>, welke men bij de proeven 39 t/m 46 meestal vindt, zal dus ontstaan zijn uit de ontleding van mierenzuur, welke voornamelijk langs de reactie  $\text{HCOOH} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$  verloopt (zie Hoofdstuk II).

Daar de proeven geen beslissing toelaten over het aandeel van de reactie, dat via peroxyde verloopt, heb ik bij de interpretatie van de resultaten geheel willekeurig verondersteld, dat

het gevonden peroxyde als bijproduct is ontstaan en dat dit niet verder ontleedt.

Voor de verklaring van de oxydatie van methylalcohol bij 600° C. ligt het dus voor de hand, de onderstaande vergelijkingen te gebruiken:



De berekening van de volgens deze reacties omgezette hoeveelheden is uitgevoerd op een wijze, welke analoog is aan die, welke op pag. 46 t/m 49 werd beschreven.

## HOOFDSTUK VII.

### De oxydatie van methaan.

In de voorafgaande hoofdstukken is duidelijk gemaakt, hoe de te verwachten tusschenproducten bij de methaanverbranding zich vermoedelijk zullen gedragen onder de omstandigheden, waarbij de methaanoxydatie zelf thans bestudeerd zal worden, n.l. door, zooals reeds eerder vermeld, het te oxydeeren gas met lucht gemengd, onder één atmosfeer totaal-druk, door een capillaire kwartsbuis te leiden zonder katalysator.

In de literatuur zijn zeer vele proefnemingen over de langzame verbranding van methaan onder zeer variëerende omstandigheden beschreven. Tevens hebben de onderzoekers aan de hand van verschillende theorieën het oxydatieverloop van methaan en van de koolwaterstoffen in 't algemeen trachten te verklaren. De opvattingen loopen tot nu toe echter nog dusdanig uitéén, dat de oplossing van dit vraagstuk voorloopig nog niet gegeven kan worden.

Door de voortreffelijke overzichten, die over dit onderwerp te vinden zijn in:

EGLOFF en SCHAAD: *Chemical Reviews* 1929, 6 91.

MARCK HAHN: *Catalytic oxydation of organic compounds in the vapor phase* (1932).

P. A. JONQUIÈRE: *De verhindering der CH<sub>4</sub>-luchtexplosies door DOOVERS* 1934, pag. 67—105.

ELLIS: *The Chemistry of Petroleum Derivatives* (1935).

N. SEMENOFF: *Chemical kinetics and chain reactions* (1935).

W. JOST: *Z.f. Elec. Chem.* 1935, 41, 183, 232.

W. JOST: *Z.f. Elec. Chem.* 1936, 42, 488.

kan ik hier volstaan met zeer in het kort de belangrijkste con-

clusies uit verschillende publicaties te vermelden, die voor mijn onderzoek van belang zijn.

Methaan is bijzonder bestand tegen oxydatie met  $O_2$  en bij  $700^\circ C.$  is de reactiesnelheid bij korte verhittingstijd nog zeer gering. Als aantoonbare reactieproducten komen voor  $HCOH$ ,  $HCOOH$ ,  $H_2O$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  en  $H_2$  <sup>1)</sup>. Methylalcohol kon bij de oxydatie van methaan slechts aangetoond worden, indien de proeven onder verhoogden druk uitgevoerd werden. <sup>2)</sup>

Peroxyden zijn, voor zoover mij bekend, bij de methaanverbranding nooit aangetoond kunnen worden.

Evenals bij vele andere koolwaterstoffen vertoont  $CH_4$  een sterke inductieperiode, welke verkort kan worden door toevoeging van b.v. een weinig waterdamp of formaldehyde.

Ik wil nu overgaan tot de bespreking van eigen proefnemingen, waarbij gebruikt is methaan, verkregen uit een bombe en gezuiverd door gefractioneerde destillatie bij  $-190^\circ C.$ , zooals beschreven in het *Rec. trav. chim.*, **49**, 1061 (1930).

Het gebruikte toestel (zie fig. in bijlagen.) is naar behoefte gewijzigd, waardoor de opeenvolging van de verschillende onderdeelen wordt: een gashouder met het gewenschte  $CH_4$ -luchtmengsel, waaruit het gas, voor een intensieve droging, stroomt door een buisje met een 25 cm lange  $P_2O_5$ -laag, daarna de snelheidsmeter, de capillaire reactiebuis, enz.

Bij het begin en aan het eind van de doorstroming werd het volume in den gashouder, welke het begingas bevatte en waarvan de samenstelling vooraf geanalyseerd was, afge-

- 
- <sup>1)</sup> FREAR: *J. Am. Chem. Soc.* 1934, **56**, 305.  
 KIYOSHI YOSHIKAWA: *Chem. Abs.* 1931, 2411.  
 BERL und FISCHER: *Z. f. Angew. Chem.* 1923, 301.  
 WHEELER and BLAIR: *J. Soc. Chem. Ind.* 1923 T, 81.  
 MARDLES: *Trans. Faraday. Soc.* 1931, **27**, 681.  
 BONE and WHEELER: *J. Chem. Soc.* 1902, **81**, 535.
- <sup>2)</sup> PICHLER und REDER: *Z. f. Angew. Chem.* 1933, **46**, 161.  
 KIYOSHI YOSHIKAWA: *Chem. Abs.* 1931, 4842.  
 NEWITT and HAFFNER: *Proc. Roy. Soc.* 1931, **A 134**, 591.  
 D. M. NEWITT and P. SZEGO: *Proc. Roy. Soc.* 1934, **A 147**, 555.

lezen, waardoor de hoeveelheid gasmengsel, welke bij de proef gebruikt is, bekend is. (kraan b van de snelheidsmeter is n.l. dicht). De gassnelheid werd nu met een klemkraantje geregeld.

Aangezien in condensatievat II vrijwel alle niet-omgezette methaan condenseert (de dampspanning van  $\text{CH}_4$  bij  $-190^\circ \text{C}$ . is  $\pm 25 \text{ mm}$ ), wordt aan het eind der proef deze methaan uit het vat (op  $-190^\circ \text{C}$ . gekoeld om daarna de  $\text{CO}_2$  af te kunnen pompen) via de kwikpomp in de opvanggas-houder gebracht, na goed omschudden het totaalvolume van het reactiegas afgelezen en het gasmengsel geanalyseerd.

De correctiefactor g wordt in dit geval: (zie pag. 24).

$$\frac{V + a}{V - v_1 + a}$$

*CH<sub>4</sub>-luchtmengsels.*

Proeven uitgevoerd bij  $700^\circ \text{C}$ . met verschillende  $\text{CH}_4$ -luchtverhoudingen en bij contacttijden tot 4 à 5 sec., toonden aan, dat methaan onder deze omstandigheden nog volkomen stabiel is. Er konden n.l. slechts sporen  $\text{HCOH}$  <sup>1)</sup>,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$  en  $\text{CO}_2$  aangetoond worden. Langere contacttijden, dus langzamere stroomsnelheden, zijn bij gebruik van het beschreven toestel practisch onmogelijk. De aanwezigheid van peroxyde kon niet worden aangetoond.

