

KOPERCHLORIDE ALS KATALYSATOR VOOR HET DEACON-PROCES

PROEFSCHRIFT TER VERKRIJGING
VAN DEN GRAAD VAN DOCTOR IN
DE TECHNISCHE WETENSCHAP AAN
DE TECHNISCHE HOOGESCHOOL TE
DELFT, OP GEZAG VAN DEN RECTOR
MAGNIFICUS, Ir. F. WESTENDORP,
HOOGLEERAAR IN DE AFDEELING
DER WERKTUIGBOUWKUNDE EN
SCHEEPSBOUWKUNDE, VOOR EEN
COMMISSIE UIT DEN SENAAAT TE
VERDEDIGEN OP DONDERDAG 5
JUNI 1930, DES NAMIDDAGS TE 3 UUR,
DOOR

ANTONIA ELISABETH KORVEZEE

SCHEIKUNDIG INGENIEUR

GEBOREN TE WIJNALDUM

NAAMLOOZE VENNOOTSCHAP W. D. MEINEMA, DELFT



1021 D 25

AAN MIJN MOEDER
AAN DE NAGEDACHTENIS
VAN MIJN VADER

Het overhandigen van dit proefschrift biedt mij een welkome gelegenheid mijn hartelijken dank te betuigen aan de hoogleeraren van de Afdeelingen der Scheikundige Technologie en der Algemeene Wetenschappen, onder wier leiding ik mijn studie volbracht heb.

In de eerste plaats mijn dank aan U, Hooggeleerde SCHEFFER, Hooggeachte Promotor, voor het vele, dat ik van U heb mogen leeren. De bereidwilligheid, waarmee U mij de gelegenheid hebt gegeven om dit proefschrift gedurende mijn assistentschap te bewerken en waarmee Uw groote kennis en rijke ervaring steeds te mijner beschikking werden gesteld, heb ik in hooge mate gewaardeerd.

Hooggeleerde REINDERS, met genoegen herdenk ik den tijd, dat ik onder Uw leiding mijn ingenieursstudie heb voltooid.

Hooggeleerde VAN NIEUWENBURG, U dank ik voor het vele, dat ik in de jaren, die ik op Uw laboratorium als assistente heb doorgebracht, van U heb geleerd; aan dezen tijd zal ik steeds een aangename herinnering behouden.

Hooggeleerde SCHERMERHORN, voor Uw hartelijke belangstelling in dat gedeelte van mijn proefschrift, dat op Uw gebied ligt, en de leiding, bij het bewerken daarvan ondervonden, betuig ik U mijn welgemeenden dank.

INHOUD

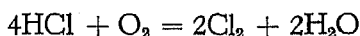
	bldz.
HOOFDSTUK I	11
Inleiding.	
HOOFDSTUK II	18
Het stelsel $\text{CuCl}-\text{Cl}_2$.	
HOOFDSTUK III	35
Het evenwicht $4\text{CuCl}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{Cu}_2\text{OCl}_2 + 2\text{Cl}_2$.	
HOOFDSTUK IV	77
Het stelsel $\text{Cu}-\text{Cl}-\text{O}$.	
HOOFDSTUK V	88
Het Deacon-evenwicht.	
HOOFDSTUK VI	107
De koperverbindingen in de reactieruimte.	

HOOFDSTUK I.

INLEIDING.

1. LITERATUUROVERZICHT VÓÓR 1920.

Over de wijze van chloorbereiding uit gasvormig zoutzuur en lucht, die naar DEACON genoemd is, namelijk de bereiding volgens de reactie



aan een geschikten katalysator, zijn door hem en zijn medewerkers omstreeks 1870 een aantal onderzoeken gepubliceerd ¹⁾. Deze hadden in hoofdzaak tot doel de technisch meest geschikte werkwijze voor dit procédé te vinden. Zij hebben verschillende zouten en oxyden op hun katalytische werkzaamheid onderzocht, en gingen ook den invloed na, dien wijziging in den toestand van den katalysator, en verschillende temperatuur, samenstelling en stroomsnelheid van het gas, op de procentische omzetting van het zoutzuur hadden.

Wat het eerste punt betreft, vat DEACON zijn ervaring samen in de volgende stelling: „Om een goede opbrengst te krijgen, moet er zoowel affiniteit voor zuurstof als voor chloor zijn; het zout moet niet alleen een chloride kunnen vormen, dat bij de gebruikte temperatuur in een droge luchtstroom ontleedt, het moet ook onder deze omstandigheden een oxyde of een andere zuurstofverbinding kunnen geven.” Koperzouten voldoen volgens hem aan deze voorwaarde, en alle koperverbindingen, die hij beproefd heeft, gaven dan ook bij overleiden van lucht en zoutzuur een behoorlijke chlooropbrengst. Uit economische overwegingen beveelt hij kopersulfaat aan, terwijl als drager puimsteen het meest voldeed.

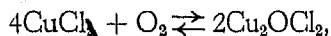
Later heeft HURTER vastgesteld ²⁾, dat van alle koperzouten

¹⁾ J. Chem. Soc. 1872 725.

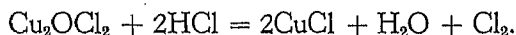
²⁾ J. Soc. Chem. Ind. 2 103 (1883).

cuprichloride nog verreweg de beste katalysator is. Hij stelt zich dan de vraag, waarom het mengsel van lucht en zoutzuur, dat zonder meer bij 400° practisch niet reageert, dit in aanraking met dezen katalysator wel doet. Nu had hij gevonden, dat cuprichloride bij de reactietemperatuur ontleedt in cuprochloride en chloor; wanneer het gasmengsel bij deze temperatuur over cuprichloride geleid wordt, zal dus cuprochloride ontstaan, dat met de zuurstof zal gaan reageeren onder vorming, volgens HURTER, van cuprioxyde en chloor, waarna door het zoutzuur weer cuprichloride teruggevormd moet worden.