Uit het bovenstaande is te besluiten, dat het onder de gegeven omstandigheden onmogelijk is methylalcohol aan te toonen als één der reactieproducten van de methaanverbranding. De  $\text{CH}_3\text{OH}$  zou, indien het als tusschenproduct zou optreden, onmiddellijk verder oxydeeren (zie Hoofdstuk IV); men kan dus op deze manier nooit uitmaken of  $\text{CH}_3\text{OH}$  een tusschenproduct is bij de methaanverbranding.

De resultaten van de proefnemingen, bij  $800^\circ \text{C}$ . verricht, zijn in tabel X verzameld.

<sup>1)</sup> Sporen  $\text{HCOH}$  aangetoond met fuchsinzwaveligzuur (H. MEYER Nachweis und Bestimmung Org. Verbindungen).

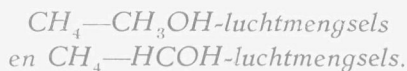
Veel conclusies kan men er niet uit trekken. De oxydatiesnelheid is ook bij 800° C. nog zeer gering en de voornaamste oxydatieproducten zijn CO, CO<sub>2</sub> en H<sub>2</sub>O.

De verschillende mengverhoudingen CH<sub>4</sub>-lucht (zie proef 48 t/m 51) en de langere contacttijden (proef 47 en 48) hebben bij 800° C. nog weinig invloed op het oxydatieverloop evenals de toevoeging van vocht (Tabel XI). Om wat vocht aan het gasmengsel toe te voegen is tusschen de snelheidsmeter en de reactiebuis een spiraalwaschfleschje met water geplaatst, dat op een constante temperatuur wordt gehouden. De meegevoerde hoeveelheid water kan men als volgt berekenen:

Stel dat 1 L. lucht (0° C., 760 mm) wordt doorgevoerd, dat de temperatuur van het waterbad t° C. is, waarbij p<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = a mm.Hg en de barometerstand b mm.Hg, dan is aan water meegevoerd:

$$\frac{a \times 18 \times 1000}{(b - a) \times 22,4} \text{ mg.}$$

Om het oxydatieschema van methaan thans reeds weer te geven lijkt mij nog ongewenscht, aangezien slechts zeer geringe hoeveelheden der oxydatieproducten zijn ontstaan.



Om den invloed na te gaan, die door methylalcohol of door één van zijn oxydatieproducten wordt uitgeoefend op de oxydatie van methaan, heb ik enkele proeven genomen met CH<sub>4</sub>—CH<sub>3</sub>OH-luchtmengsels.

Hiervoor is weer de apparatuur gebruikt, zooals in de figuur (zie bijlagen) is aangegeven. De methylalcohol is op 23° C. gehouden om de gewenschte hoeveelheid CH<sub>3</sub>OH aan het mengsel toe te voegen.

Uit de gegevens van deze proeven, welke in tabel XII verzameld zijn, kunnen de volgende conclusies getrokken worden:

Bij 600° C. gebeurt er practisch niets (zie proef 54 en 56);

ook methylalcohol wordt onder deze omstandigheden pas bij langere contacttijden aangetast.

Bij 700° C. (zie proef 55, 57 en 58) wordt, zooals te verwachten is, alle CH<sub>3</sub>OH omgezet, doch tevens wordt de methaan voor ongeveer 40—60 % geoxydeerd.

De voornaamste reactieproducten zijn, evenals bij de methylalcoholverbranding, CO, H<sub>2</sub> en H<sub>2</sub>O. Bij de CH<sub>3</sub>OH-oxydatie waren de hoeveelheden dezer stoffen ongeveer gelijk, doch bij de verbranding van het mengsel CH<sub>4</sub>—CH<sub>3</sub>OH—lucht, wordt meer CO en H<sub>2</sub>O gevonden dan H<sub>2</sub>, wat er op wijst, dat de methaan verbrandt tot CO en H<sub>2</sub>O. Over welke tusschentrappen de CH<sub>4</sub>-verbranding verloopt is echter niet na te gaan.

Dat methaan onder de gegeven omstandigheden bij 700° C. voor een groot deel wordt geoxydeerd, kan zijn oorzaak vinden in de activeerende werking van één der in het gasmengsel ontstane oxydatieproducten der methylalcoholverbranding. Welke stof dit zou moeten zijn, is moeilijk na te gaan.

In hoofdstuk III is er echter reeds op gewezen, dat de temperatuur in de reactiebuis plaatselijk zeer aanzienlijk kan stijgen door de vrijgekomen reactiewarmte, zelfs enkele honderden graden, zooals b.v. bij de HCOH-oxydatie bij 600° C.

Het is dus zeer aannemelijk, dat tijdens de methylalcoholverbranding de temperatuur plaatselijk soms ver boven de 800° C. stijgt en dat de methaan dan bij die hoogere temperatuur geoxydeerd wordt.

*Voor de verbranding van methaan onder de gegeven omstandigheden zou dus als meest voor de hand liggende verklaring gegeven moeten worden, dat zij slechts een thermische inductie is.*

Bij 600° C. wordt CH<sub>3</sub>OH, bij korte contacttijden, bijna niet geoxydeerd dus komt er ook niet genoeg warmte vrij om de gewenschte temperatuurstijging te verkrijgen voor de oxydatie van methaan.

Volgens deze opvatting zou de koolwaterstof dus ook

kunnen verbranden, indien men in plaats van methylalcohol een voldoende hoeveelheid formaldehyde aan de  $\text{CH}_4$ -luchtmengsels zou toevoegen, waardoor eveneens een aanzienlijke temperatuurstijging veroorzaakt wordt door de voorafgaande oxydatie van het aldehyde.

Om dit na te gaan zijn enkele proefnemingen genomen, waarvan de resultaten in tabel XIII zijn weergegeven.

Proef 59, bij  $700^\circ \text{C}$ . uitgevoerd onder dezelfde omstandigheden als proef 57 en 58 met methylalcohol-bijmenging, vertoont ongeveer hetzelfde beeld, n.l. ook hier wordt de methaan voor ongeveer 30% geoxydeerd. De voornaamste oxydatieproducten zijn ook hier weer  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  en  $\text{H}_2\text{O}$ . Over welke tusschentrappen de methaan verbrandt, is wederom niet vast te stellen.

Bij de proeven 60 en 61 komt duidelijk naar voren, dat de hoeveelheid formaldehyde, welke toegevoegd wordt, een belangrijke rol speelt. Dit is begrijpelijk, want bij een gering percentage  $\text{HCOH}$  in het gasmengsel is de temperatuurstijging door de vrijgekomen reactiewarmte niet groot genoeg om de methaanoxydatie belangrijk te induceren.