Voordien had echter MALLET¹⁾ reeds gevonden, dat bij inwerken van vochtige lucht op cuprochloride bij 100°—200° een stof ontstaat, die zoowel zuurstof als chloor bevat. Want bij verhooging van temperatuur ontleedt deze in zuivere zuurstof en cuprochloride; en bij verhitting in een zoutzuurstroom wordt chloor ontwikkeld, waarbij ook weer cuprochloride achterblijft. We moeten hier dus een verbinding als bijvoorbeeld Cu_2OCl_2 aannemen, welke kan ontstaan en ontleden volgens



terwijl de reactie met zoutzuur bij hooge temperatuur dan als volgt verloopt:

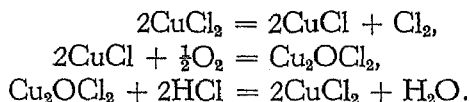


MALLET kon het cuprochloride dus op deze wijze gebruiken voor de bereiding van zuurstof uit lucht, en van chloor uit zoutzuur. Hij vermeldt, dat hij, als hij uitging van een zekere hoeveelheid cuprochloride, een volume chloor kreeg (dus volgens de tweede vergelijking), dat twee maal zoo groot was als het volume zuurstof, dat hij met dezelfde hoeveelheid cuprochloride werkende (dus volgens de eerste vergelijking), opving. Dit pleit voor de juistheid van de bovengenoemde formule van het oxychloride. Feitelijk had MALLET hier, als hij zijn cuprochloride afwisselend met lucht en zoutzuur behandelde, al een intermitterend Deacon-proces.

Nemen we nu in tegenstelling met HURTER aan, dat bij dit proces door de inwerking van zuurstof op het gevormde cuprochloride geen kuprooxyde, maar het bovengenoemde oxychloride

¹⁾ Compt. rend. 64 226 (1867).

ontstaat, dan verloopt dus de reactie volgens de volgende vergelijkingen:



Dit schema heeft lang gegolden als de juiste verklaring voor de katalytische werking van het cuprichloride. Natuurlijk zijn er ook wel bezwaren tegen ingebracht. Immers, ook andere koperzouten, vooral kopersulfaat, kan men zeer goed als katalysator gebruiken. Voor dit laatste zijn wel enkele schema's opgesteld, ongeveer analoog aan dat voor het chloride. LEVI en BERTONI¹⁾ zoeken echter de verklaring in een andere richting: het zou de neiging zijn om water te binden, die de activiteit van een katalysator bepaalt, zoodat dus vooral hygroscopische stoffen hier katalytisch zouden werken. Volgens hen reageert dan ook Cu_2OCl_2 niet met zoutzuur, en geven CuCl en Cu_2OCl_2 bij overleiden van zoutzuur en lucht geen chloor. Hun proeven zijn gedaan bij temperaturen tusschen 250° en 400° . Een jaar later komen LEVI en VOGHERA²⁾ echter tot eenigszins andere conclusies: CuO blijkt wel chloor te doen ontstaan, als er zoutzuur en lucht over gevoerd worden, CaCl_2 en BaCl_2 versnellen de reactie practisch niet, MgCl_2 daarentegen werkt heel goed. Dit pleit er voor, dat de oorspronkelijke hypothese van DEACON toch juist is; zij houden evenwel daarbij vast aan de mogelijkheid van een intermediaire hydraatvorming er naast, en veronderstellen dus, dat de katalysator hier op twee wijzen zou kunnen werken.

MELLOR, in zijn *Modern Inorganic Chemistry*³⁾ noemt cuprochloride de katalysator voor het Deacon-proces. Hij laat dan de reactie beginnen bij de vorming van oxychloride, en geeft de ontleding van cupri- in cuprochloride als laatste trap; overigens houdt hij zich aan het gebruikelijke schema.

2. NIEUWE OPVATTINGEN.

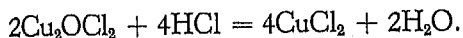
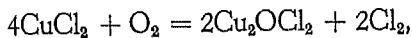
In de laatste jaren heeft men op vele vraagstukken van heterogene katalyse een anderen kijk gekregen. Het was al lang bekend, dat

¹⁾ Gazz. Chim. Ital. 35 I 320 (1905). Chem. Zentr. 1905 II 173.

²⁾ id. 36 I 513 (1901). Chem. Zentr. 1906 II 827.

³⁾ LONGMAN, GREEN en Co., London 1920 blz. 235.

bij een aantal gasreacties, die aan een vasten katalysator verlopen, een of meer van de reageerende gassen aan het vaste oppervlak geadsorbeerd worden. De versnelling van de reactie door den katalysator kan dan berusten op de activeering van de geadsorbeerde moleculen, zoodat bij een botsing met zoo'n geactiveerd molecuul een vergroote omzettingkans het gevolg zal zijn. Voor vele, anders eenigszins onbegrijpelijke gevallen van heterogene katalyse, geeft dit verschijnsel van selectieve adsorptie een ongezochte verklaring. Nu is in den laatsten tijd onze kennis over het wezen van de adsorptie en over het veelvuldig voorkomen van dit verschijnsel, belangrijk uitgebreid door de onderzoekingen van LANGMUIR, TAYLOR e. a. Het is dan ook geen wonder, dat men wel gedacht heeft, de geheele heterogene katalyse tot adsorptieverschijnselen te kunnen terugvoeren. In het eerste verslag van de commissie voor contactkatalyse van de Amerikaansche National Research Council, dat in 1922 onder redactie van W. D. BANCROFT verschenen is¹⁾, komt dit ook duidelijk uit. Onder de reacties met tusschenproducten van constante samenstelling noemt BANCROFT de zoutzuuroxydatie aan cuprichloride volgens de drie bekende vergelijkingen, laat daar dan op volgen, dat het nooit gebleken is, dat cuprichloride bij deze temperatuur ontleedt in cuprochloride en chloor, en geeft dan als waarschijnlijker het volgende schema:



„Toch”, zegt hij, „weten we niet of dit, of een ander, basisch oxyde, wel wordt gevormd. Als we beginnen met kopersulfaat als katalysator, wordt de heele zaak hopeloos verward. We weten eigenlijk over het tusschenproduct of de tusschenproducten niets met zekerheid.”

W. C. BRAY en H. S. TAYLOR, leden van bovengenoemde commissie, blijken dan ook van meening te zijn, dat we hier niet met tusschenproducten van constante samenstelling te doen hebben, dat integendeel zuurstof of zoutzuur of beide aan het chloride geadsorbeerd worden. TAYLOR uit zelfs de verwachting, dat de proeven, die toentertijd in Princeton in voorbereiding

¹⁾ J. Ind. Eng. Chem. 14 327 (1922).

waren, de adsorptie van zoutzuur, en mogelijk van zuurstof, aan het cuprichloride zouden bewijzen.

Een mededeeling over het verloop van deze proeven is evenwel, voor zoover mij bekend is, nooit verschenen.

Het eenige, wat verder in dit opzicht van belang is, is een publicatie van BEEBE en SUMMERS¹⁾ over de omzetting van CuSO_4 in CuCl_2 in antwoord op de opmerking over het kopersulfaat als katalysator van BANCROFT. Dat kopersulfaat, wanneer het als katalysator gebruikt wordt, gedeeltelijk in koperchloride overgaat, was al lang bekend. Volgens DEACON bevat het na eenigen tijd sporen chloride, volgens anderen wordt het „gedeeltelijk omgezet.”

BEEBE en SUMMERS hebben nu aangetoond, dat bij 450° in een zoutzuurstroom of in een zoutzuur-zuurstofmengsel cuprisulfaat tenslotte quantitatief zijn zwavelzuur verliest. Bij 0.3 g CuSO_4 duurde het vijf tot zes uur voor zij al het zwavelzuur — dat in het opgevangen gas bepaald werd — verdreven hadden. Zij hebben ook geconstateerd, dat bij gebruik van het mengsel van zuurstof en zoutzuur, de chloorontwikkeling en de SO_3 -ontwikkeling gelijktijdig begonnen, zoodat we de katalyse van kopersulfaat niet als een afzonderlijk verschijnsel behoeven te beschouwen.

Bovendien vermelden de schrijvers, dat het zwavelzuur pas geheel verdreven is, als de massa begint te smelten en cuprochloride gaat sublimeeren, wat er op wijst, dat BANCROFT ook met zijn opmerking, dat cuprichloride bij deze temperatuur niet ontleeft, ongelijk had.

3. PROBLEEMSTELLING.

Wanneer we het geheele vraagstuk nog eens overzien, dan is het wel duidelijk, dat de zaak nog lang niet opgehelderd is. Al is dit procédé van chloorbereiding in de laatste jaren geheel door de electrolytische bereidingswijze verdrongen, toch leek dit voorbeeld van katalyse belangrijk genoeg, om nog te trachten eenig licht in deze kwestie te brengen.

Nemen we het bekende schema, waar cuprochloride en oxychloride in voorkomen (blz. 13), dan kunnen daarbij nog twee gevallen onderscheiden worden: óf de beide laatstgenoemde

¹⁾ J. Am. Chem. Soc. 50 20 (1928).

reacties verlopen zeer veel sneller dan de eerstgenoemde, óf een van beiden, óf beiden hebben een met de eerstgenoemde vergelijkbare snelheid. In het eerste geval moet de katalysator zuiver cuprichloride blijven, in het andere geval daarentegen kunnen daarnaast zoowel cuprochloride als oxychloride voorkomen. Maar als naast het cuprichloride, cuprochloride in den katalysator voorkomt, kan de eerste reactie niet meer verlopen, en kan er dus geen verdere omzetting meer plaats vinden, zoodra de evenwichtschloorspanning van deze reactie bereikt is, zooals HURTER terecht opgemerkt heeft. Hij vond dit ook globaal bevestigd, hij kon zijn zoutzuur nooit volledig in chloor omzetten, en meer katalysator gaf ten slotte niet meer opbrengst.

De thermodynamica eischt echter, dat in het evenwicht niet de partieele chloorspanning p_{Cl_2} , maar $\frac{p_{Cl_2}^2 \cdot p_{H_2O}^2}{p_{HCl}^4 \cdot p_{O_2}}$ constant zal zijn, en bij proeven met wisselende verhouding tusschen zoutzuur en zuurstof heeft men dit dan ook later bevestigd gevonden. Bovendien is het de vraag, of in den katalysator werkelijk ook cuprochloride en oxychloride aanwezig zijn. Hierover vindt men de meest uiteenlopende gegevens, waaruit wel deze conclusie getrokken kan worden, dat de totaalsamenstelling van de omstandigheden van de proef zal afhangen; dat er in elk geval condities zijn, waaronder de katalysator vrijwel geheel $CuCl_2$ blijft, en andere condities, waaronder $CuCl$ en/of oxychloriden optreden.