Bij het onderzoek naar de verschillende bestanddelen in de condensaten van proef 59 t/m 63 vond ik bij de bepaling van  $\text{HCOH}$  en  $\text{HCOOH}$  afzonderlijk en daarna met  $0,1 \text{ n K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  steeds een overmaat aan oxydabele stof met de bichromaatmethode. Dit kon géén analysefout zijn, aangezien proeven met bekende hoeveelheden  $\text{HCOH}$  en  $\text{HCOOH}$  volgens beide analysemethoden steeds hetzelfde totaal opleverden. Welke deze onbekende stof is, heb ik niet kunnen nagaan; waarschijnlijk zal het een oxydatieproduct van methaan zijn, misschien wel methylalcohol.

Voor de zekerheid zijn nog twee proeven verricht onder de omstandigheden van proef 62 met een grotere hoeveelheid gasmengsel om te zien of dan de hoeveelheid onbekende stof in het condensaat zou toenemen.

1. Volume van het gebruikte gasmengsel: 4 l.; in condensaat gevonden: 0,57 m.mol. HCOH; sporen HCOOH en 0,18 m.mol.  $\text{CH}_3\text{OH}$ (?).

2. Volume van het gebruikte gasmengsel: 7 l.; in condensaat gevonden: 1,43 m.mol. HCOH; sporen HCOOH en 0,33 m.mol.  $\text{CH}_3\text{OH}$ (?).

Hieruit blijkt, dat inderdaad de hoeveelheid onbekende stof toeneemt bij gebruik van meer gasmengsel.

Om uit te maken, of de onbekende stof  $\text{CH}_3\text{OH}$  zou kunnen zijn, moet nagegaan worden, met welke snelheid methylalcohol onder invloed van formaldehyde onder de omstandigheden van proef 62 geoxydeerd wordt. (zie pag. 70).

Ook werd in de bovenverkrege condensaten een zwakke peroxydreactie verkregen met  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ . De vraag is nu, of dit peroxyde afstamt van de methaanoxydatie dan wel of het ontstaat uit het formaldehyde. Om dit na te gaan heb ik formaldehyde-luchtmengsels (1 : 5) bij  $600^\circ \text{C}$ . met zóó'n snelheid door de reactiebuis gevoerd, dat de contacttijd ongeveer 0.35 sec bedroeg. In het achter de reactiebuis geschakelde absorbtiebuisje met  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$  trad na eenigen tijd een geelkleuring op en werd eveneens een positieve reactie met een zure KJ-stijfse oplossing verkregen. Het is dus wel duidelijk, dat ook formaldehyde bij oxydatie een peroxyde kan leveren, wat reeds in 1897 door Bach<sup>1)</sup> gevonden was.

De pogingen om na te gaan met welk soort peroxyde men hier te doen heeft, zijn zonder resultaat gebleven, omdat ik de hoeveelheid ervan in de waterige oplossing onder geen enkele omstandigheid tot een voldoende concentratie heb kunnen opvoeren.

Met de zeer zwakke peroxyde-oplossing zijn nog wel enkele proeven verricht, waaruit bleek, dat het peroxyde stabiel is bij verwarming en bij ontleding met NaOH geen gasontwikkeling geeft.

<sup>1)</sup> BACH: Monit. Scientif, juillet 1897; Chem. Weekblad 1903-1904, pag. 789.

Het peroxyde, waarmede men hier te maken heeft, zal dus vermoedelijk niet hetzelfde zijn als dat, hetwelk bij de  $\text{CH}_3\text{OH}$ -oxydatie verkregen wordt.

Ten slotte moet nog worden nagegaan, of de oxydatie van methylalcohol bij  $600^\circ\text{C}$ . ook door formaldehyde wordt beïnvloed, indien  $\text{CH}_3\text{OH-HCOH}$ -luchtmengsels in de reactiebuis worden gevoerd.

Deze mengsels zijn verkregen door tusschen de snelheidsmeter en de oven respectievelijk het methylalcoholbad en de buis met paraformaldehyde te plaatsen.

Uit tabel XIV ziet men, dat ook in dit geval het formaldehyde de oxydatie beïnvloedt, aangezien vrijwel alle methylalcohol verdwijnt, hetgeen niet gebeurt, indien geen  $\text{HCOH}$  wordt toegevoerd (proef 66).

Dit móést wel het geval zijn, aangezien door de vrijgekomen reactiewarmte bij de formaldehydeverbranding, welke dus sneller verloopt dan de methylalcoholoxydatie, de temperatuur zal stijgen en dus ook de alcoholverbranding daardoor thermisch geïnduceerd wordt.

De hoeveelheden  $\text{CH}_3\text{OH}$ , die overblijven bij de proeven 64 en 65 zijn klein en van dezelfde grootte-orde als die van de bovengenoemde onbekende stof (zie ook tabel XIII).

Indien dus bij de oxydatie van methaan, die door  $\text{HCOH}$  wordt geïnduceerd, methylalcohol als essentieel tusschenproduct zou optreden, zou de in de eindproducten te verwachten hoeveelheid  $\text{CH}_3\text{OH}$  van de grootte-orde zijn van de bovengenoemde onbekende stof.

Indien gebleken ware, dat de gevonden hoeveelheden  $\text{CH}_3\text{OH}$  bij de proeven 64 en 65 zeer groot waren, zou het zeer onwaarschijnlijk zijn, dat de oxydatie van methaan uitsluitend via  $\text{CH}_3\text{OH}$  verloopt.

Indien in de eindproducten van proef 64 en 65 zelfs geen spoor  $\text{CH}_3\text{OH}$  was gevonden, zou de geconstateerde onbekende stof geen methylalcohol kunnen zijn.

De gegevens, welke ik heb verkregen, zijn dus in geen-

deele in strijd met de opvatting van BONE, dat  $\text{CH}_3\text{OH}$  een essentieel tusschenproduct is bij de methaanoxydatie.

Uit tabel XII en XIII blijkt, dat de voornaamste oxydatieproducten van  $\text{CH}_4\text{-CH}_3\text{OH}$ -lucht en  $\text{CH}_4\text{-HCOH}$ -luchtmengsels  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  en  $\text{H}_2\text{O}$  zijn. Langs welke tusschenproducten deze stoffen ontstaan zijn, is niet met zekerheid vast te stellen, hoewel ook sporen formaldehyde en mierenzuur als reactieproducten konden worden aangetoond.

Om het quantitatief verloop weer te geven van de reacties, welke onder de gegeven omstandigheden plaats vinden in de mengsels  $\text{CH}_4\text{-CH}_3\text{OH}$ -lucht en  $\text{CH}_4\text{-HCOH}$ -lucht, neem ik aan, dat methaan ineens oxydeert tot  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ .

Voor de berekening van het totale reactieverloop in de  $\text{CH}_4\text{-CH}_3\text{OH}$ -luchtmengsels is het logisch, voor de proeven welke bij  $700^\circ \text{C}$ . zijn uitgevoerd, het reactiestel te nemen, dat op pag. 47 is genoemd, waaruit de reactie



dan wegvalt en waaraan de reactie



wordt toegevoegd.