Blijft de katalysator $CuCl_2$, dan kan ook het reactiemechanisme van BANCROFT (blz. 14) nog juist zijn, terwijl het verschil tusschen het schema van MELLOR (blz. 13) en het eerstgenoemde schema juist daarin ligt, dat MELLOR in den katalysator in hoofdzaak cuprochloride veronderstelt.

Om te weten te komen, wat er nu werkelijk gebeurt, zullen we het gedrag van cuprichloride en van wat daaruit ontstaan kan, bij deze temperaturen tegenover de reageerende gassen afzonderlijk moeten vaststellen, en dan eerst zullen we kunnen uitmaken, welke reacties aan het oppervlak van den katalysator mogelijk zijn.

Ik ben begonnen met de ligging van de evenwichten na te gaan in het systeem $CuCl-Cl_2$, waarin $CuCl_2$ als verbinding

voorkomt. Vervolgens heb ik de reactie tusschen CuCl_2 en zuurstof behandeld, waarna met de gevonden gegevens het systeem $\text{Cu}-\text{Cl}_2-\text{O}_2$ vastgesteld kan worden. Tenslotte heb ik de ligging van het Deaconevenwicht bepaald, teneinde te kunnen nagaan, welke vaste stof naast de gasphase op ieder oogenblik van de reactie stabiel kan zijn. We kunnen dan uitmaken, welke reacties aan het oppervlak van den katalysator mogelijk zijn, en zoo iets te weten komen over de wijze, waarop tenslotte het evenwicht in de gasphase bereikt wordt.

HOOFDSTUK II.

HET STELSEL $\text{CuCl}-\text{Cl}_2$.

1. GEGEVENS UIT DE LITERATUUR.

Men heeft dikwijls in dit stelsel, behalve CuCl_2 , nog een of meer verbindingen tusschen CuCl en CuCl_2 willen aannemen. Uit een sterk zoutzure oplossing van deze twee zouten, waarin wel complexe ionen voorkomen, heeft men ze echter nooit kunnen isoleren.

SANDONNINI¹⁾, en later BILTZ en FISCHER²⁾ hebben aangetoond, dat in het smeltdiagram van CuCl en CuCl_2 geen aanduiding voor het bestaan van een dergelijke verbinding te vinden was in de door hen onderzochte trajecten; deze liepen resp. van 0 tot 33 en van 28 tot 79 mol. % CuCl_2 .

SANDONNINI vond, dat het smeltpunt van CuCl bij 422° ligt. Zijn afkoelingskrommen, in een open vat in een stikstofatmosfeer bepaald, wijzen op een eutecticum bij 379° en 12,65 mol. % CuCl_2 , en verder op een oplosbaarheid van CuCl_2 in vast CuCl tot ongeveer 4,8 mol. % CuCl_2 bij de temperatuur van het eutecticum. Bij 33 mol. % begon de smelt vast te worden bij 465° . Verder begint bij deze temperaturen cuprichloride al merkbaar te ontleden volgens $2\text{CuCl}_2 \rightleftharpoons 2\text{CuCl} + \text{Cl}_2$; de samenstelling van de smelt in het reactievat verandert dus bij het opwarmen; SANDONNINI heeft derhalve het mengsel altijd na de afkoeling geanalyseerd.

Teneinde ook mengsels met een hooger cuprigehalte te kunnen onderzoeken, hebben BILTZ en FISCHER hun zouten ingesmolten in geëvacueerde dikwandige buisjes; op deze wijze bereikten zij mengsels tot ongeveer 79 mol. % CuCl_2 . Zij vonden over dit geheele traject hetzelfde eutecticum als SANDONNINI, n.l. gemiddeld 378° . Verder hebben zij ook van de genoemde chloorspanning

¹⁾ Atti del R. Inst. Veneto. 71 II 553 (1912).

²⁾ Z. anorg. allgem. Ch. 166 290 (1927).

van het cuprichloride eenige bepalingen gedaan bij 375°, de gevonden waarde verdient echter niet veel vertrouwen, daar blijkbaar de mogelijkheid bestond van sublimatie van de vulling naar het koude deel van de buis.

Bij hogere temperaturen, 450°—520°, is de chloorspanning van de ontleding $2\text{CuCl}_2 = 2\text{CuCl} + \text{Cl}_2$ door EPHRAIM ¹⁾ bepaald. Daar we hier te maken hebben met temperaturen boven het eutecticum van cupri- en cuprochloride, meet hij blijkbaar drukken, behorende bij de driefasenlijn CuCl_2 -vloeistof-gas (fig. 5).

Hij gebruikte een hulpmanometer gevuld met KHSO_4 — H_2SO_4 om het ontwikkelde chloor van het kwik van den manometer gescheiden te houden; overigens vermeldt hij slechts één serie van zeven waarnemingen, bij stijgende temperatuur opgenomen, welke in fig. 5 zijn aangegeven.

Tenslotte zijn van zuiver cuprochloride nog eenige gegevens bekend. De waarden, die voor het smeltpunt opgegeven worden, varieeren meestal tusschen 418° en 424°. VON WARTENBERG ²⁾ vond echter 430°; hij bepaalde ook het kookpunt (1367°), en de dampspanningslijn van dit zout, van 878° en 61.5 mm af tot het kookpunt, door een hoeveelheid CuCl te laten koken onder zuivere stikstof van bekenden druk, waarbij het constant worden van de temperatuur van het CuCl bij oplopende oventemperatuur werd waargenomen.

De resultaten kunnen worden weergegeven door de formule:

$$\log P = - \frac{19285}{4,571 T} + 2,573.$$

Extrapolatie naar lager temperaturen levert voor 380°, 425°, 450° en 500° resp. 0.10, 0.26, 0.42 en 1.0 mm.

2. DE P-T-X-FIGUUR.

We hebben hier dus het geval van een binair stelsel, waarvan de eene component bij gewone temperatuur vast, de andere gasvormig is, en waarin slechts één verbinding voorkomt; we zullen tenminste aannemen, dat ook boven 79 mol. % CuCl_2 geen verbinding tusschen CuCl en CuCl_2 stabiel is.

¹⁾ Ber. 50 I 1069 (1917).

²⁾ Z. Elektrochem. 28 384 (1922).

In de P—T—X-figuur van dit stelsel (fig. 1) vinden we nu, uitgaande van het tripelpunt A van CuCl_2 bij ongeveer 425° , het driefasenvlak M—L—G, waarbij het gehalte van de mengkristallen M aan cuprichloride toeneemt van 0 tot 4,8 mol. % CuCl_2 . In de P—T projectie geeft dit de lijn AB, die bij $\pm 380^\circ$ gesneden wordt door BCDE, de driefasenlijn CuCl_2 —L—G; van dit punt gaan bovendien nog de eutectische lijn M—L— CuCl_2 (I) en de lijn M— CuCl_2 —G (II) uit. Hierbij is aangenomen, dat aan de zijde van het cuprichloride geen mengbaarheid in de vaste phase voorkomt; het is echter ook mogelijk, dat dit wel het geval is. Bij het quadrupelpunt B is de gasdruk ongeveer 4 mm, terwijl zuiver cuprochloride bij deze temperatuur minder dan 0.1 mm spanning heeft, want de druk op de metastabiele vloeistof-damplijn zou hier ongeveer 0.1 mm zijn; we kunnen dus aannemen, dat de gasphase daar voor een zeer groot deel uit chloor bestaat, zooals door B_4 in de projectie op het T—X-vlak wordt aangegeven.

Daar de fasen in de volgorde G— CuCl_2 —L—M opeenvolgende samenstelling hebben, bevindt zich tusschen de driefasenlijnen G— CuCl_2 —L en CuCl_2 —L—M geen metastabiel verlengde van een van beide andere lijnen (Quadrupelpuntsregel)¹⁾.

Het minimumsmeltpunt van CuCl_2 , C, ligt bij ongeveer 630° en naar schatting boven 60 atm. druk. In dit punt heeft op de driefasenlijn CuCl_2 —L—G de vloeistof dezelfde samenstelling als de vaste phase, voorbij dit punt wordt nu de volgorde G—L— CuCl_2 , totdat bij toenemende druk de kritische lijn bij E gesneden wordt. Uitgaande van het tripelpunt P van het chloor bij -101° komen we op dezelfde wijze langs de driefasenlijn vast Cl_2 —L—G in het quadrupelpunt H, waar ook de drie andere driefasenlijnen, vast Cl_2 —L— CuCl_2 (III), vast Cl_2 —G— CuCl_2 (IV) en CuCl_2 —L—G (V) samenkomen. Deze laatste eindigt, evenals de andere tak BCDE, op de kritische lijn (bij J). Hier worden de vloeistof- en de gasphase identiek.

Een doorsnede loodrecht op de X-as voor de samenstelling CuCl_2 en een schematische P—X doorsnede omstreeks 400° zijn in fig. 2 en 3 gegeven.

Voor het Deaconproces is de druk van de lijn CuCl_2 —L—G

¹⁾ SCHEFFER. Verslag. Akad. Wetenschappen, Amsterdam. 21 I 458 (1912).

van belang, tusschen ongeveer 430° en 480° . EPHRAIM heeft in dit traject enkele bepalingen gedaan; ik heb deze waarden ge-

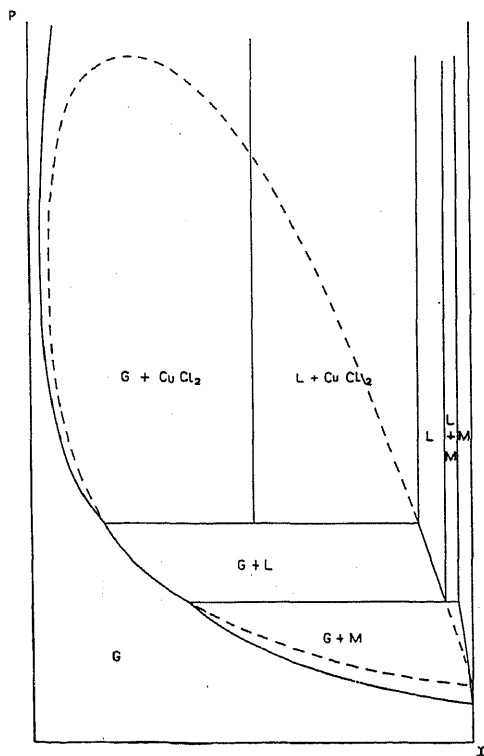


Fig. 3.

controleerd, en tevens heb ik enkele drukken van het evenwicht $\text{M}-\text{CuCl}_2-\text{G}$ bepaald, en die van de eerstgenoemde lijn tot aan het quadrupelpunt.

3. BESCHRIJVING VAN HET TOESTEL.

Voor deze metingen kunnen geen gewone tensimeters gebruikt worden, daar het ontwikkelde chloor het kwik van den manometer zou aantasten. Daarom werd gebruik gemaakt van glasveermanometers volgens JACKSON¹⁾, waarbij de opstelling in hoofdzaak

¹⁾ J. Chem. Soc. 99 1066 (1911).

gelijk was aan die, welke reeds door Mej. HOEFLAKE en SCHEFFER ¹⁾ beschreven is.