Voor de berekening van de proeven, welke bij  $600^\circ \text{C}$ . zijn uitgevoerd, zijn de reacties genomen, welke op pag. 62 zijn opgegeven en waar dan reactie (13) natuurlijk nog bijkomt en reactie (14) uit wegvalt.

Bij proef 55 wordt echter de schijn gewekt, alsof het schema voor  $600^\circ \text{C}$ . wordt gevolgd, alhoewel de proef bij  $700^\circ \text{C}$ . is uitgevoerd. Dit kan toegeschreven worden aan het feit, dat de methaanvorming volgens reactie (12) in dit geval is verwaarloosd. Het is n.l. niet uit te maken, hoeveel methaan eventueel langs deze reactie zou zijn teruggevormd.

Voor de berekening van het totale reactieverloop in de  $\text{CH}_4\text{-HCOH}$ -luchtmengsel is het reactiestel genomen, dat op pag. 36 is genoemd en waaraan bovendien reactie (13) is toegevoegd.

## RESUMÉ.

Dit onderzoek is ter hand genomen, om te trachten na te gaan, hoe de langzame verbranding van methaan verloopt. Hiervoor werd eerst het gedrag van de te verwachten tusschenproducten onderzocht onder de omstandigheden, waarbij later ook methaan zou worden behandeld.

Alle oxydatieproeven zijn uitgevoerd door het te oxydeeren gas, met lucht gemengd, onder één atmosfeer totaal druk, door een capillaire kwartsbuis te leiden, zonder katalysator (zie figuur in bijlagen).

### *Mierenzuur.*

Mierenzuur ontleedt bij 700° C. langs twee duidelijk te onderscheiden, gelijktijdig verloopende reacties n.l.



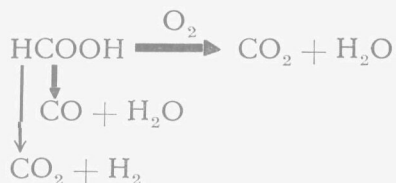
doch voornamelijk treedt reactie ( $\alpha$ ) op.

De oxydatie van mierenzuur verloopt onder de gegeven proefomstandigheden sneller dan de ontleding en levert  $\text{CO}_2$  en  $\text{H}_2\text{O}$ .

Bovendien kon worden aangetoond, dat tevens nog de volgende nevenreacties kunnen verlopen:



Het reactiemechanisme voor de mierenzuuroxydatie is weer te geven door het schema:



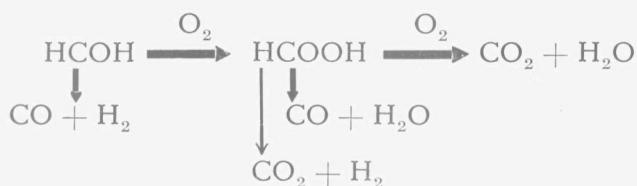
*Formaldehyde.*

Formaldehyde wordt onder de gegeven omstandigheden veel langzamer ontleed dan geoxydeerd. Bij 600° C. is de oxydatiesnelheid groot, zelfs grooter dan die van methylalcohol.

Als reactieproducten ontstaan, afhankelijk van de zuurstofconcentratie, voornamelijk CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> en H<sub>2</sub>O, met een weinig HCOOH.

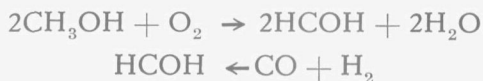
Bij de formaldehydeoxydatie werd een peroxyde gevormd, doch de hoeveelheden van deze stof waren te gering om na te gaan, met welk peroxyde men te doen had.

Het reactiemechanisme voor de formaldehydeverbranding kan weergegeven worden door het schema:

*Methylalcohol.*

Methylalcohol ontleedt bij 700° C. onder de gegeven proefomstandigheden voor een zeer gering gedeelte in HCOH en H<sub>2</sub>, doch oxydeert bij die temperatuur met lucht, zelfs bij zeer korte contacttijden (0.1 sec.), vrijwel momentaan.

Als voornaamste reactieproducten traden op CO, H<sub>2</sub> en H<sub>2</sub>O en verder nog geringe hoeveelheden CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, HCOH en HCOOH. Bij een groote ondermaat zuurstof werd echter een hoeveelheid waterstof gevonden, welke veel te groot was t.o.v. de hoeveelheid koolmonoxyde om het oxydatieschema alleen te verklaren met de twee volgende, na elkaar verlopende reacties:

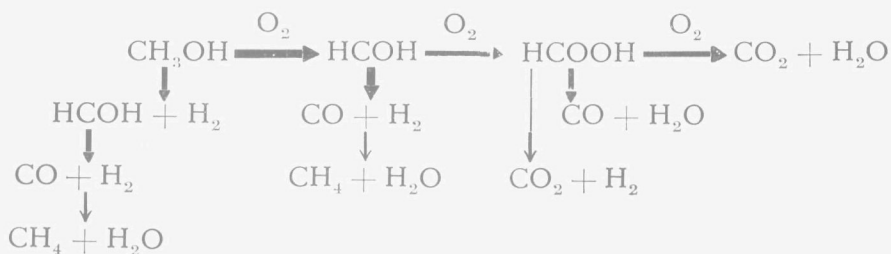


Dit verschijnsel werd opgehelderd, doordat bewezen kon worden, dat de temperatuur in de reactiebuis tijdens de oxydatie, door de vrijgekomen reactiewarmte, aanmerkelijk boven de oventemperatuur steeg. Hierdoor konden dus reacties optreden, die bij 700° C. nog moeilijk te onderscheiden waren o.a. de sterkere ontleding van methylalcohol.

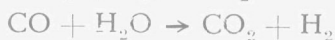
De methaanvorming, welke tijdens de oxydatie plaats heeft, is voornamelijk te wijten aan de reductie van CO volgens:  $\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ .

Behalve de te verwachten oxydatieproducten werd bij 600° C. nog een peroxyde gevonden, dat bij onderzoek methylhydroperoxyde bleek te zijn.

Als meest voor de hand liggend oxydatieschema voor methylalcohol kan onder de gegeven proefomstandigheden opgegeven worden:



waarbij tevens nog de onderstaande reacties gelijktijdig kunnen verlopen.



*Methaan.*

Methaan begint pas bij 800° C. merkbaar met lucht te reageeren; de contacttijd moest daarbij bovendien tienmaal zoo lang worden genomen als bij de tusschenproducten (ca. 3 sec.). Slechts ongeveer 6 % CH<sub>4</sub> oxydeerde tot CO, CO<sub>2</sub> en H<sub>2</sub>O. Toevoeging van wat vocht had onder deze omstandigheden weinig invloed.