Het geheele toestel (fig. 4) werd van glas vervaardigd, waarmee afhankelijk van de wanddikte van de veer, dus van de gevoeligheid, tot 400° à 480° gemeten kon worden.

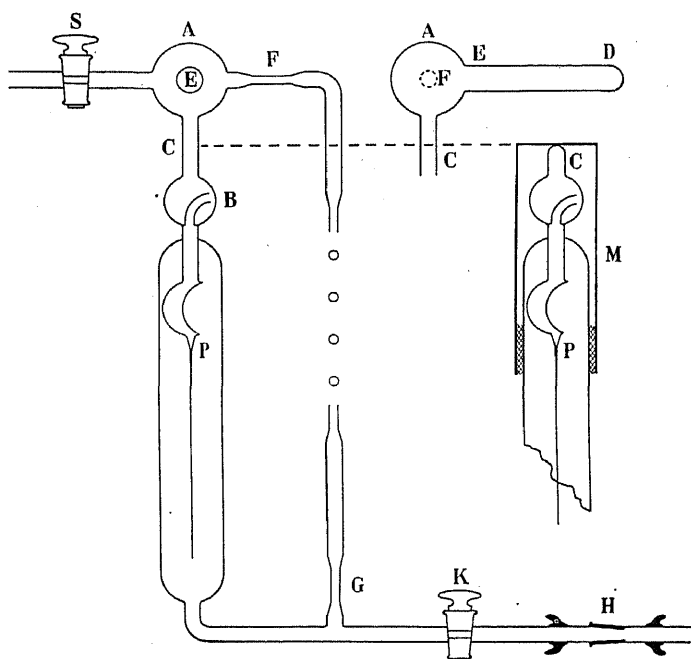


Fig. 4.

De binnenruimte van de glasveer P met het bolletje B, waarin zich het CuCl_2 tijdens de metingen bevond, was aanvankelijk verbonden met de buitenruimte via A—F—G; na droging van het geheele apparaat werd CuCl_2 of CuCl door E in A gebracht, dan werd de vulbuis bij D afgesmolten, eventueel geëvacueerd met behulp van een vacuumpomp of koolvaten bij S, en Cl_2 , HCl , of N_2 doorgeleid van H naar S, terwijl A in een asbest kastje op de vereischte temperatuur verhit werd. Op een open manometer

¹⁾ Rec. trav. chim. 45 191 (1926).

links van S kon de druk in het toestel bij het leegzuigen en weer vullen gecontroleerd worden. Tenslotte werd na het verwijderen van de gasaanvoer bij H, de voor de proef benoodigde hoeveelheid stof overgeschud van A naar B, de buis bij C vernauwd, en na grondig evacueeren bij G en C afgesmolten.

Het gevulde toestel werd nu, omgeven door een koperen buis M, afgedicht met asbest, vertikaal in een electrischen oven geplaatst, en rechts aan een kwikmanometer gesmolten, waarop de druk in de buitenruimte kon worden afgelezen.

Om den stand van de naald P te kunnen bepalen, waren op de buis aan weerszijden van het onder eind van de naald strepen geëtst, aanvankelijk zóó, dat de naald zich in zijn nulstand juist tusschen een streep aan de voorzijde en een streep aan de achterzijde bevond. Bij het eerste toestel werd de spanning in de binnenruimte bij iedere temperatuur bepaald, door den druk in de buitenruimte zóó te regelen, dat P op het oog denzelfden stand innam, als in het geheel geëvacueerde toestel.

Waar de beide strepen nog een meetbare dikte hadden, en de gemeten drukken klein, dus de relatieve fouten groot waren, deed zich de behoefte voelen aan een nauwkeuriger aflezing van den stand van de naald.

Daartoe werd bij het tweede toestel een lamp achter de buis geplaatst, en met behulp van een lens een beeld van de naald ontworpen op een glasschaal met mm-verdeeling; dit beeld werd door een loupe waargenomen.

Nu waren de buis en de mm-verdeeling niet vast aan elkaar verbonden, en daardoor was de aflezing van den nulstand van de naald op de schaal aan kleine veranderingen onderhevig. Als vast punt op de schaalverdeeling, t. o. waarvan de stand van de naald bepaald kon worden, moest natuurlijk het beeld van twee samenvallende strepen dienst doen; hoewel de strepen geen van beiden een scherp beeld op de schaal gaven — er was immers op de naald ingesteld — kon toch steeds met voldoende nauwkeurigheid het midden van de samenvallende strepen vastgesteld worden. Ten opzichte van dit punt werd de stand van een van de zijanten van de naald bepaald.

Voor een drukbepaling werden nu telkens drie of vier aflezingen van de naald verricht, met wisselenden druk van de buitenruimte,

waaruit de drukwaarde, behorende bij den nulstand van de naald, door grafische interpolatie gevonden werd.

De nulstand zelf werd vóór het begin van de verwarming, dus bij geëvacueerde buiten- en binnenruimte, en ook met verschillende kleine drukken van de buitenruimte, door extrapolatie, bepaald. Tevens werd, vóór, of na afloop van de metingen, het deel van het toestel tusschen C en H, aan beide zijden open, in de oven geplaatst, en de nulstand bij verschillende temperaturen bepaald.

Hierbij bleek:

1e. Wanneer het toestel niet van te voren verwarmd was, kon de nulstand na de eerste verhitting soms aanmerkelijk veranderd zijn; bij de gevoeligste van de gebruikte veeren was deze verplaatsing ongeveer 1 mm.