Indien men aan de CH<sub>4</sub>-luchtmengsels echter methylalcohol toevoegde, werd de methaan reeds bij 700° C. voor een aanzienlijk gedeelte geoxydeerd, waarbij voornamelijk H<sub>2</sub>, CO en H<sub>2</sub>O als oxydatieproducten ontstonden. Formaldehydebijmenging beïnvloedde de methaanverbranding reeds bij 600° C.

De oorzaak van dit verschijnsel werd verklaard door een thermische inductie van het methaan. Bij 700° C. wordt de methylalcohol geoxydeerd en daarbij komt zóóveel reactiewarmte vrij, dat plaatselijk een enorme temperatuursverhoging, tot zelfs boven 800° C., ontstaat.

Ditzelfde doet zich voor bij de CH<sub>4</sub>-HCOH-luchtmengsels.

Of bij de methaanverbranding methylalcohol als tusschenproduct optreedt, kon uit de proefnemingen niet definitief worden afgeleid.

Met behulp van de verkregen resultaten is het quantitatief verloop langs de verschillende reactiewegen berekend en aangegeven in de tabellen. (Zie bijlagen).

---

# STELLINGEN

## STELLINGEN.

### I.

De juistheid van de door JELLINCK en KOOP gevonden waarden voor de evenwichtsconstante van het evenwicht



moet in twijfel getrokken worden.

JELLINCK en KOOP: Z. f. Phys. Chem. 1929, **145**, 305–329.

### II.

De voordeelen, welke men verkrijgt bij de invoering van een ontgiftings-installatie voor stadsgas, zullen in het algemeen niet opwegen tegen de daaraan verbonden nadeelen.

### III.

Het is zeer aannemelijk, dat bij de desinfecteering van drinkwater met chloor bij een juiste wijze van inbrengen van dit gas, met minder chloor kan worden volstaan dan overeenkomt met het totale „chloorbindend vermogen”.

Dr. T. FOLPMERS: Vom Wasser. Bnd V, 1931, pag. 62.

### IV.

Een definitieve bevestiging van de theorie van BONE voor de methaanoxydatie zal naar alle waarschijnlijkheid nooit gegeven kunnen worden.

### V.

De formule, welke W. MUND voor de spec. ionisatiecoëfficiënt van een gas geeft, is niet in overeenstemming met de daarvoor door hem gebruikte definitie.

W. MUND: L'action chimique des Rayons alpha en phase gazeuse. (1935), pag. 12.

### VI.

De opvatting van R. J. MEIJER, dat het door hem gebruikte ceriumzout beslist lanthaanhoudend zou moeten zijn geweest, is niet gerechtvaardigd.

R. J. MEYER: Z. f. Anorg. Chem. 1903, **33**, 31.

## VII.

De conclusie van KISTIAKOWSKY, dat het verschil tusschen het door hem gevonden stolpunt van 2—3 dimethylbutaan en dat, hetwelk in de I. C. T. 1926 daarvoor wordt opgegeven, het gevolg zou zijn van de extreem sterke vriespuntsdaling, welke veroorzaakt wordt door zeer kleine hoeveelheden verontreinigingen, is niet juist.

KISTIAKOWSKY: J. Am. Chem. Soc. 1936, **58**, 143.  
TIMMERMANS: Bull. Soc. Chem. Belgique 1921, **30**, 64.

## VIII.

Bij de bestudeering van gasreacties met behulp van buisproeven wordt dikwijls uit het oog verloren, dat de reactietemperatuur merkbaar van die van den oven kan verschillen.

## IX.

De geldigheid van de viscositeitswet van STAUDINGER voor hoogpolymere moleculen n.l.  $\eta_{sp} = K_m cM$ , is aan sterke bedenkingen onderhevig.

STAUDINGER: Ber. 1930, **63**, 222

## X.

De door PIETERS voorgestelde methode voor de bepaling van de calorische waarde van lichtgas met de Junkers calorimeter en de controleberekening daarop, biedt geen bijzondere voordeelen.

H. A. J. PIETERS: Het Gas 1931, **51**, 453

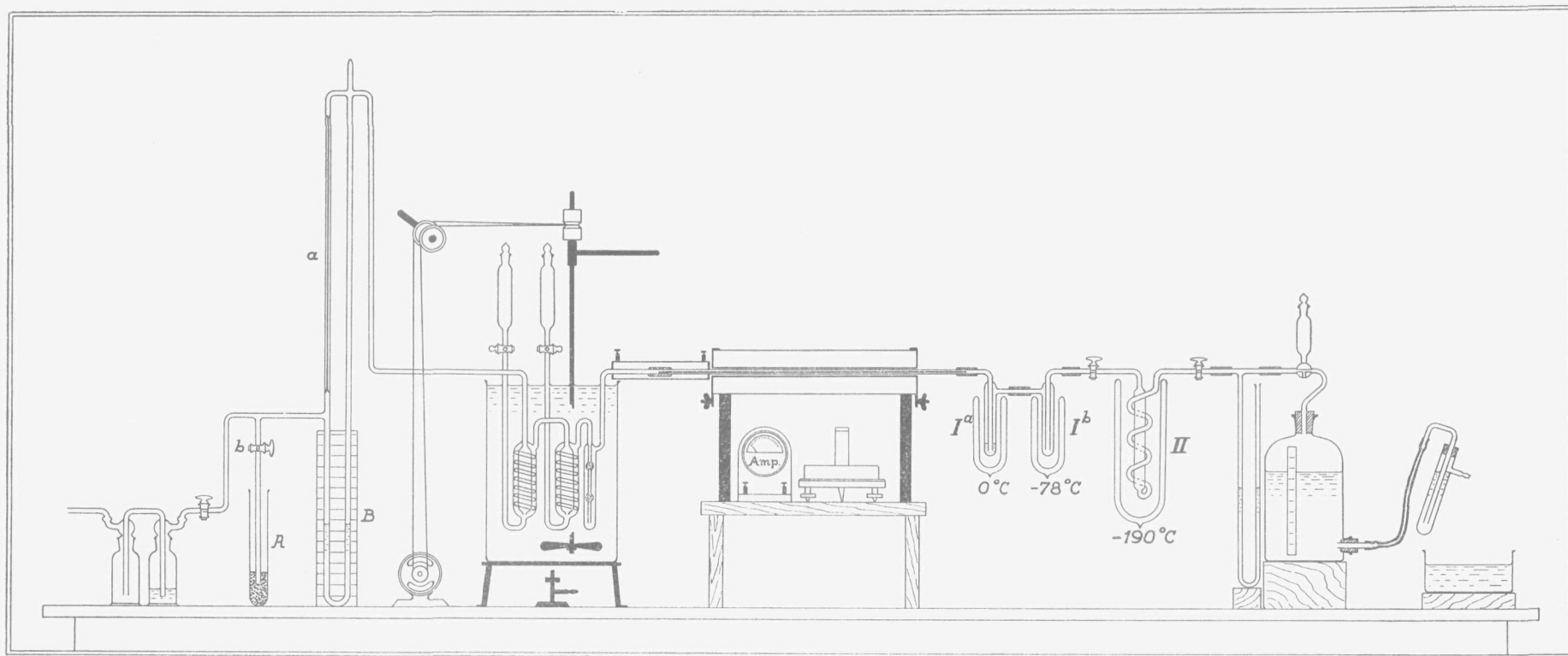
## XI.

Bij het bestudeeren van de explosiviteit van gasmengsels, leveren de resultaten, verkregen met de definitie, welke LINDEYER voor de „explosiviteit” geeft, geen bruikbare gegevens voor de techniek.

E. W. LINDEYER: Diss. Leiden 1935, pag. 76.

## XII.

In het algemeen wordt de waarde van een uitvoerige literatuurstudie, welke moet voorafgaan aan het experimenteel onderzoek ter oplossing van een scheikundig probleem, onderschat.



TABEL I.  
Ontleding van HCOOH bij 700° C.

No. v. d. Proef	HCOOH : N <sub>2</sub>	% HCOOH in gasmengsel	Contact-tijd in sec.	In gasmengsel			In condensaat			HCOOH ontleed	Omzettingen volgens :	
				H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	HCOH	HCOOH	H <sub>2</sub> O		(1)	(2)
1	1:3.4	22.5	0.07	0.7	1.1	0.6	sp.	23.4	0.9	1.6	1.0	0.7
2	1:4.0	20.2	0.09	1.2	4.7	1.0	sp.	19.3	5.3	5.7	5.0	1.1
3	1:4.0	19.8	0.14	1.8	7.1	2.0	0.1	15.8	7.5	9.2	7.3	1.9
4	1:5.3	15.8	0.28	2.3	5.0	2.6	sp.	17.4	4.8	7.6	4.9	2.5

TABEL II.  
Oxydatie van HCOOH bij 700° C.

No. v. d. Proef	HCOOH : O <sub>2</sub>	% HCOOH in gasmengsel	Contact-tijd in sec.	O <sub>2</sub> uit de lucht	O <sub>2</sub> verbruikt	In gasmengsel				In condensaat			HCOOH verbruikt	Omzettingen volgens:		
						O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	HCOH	HCOOH	H <sub>2</sub> O		(1)	(2)	(5)
5	1:0.6	26.0	0.06	15.0	1.5	13.5	0.4	1.5	2.0	0.1	21.5	3.9	3.5	1.5	0.4	2.0
6	1:0.9	18.4	0.09	23.3	1.2	22.1	—	1.5	2.1	sp.	21.4	3.4	3.6	1.5	—	2.0
7	1:0.7	23.4	0.12	17.2	3.7	13.5	2.2	5.4	8.1	0.1	11.4	11.5	13.6	5.4	2.2	6.0
8	1:0.8	20.0	0.26	20.9	5.9	15.0	1.5	7.7	13.6	sp.	3.7	20.3	21.3	7.7	1.5	12.4
9	1:1.0	16.6	0.29	26.3	5.2	21.1	1.7	6.7	12.3	sp.	6.0	16.5	19.0	6.7	1.7	10.2



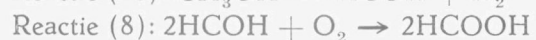
Opm.: Alle getallen zijn opgegeven in m.mol. en hebben betrekking op het gebruik van 25.0 m. at. C. in den vorm van HCOOH.

TABEL III.  
Oxydatie van HCOH bij 600° C.

N <sup>o</sup> . v/d proef	HCOH : O <sub>2</sub> : N <sub>2</sub>	% HCOH in gas	Contact-tijd in sec.	O <sub>2</sub> toegevoerd	O <sub>2</sub> verbruikt	In gasmengsel				In condensaat			Omzettingen volgens:			
						O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	HCOH	HCOOH	H <sub>2</sub> O	(8)	(5)	(6)	(1)
17	5.9:1:10.6	33.7	0.22	4.2	4.0	0.2	16.0	23.3	0.6	1.0	0.1	8.1	8.1	0.6	16.0	7.4
18	1.7:1:3.8	26.1	0.25	14.8	13.8	1.0	6.3	15.4	9.3	0.3	0.1	17.9	18.3	9.3	6.3	8.9

TABEL IV.  
Ontleding van CH<sub>3</sub>OH bij 700° C.

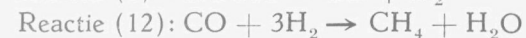
N <sup>o</sup> . v/d proef	CH <sub>3</sub> OH : N <sub>2</sub>	% CH <sub>3</sub> OH in gasmengsel	Contact-tijd in sec.	H <sub>2</sub>	CO	CH <sub>3</sub> OH	HCOH	CH <sub>3</sub> OH ontleed	Omzettingen volgens:	
									(10)	(6)
19	1:2.0	33.0	0.05	0.4	0.1	24.6	0.3	0.4	0.4	0.1
20	1:2.1	32.5	0.25	0.4	0.1	24.5	0.4	0.5	0.4	0.1
21	1:2.1	32.8	0.55	0.8	0.2	24.4	0.5	0.6	0.7	0.2
22	1:1.2	47.9	0.04	0.1	sp.	24.7	0.3	0.3	0.2	—
23	1:1.2	45.8	0.09	0.2	sp.	24.6	0.3	0.4	0.3	—



Opm.: Alle getallen zijn opgegeven in m.mol en hebben betrekking op het gebruik van 25.0 m. at. C. in den vorm van respectievelijk HCOH en CH<sub>3</sub>OH.

TABEL V.  
Oxydatie van CH<sub>3</sub>OH bij 700° C. CH<sub>3</sub>OH : O<sub>2</sub> = 2 : 1.

N <sup>o</sup> . v. d. proef	CH <sub>3</sub> OH : O <sub>2</sub>	% CH <sub>3</sub> OH in gasmengsel	Contact- tijd in sec.	CH <sub>3</sub> OH verbruikt	O <sub>2</sub> uit de lucht	O <sub>2</sub> ver- bruikt	In gasmengsel					In condensaat				Omzettingen volgens:					
							O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> OH	HCOH	HCOOH	H <sub>2</sub> O	(9)	(10)	(8)	(5)	(6)	(12)
24	2.0:1	29.8	0.04	24.3	12.4	12.0	0.4	24.0	22.2	1.3	0.2	0.7	0.4	0.2	23.5	22.0	2.2	1.5	1.3	22.4	0.2
25	1.9:1	28.0	0.07	24.4	13.5	12.6	0.9	23.7	22.5	1.3	—	0.6	0.3	0.3	24.9	23.6	1.2	1.6	1.3	22.5	—
26	2.1:1	30.2	0.09	23.8	12.1	11.8	0.3	22.9	21.1	1.4	0.5	1.2	0.4	0.4	22.9	21.0	2.8	1.8	1.4	21.6	0.5
27	2.0:1	29.8	0.11	23.6	12.4	11.9	0.5	23.6	20.8	1.3	0.7	1.4	0.4	0.4	22.1	20.1	4.2	1.7	1.3	21.5	0.7
28	1.6:1	25.3	0.21	24.6	15.5	15.0	0.5	21.2	21.6	2.1	0.5	0.4	0.2	0.2	26.5	23.9	0.6	2.3	2.1	22.1	0.5
29	2.0:1	30.0	0.28	22.3	12.2	11.8	0.4	20.2	19.1	1.4	0.5	2.7	0.7	0.6	22.2	20.3	2.1	2.0	1.4	19.6	0.5
30	1.7:1	25.9	0.39	23.2	15.0	14.9	0.1	17.7	19.2	2.3	0.7	1.8	0.5	0.4	26.3	23.3	[-0.1]	2.7	2.3	19.9	0.7