2e. Wanneer de stand voor iedere temperatuur onafhankelijk van den tijd geworden was, kon soms door vervorming van het toestel bij het verwarmen, een gering, maar duidelijk waarneembaar en volkomen reproduceerbaar verschil in den nulstand voor de verschillende temperaturen geconstateerd worden. Voor iedere drukmeting moest dan de voor deze temperatuur geïnterpoleerde nulstand in rekening gebracht worden. (Zie toestel 3, blz. 29).

De temperatuur van het koperchloride tijdens de drukbepaling werd gemeten met behulp van een Pt—PtRh koppel, dat zich, met de laschplaats ter hoogte van B, in een glazen buis binnen de koperen buis bevond. Dit was noodzakelijk, daar het temperatuurverschil tusschen deze plaats en het midden van den oven, ondanks de koperen buis nog $\pm 12^\circ$ bedroeg; sublimatie uit het bolletje naar de glasveer gedurende de metingen was hierdoor natuurlijk uitgesloten. De beide uiteinden van het koppel waren aan dikke koperdraden gesoldeerd, welke met de klemmen van een millivoltmeter waren verbonden; deze twee soldeerplaatsen bevonden zich, beschermd door glazen buisjes, in een bekerglas met water, waarvan de temperatuur, tegelijk met den millivoltmeter, werd afgelezen. De correctie, die voor de temperatuur van de koude laschplaats aangebracht moet worden, heb ik ontleend aan BURGESS en LE CHATELIER¹⁾. Verder was de schaal van dezen millivoltmeter met behulp van ditzelfde koppel geijkt bij de kookpunten van water, naphthaline, benzophenon en zwavel.

¹⁾ Die Messung hoher Temperaturen. Berlijn 1913 blz. 146.

4. BESCHRIJVING VAN DE PROEVEN.

Het gebruikte CuCl_2 , puriss. uit de handel, werd omgekristalliseerd uit water met iets zoutzuur. Bij de eerste proef werd ± 1 gram van dit $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{ aq.}$ fijn gepoederd, in A gebracht, en in een HCl -stroom bij 60° gedroogd. Later werd het kristalwater van te voren verwijderd, door drogen in vacuo boven zwavelzuur. Drogen boven P_2O_5 gedurende een aantal dagen had vorming van zwart phosphide aan de oppervlakte van het bruine CuCl_2 ten gevolge; blijkbaar was het pentoxyde verontreinigd met lagere oxyden, die met water PH_3 gevormd hebben. In het boven zwavelzuur bewaarde chloride kon geen sulfiet aangetoond worden.

In elk geval werd de vulling in het toestel nog eens in een zoutzuurstroom of in vacuo verhit bij 200° — 250° , en, in het laatste geval na toelating van stikstof, een deel van het CuCl_2 overgeschud naar B, waarna bij C een vernauwing aangebracht werd; dan kon na grondig evacueeren bij 250° , ter verwijdering van de laatste resten zoutzuur of stikstof uit de vaste stof, het toestel bij de beide capillairen worden afgesmolten. Bij dit verhitten op 250° ontstond in de zijbuizen steeds een sublumaat van wit CuCl naast bruin CuCl_2 .

Om na te gaan of de gevonden drukkingen ook van de hoeveelheid aanwezig CuCl en van het gebruikte CuCl_2 afhankelijk waren, werd het derde toestel gevuld met CuCl , dat in een Cl_2 -stroom gedeeltelijk in CuCl_2 was omgezet. Het cuprozout werd bereid, door een onzuiver praeparaat van CuCl , lichtgroen door bijgemengde cupriverbinding, met koperkrullen en geconcentreerd HCl in een kolf met terugvloeiakoeler te verwarmen, tot de oplossing helder en kleurloos geworden was. Deze werd daarna onder stikstofdruk overgeheveld in een overmaat uitgekookt en in een stikstofstroom afgekoeld gedestilleerd water, waarbij het CuCl fijn kristallijn neersloeg. Dit neerslag werd toen na snel afzuigen en uitwasschen, in vacuo boven P_2O_5 gedroogd; hierbij bleek geen phosphide te ontstaan. Het cuprochloride vormde harde brokjes, die moeilijk klein te krijgen waren; in vacuo verhit gaf het een donkerblauwe smelt, die weer tot een witte massa stolde.

Het bleek al spoedig, dat de stukjes cuprochloride niet gemakkelijk van de laatste restjes vluchtige bijmengselen (HCl of H_2O)

bevrijd konden worden; een langdurige verhitting op $\pm 300^\circ$ was daarvoor noodzakelijk. Toen de eerste maal slechts tot 200° verhit was, werd naderhand voor den druk een veel te hooge, en bij stijgende temperatuur sterk toenemende waarde gevonden.

Nadat nog eenigen tijd bij 300° een chloorstroom overgeleid was, waarbij de stukjes grootendeels in CuCl_2 omgezet werden, werd de vulling zooveel mogelijk losgeschud en in B overgebracht, waarna na vernauwen, evacueeren en dichtsmelten ook hier de metingen konden beginnen (Toestel 3).