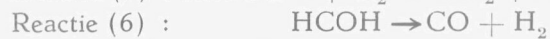
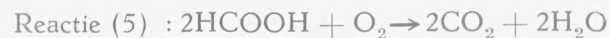
Opm.: Alle getallen zijn opgegeven in m.mol. en hebben betrekking op het gebruik van 25.0 m.at. C in den vorm van CH<sub>3</sub>OH.

TABEL VI.  
Oxydatie van CH<sub>3</sub>OH bij 700° C. CH<sub>3</sub>OH : O<sub>2</sub> = 4 : 1.

No. v. d. proef	CH <sub>3</sub> OH : O <sub>2</sub>	% CH <sub>3</sub> OH in gasmengsel	Contact-tijd in sec.	CH <sub>3</sub> OH verbruikt	O <sub>2</sub> uit de lucht	O <sub>2</sub> verbruikt	In gasmengsel					In condensaat				Omzettingen volgens:					
							O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> OH	HCOH	HCOOH	H <sub>2</sub> O	(9)	(10)	(8)	(5)	(6)	(12)
31	4.2:1	47.2	0.04	13.1	5.9	5.8	0.1	13.4	10.3	0.4	0.1	11.9	1.5	0.9	10.2	9.7	3.3	1.3	0.4	10.4	0.1
32	3.7:1	43.9	0.08	15.2	6.7	6.4	sp.	13.9	10.7	0.5	0.1	9.8	3.1	0.9	13.3	12.7	3.4	1.4	0.5	10.8	0.1
33	5.1:1	51.8	0.08	11.0	4.9	4.8	0.1	9.2	6.5	0.3	0.3	14.0	3.2	0.8	8.7	8.1	3.3	1.1	0.3	6.8	0.3
34	3.3:1	40.6	0.11	17.7	7.7	7.4	0.3	17.5	13.6	0.7	0.2	7.3	2.3	0.9	15.0	14.1	4.3	1.6	0.7	13.8	0.2

TABEL VII.  
Oxydatie van CH<sub>3</sub>OH bij 700° C. Wisselende verhouding CH<sub>3</sub>OH : O<sub>2</sub>.

No. v. d. proef	CH <sub>3</sub> OH : O <sub>2</sub>	% CH <sub>3</sub> OH in gasmengsel	Contact-tijd in sec.	CH <sub>3</sub> OH verbruikt	O <sub>2</sub> uit de lucht	O <sub>2</sub> verbruikt	In gasmengsel					In condensaat				Omzettingen volgens:					
							O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> OH	HCOH	HCOOH	H <sub>2</sub> O	(9)	(10)	(8)	(5)	(6)	(12)
35	1.0:1	16.9	0.10	24.9	25.7	24.8	0.5	13.0	11.8	12.9	0.1	0.1	0.1	sp.	36.8	23.8	1.4	12.9	12.9	11.9	0.1
26	2.1:1	30.2	0.09	23.8	12.1	11.8	0.3	22.9	21.1	1.4	0.5	1.2	0.4	0.4	22.9	21.0	2.8	1.8	1.4	21.6	0.5
34	3.3:1	40.6	0.11	17.7	7.7	7.4	0.3	17.5	13.6	0.7	0.2	7.3	2.3	0.9	15.0	14.1	4.3	1.6	0.7	13.8	0.2



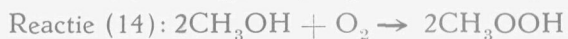
Opm.: Alle getallen zijn opgegeven in m.mol. en hebben betrekking op het gebruik van 25.0 m. at. C. in den vorm van CH<sub>3</sub>OH.

TABEL VIII.  
Oxydatie van CH<sub>3</sub>OH bij 600° C. CH<sub>3</sub>OH : O<sub>2</sub> = 2 : 1.

No. v. d. proef	CH <sub>3</sub> OH : O <sub>2</sub>	% CH <sub>3</sub> OH in gasmengsel	Contact-tijd in sec.	CH <sub>3</sub> OH verbruikt	O <sub>2</sub> uit de lucht	O <sub>2</sub> verbruikt	In gasmengsel				In condensaat					Omzettingen volgens:					
							O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> OH	HCOH	HCOOH	H <sub>2</sub> O	Perox.	(9)	(14)	(8)	(5)	(6)	(1)
39	2.0 : 1	29.4	0.13	1.0	12.6	0.9	11.7	—	0.1	sp.	24.0	0.9	sp.	1.2	0.2	1.0	0.2	0.1	—	—	0.1
40	1.8 : 1	27.0	0.27	3.0	14.2	2.3	11.9	0.4	0.8	0.1	22.0	2.0	0.2	4.3	0.6	3.1	0.6	0.7	0.1	0.4	0.4
41	1.8 : 1	27.7	0.72	20.5	13.7	13.4	0.3	14.2	17.1	1.4	4.5	1.0	1.0	24.0	sp.	20.1	—	5.3	1.4	14.2	2.9

TABEL IX.  
Oxydatie van CH<sub>3</sub>OH bij 600° C. CH<sub>3</sub>OH : O<sub>2</sub> = 4 : 1.

No. v. d. proef	CH <sub>3</sub> OH : O <sub>2</sub>	% CH <sub>3</sub> OH in gasmengsel	Contact-tijd in sec.	CH <sub>3</sub> OH verbruikt	O <sub>2</sub> uit de lucht	O <sub>2</sub> verbruikt	In gasmengsel				In condensaat					Omzettingen volgens:					
							O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> OH	HCOH	HCOOH	H <sub>2</sub> O	Perox.	(9)	(14)	(8)	(5)	(6)	(1)
42	5.1 : 1	51.9	0.05	0.4	4.9	0.6	4.3	—	sp.	sp.	24.6	0.3	sp.	0.2	sp.	0.3	—	—	—	—	—
43	4.2 : 1	46.9	0.10	0.8	5.9	0.3	5.6	—	sp.	sp.	24.2	0.7	sp.	1.5	0.1	1.1	0.1	—	—	—	—
44	4.0 : 1	45.3	0.14	2.1	6.3	1.4	4.9	0.3	0.3	sp.	22.9	1.7	0.1	2.3	0.4	2.0	0.4	0.1	—	0.3	—
45	3.6 : 1	42.9	0.24	5.3	7.0	3.7	3.3	1.3	2.3	0.1	19.7	2.7	0.2	4.8	0.6	4.2	0.6	1.3	0.1	1.3	1.0
46	4.3 : 1	47.6	0.55	9.8	5.8	5.7	0.1	6.2	6.0	0.3	15.2	2.9	0.7	9.9	0.1	9.7	0.1	1.0	0.3	6.2	[-0.2]



Opm.: Alle getallen zijn opgegeven in m.mol. en hebben betrekking op het gebruik van 25.0 m. at. C in den vorm van CH<sub>3</sub>OH.

TABEL X.  
Oxydatie van CH<sub>4</sub> bij 800° C.

No. v. d. proef	CH <sub>4</sub> : O <sub>2</sub>	Contact- tijd in sec.	Toegevoerd		Verbruikt		In gasmengsel					In con- densa- aat
			CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub> uit de lucht	CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O
47	1.4:1	0.4	10.0	7.0	—	0.2	6.8	—	—	—	10.2	0.2
48	1.1:1	3.3	10.0	9.2	0.6	2.2	7.0	0.1	0.3	0.5	9.4	2.4
49	2.1:1	2.6	10.0	4.8	1.1	1.2	3.6	0.2	0.7	0.4	8.9	1.7
50	4.7:1	2.7	10.0	2.1	0.5	0.3	1.8	—	0.1	0.1	9.5	0.5
51	7.5:1	3.3	10.0	1.3	0.1	0.3	1.0	—	0.1	0.1	9.9	0.3

TABEL XI.  
Oxydatie van CH<sub>4</sub> bij 800° C. met vochttoevoeging.

No. v. d. proef	CH <sub>4</sub> : O <sub>2</sub>	Contact- tijd in sec.	Toegevoerd			Verbruikt		In gasmengsel					H <sub>2</sub> O in conden- saat	H <sub>2</sub> O gevormd.
			CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub> uit de lucht	H <sub>2</sub> O	CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>		
52	1.9:1	2.2	10.0	5.2	1.0	0.4	0.6	4.6	0.1	0.1	0.3	9.6	1.4	0.4
53	1.8:1	2.4	10.0	5.5	0.9	0.2	1.0	4.5	0.2	0.2	0.4	9.8	2.4	1.5

Opm.: Alle getallen zijn opgegeven in m.mol.

TABEL XII.  
CH<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>OH-luchtmengsels.

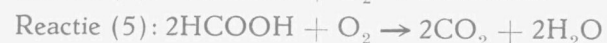
No. v. d. proef	Temp. oven	Contact-tijd in sec.	Toegevoerd			Verbruikt			In gasmengsel					In condensaat				Omzettingen volgens :						
			CH <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> OH	O <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> OH	O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> OH	HCOH	HCOOH	H <sub>2</sub> O	(13)	(9)	(10)	(8)	(5)	(6)	(1)
54	600°	0.40	2.8	10.0	11.5	—	1.1	0.6	10.9	0.1	0.4	sp.	2.9	8.9	0.6	sp.	1.1	[— 0.1]	1.1	—	0.4	—	0.1	0.3
55	700°	0.30	2.8	10.0	12.0	1.7	9.9	10.1	1.9	6.0	10.0	1.6	1.1	0.1	sp.	sp.	16.8	1.7	11.8	[— 2.3]	1.6	1.6	8.3	—
56	600°	0.30	10.0	8.0	8.6	0.6	0.9	0.9	7.7	—	0.7	sp.	9.4	7.1	0.6	0.1	1.5	0.6	0.9	—	0.3	—	—	0.1
57	700°	0.27	10.0	8.6	10.5	3.8	8.1	9.9	0.6	8.1	10.4	1.1	6.2	0.5	0.2	0.2	15.6	3.8	6.8	1.5	1.3	1.1	6.6	—
58	700°	0.28	10.0	8.2	10.4	3.6	7.9	9.6	0.8	6.5	10.0	1.1	6.4	0.3	0.2	0.1	15.4	3.6	7.8	0.1	1.2	1.1	6.4	—

TABEL XIII.  
CH<sub>4</sub>-HCOH-luchtmengsels.

No. v. d. proef	Temp. oven	Contact-tijd in sec.	Toegevoerd			Verbruikt			In gasmengsel					In condensaat				Omzettingen volgens :				
			CH <sub>4</sub>	HCOH	O <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	HCOH	O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	(CH <sub>3</sub> OH) ?	HCOH	HCOOH	H <sub>2</sub> O	(13)	(8)	(5)	(6)	(1)
59	700°	0.33	10.0	8.0	9.6	3.0	8.0	5.9	3.7	4.1	9.6	1.1	7.0	0.2	sp.	sp.	8.7	3.0	3.9	1.1	4.1	2.5
60	600°	0.35	10.0	0.4	10.8	0.3	0.1	0.3	10.5	—	0.3	sp.	9.7	—	0.3	sp.	1.1	0.3	0.1	—	—	—
61	600°	0.13	10.0	3.0	10.0	0.7	1.1	1.2	8.8	0.1	1.5	0.1	9.3	0.1	1.9	sp.	2.3	0.7	1.0	0.1	0.1	0.7
62	600°	0.36	10.0	10.2	11.2	2.4	9.9	7.4	3.8	4.7	11.0	1.1	7.6	0.1	0.3	0.1	10.3	2.4	5.2	1.1	4.7	3.9
63	600°	0.39	10.0	8.2	10.5	2.2	7.9	7.0	3.5	2.1	9.0	0.9	7.8	0.2	0.3	sp.	9.6	2.2	5.8	0.9	2.1	4.7



Opm.: Alle getallen zijn opgegeven in m.mol.



TABEL XIV.  
 $\text{CH}_3\text{OH}$ — $\text{HCOH}$ -luchtmengsels bij  $600^\circ\text{C}$ .

No. v. d. proef	Contact-tijd in sec.	Toegevoerd			Verbruikt			In gasmengsel				In condensaat				Omzettingen volgens:				
		$\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{HCOH}$	$\text{O}_2$	$\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{HCOH}$	$\text{O}_2$	$\text{O}_2$	$\text{H}_2$	$\text{CO}$	$\text{CO}_2$	$\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{HCOH}$	$\text{HCOOH}$	$\text{H}_2\text{O}$	(9)	(8)	(5)	(6)	(1)
64	0.30	10.0	10.8	18.6	9.7	10.7	16.3	2.3	7.1	11.5	8.9	0.3	0.1	sp.	23.0	9.7	13.3	8.9	7.1	4.4
65	0.31	10.0	10.6	17.0	9.8	10.4	14.9	2.1	9.0	12.9	7.3	0.2	0.2	sp.	21.0	9.8	11.2	7.3	9.0	3.9
66	0.36	10.0	—	17.9	0.8	—	1.3	16.6	—	0.6	—	9.2	0.2	sp.	1.8	1.2	0.6	—	—	0.6



Opm.: Alle getallen zijn opgegeven in m.mol.