Wanneer het toestel in den oven geplaatst was, en met den manometer verbonden was, werd eerst de nulstand bepaald of gecontroleerd (zie par. 3). Daarna werd de oven tot een bepaalde temperatuur opgewarmd, en de druk in de buitenruimte door toelaten van lucht door kraan K zoodanig geregeld, dat de naald ongeveer in zijn nulstand bleef staan. Als de temperatuur constant was, en de druk ook niet meer veranderde, kon deze laatste worden bepaald; maar vooral bij lage temperaturen vorderde het constant worden van den druk zeer veel tijd. Boven 400° ging het steeds sneller. Meestal begon de glasveer omstreeks 490° eenigszins traag te worden in zijn instelling, wat bij een plotselinge drukverandering in de buitenruimte een langzaam naverken van de veer tengevolge had. Wanneer deze temperatuur bereikt was, werd de oven langzaam afgekoeld, en bij dalende temperatuur nog eenige punten waargenomen. Het bleek daarbij, dat het Cl_2 niet gemakkelijk weer opgenomen wordt: ging de afkoeling vrij snel, dan kon men zelfs boven het quadrupelpunt de bij het opwarmen gevonden waarden niet weer terugvinden; onder 380° gelukte dat nooit.

Wanneer van eenzelfde vulling achter elkaar twee series van opwarmen en afkoelen gemeten werden, begon de tweede serie boven de temperatuur, waar bij de eerste serie de waarnemingen niet meer reproduceerbaar waren geweest.

5. WAARNEMINGEN.

Met de verschillende toestellen werden onderstaande waarden gevonden, welke in een grafische voorstelling (fig. 5) vereenigd zijn.

TABEL I.

1e serie.

3e serie.

Temp. °C.	P. mm Hg	$10^3 \cdot T_{\text{abs}}^{-1}$	log P.	Temp. °C.	P. mm Hg	$10^3 \cdot T_{\text{abs}}^{-1}$	log P.
365	5	1.568	0.70	411	14	1.462	1.15
383	7	1.526	0.84	440	26	1.403	1.41
377	6 ⁵	1.538	0.81	466	65	1.353	1.813
399	9	1.488	0.95	482	122	1.325	2.086
425	14	1.433	1.15	485	136	1.319	2.134
397	9	1.493	0.95	473	90	1.340	1.954
				458	47	1.368	1.672
				424	15	1.435	1.18
				393	8 ⁵	1.500	0.93
				392	6 ⁵	1.503	0.81
				(20	±3)		

2e serie.

402	10	1.481	1.00
461	42	1.367	1.623
475	67	1.336	1.826
470	58	1.346	1.763
494	182	1.304	2.260
485	122	1.319	2.086
484	132	1.321	2.121
485	139	1.319	2.143
478	112	1.332	2.050
472	83	1.342	1.919
468	69	1.349	1.839
461	57	1.362	1.756
442	34	1.399	1.53
421	18	1.440	1.26
(20	±5)		

Toestel 1.

De veer van dit toestel gaf voor een drukverschil van 2 mm een nog juist zichtbare uitslag. De verandering in den nulstand is niet nader gecontroleerd.

Vulling: $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{ aq.}$, in het toestel in een zoutzuurstroom gedroogd.

Toestel 2.

Van dit toestel is alleen bij kamertemperatuur de nulstand bepaald. Nadat er enkele waarnemingen mee gedaan waren (tabel II), is de veer gesprongen. Vulling: CuCl_2 , nagedroogd in het toestel; 0.1 schaaldeel komt overeen met 0.63 mm drukverschil.

TABEL II.

Temp. °C	Druk mm Hg	$10^3 \cdot T_{\text{abs.}}^{-1}$	log P.
333	3.8	1.651	0.58
375	9.3	1.543	0.97
398	13.4	1.490	1.13
418	21.5	1.447	1.33

Toestel 3.

De afstand tusschen de naald en de samenvallende strepen werd op een mm-schaal afgelezen. Een uitwijking van de naald van 0.1 schaaldeel komt overeen met 1.2 mm drukverschil in binnen- en buitenruimte.

Vulling: CuCl , in een Cl_2 -stroom bij 300° gedeeltelijk in CuCl_2 omgezet (tabel III).

Het nulpunt (afstand tusschen naald en strepen in mm) varieerde bij verschillende temperaturen als volgt:

Temp. °C	Afstand mm
20	0.3
250	0.2
300	0.2
325	0.1 ⁵
400	0.1
450	0.2

Door grafische interpolatie werd hieruit bij iedere temperatuur de nulstand gevonden.

TABEL III.

1e serie.

2e serie.

Temp. °C	Druk mm Hg	$10^3 \cdot T_{\text{abs.}}^{-1}$	log P.	Temp. °C	Druk mm Hg	$10^3 \cdot T_{\text{abs.}}^{-1}$	log P.
352	3	1.558	0.48	450	45 ⁵	1.383	1.658
383	6	1.526	0.78	472	96	1.342	1.982
416	17	1.451	1.23	482	131 ⁵	1.325	2.119
434	26 ⁵	1.415	1.42	493	194	1.305	2.288
452	44	1.379	1.642	481	120	1.327	2.079
472	83 ⁵	1.342	1.922	464	77 ⁵	1.356	1.889
454	51	1.375	1.708	(436	42	1.411	1.623)
(438	38	1.407	1.58)				

6. SAMENVATTING.

Deze waarden werden, met die van EPHRAIM, in een grafische voorstelling van log P tegen T^{-1} vereenigd (fig. 5). Die waarnemingen, waarvoor de verandering van het nulpunt niet gecontroleerd is, zijn met een kruisje aangegeven. Bij lagere temperaturen verdienen deze niet veel vertrouwen, daar een kleine afwijking een groote verandering in de logarithme ten gevolge heeft; bij hooge temperatuur is de invloed van een nulpuntsverandering gering. Het blijkt, dat ik bij het eerste toestel in de tweede serie bij het opwarmen te vlug heb afgelezen, en geen evenwicht heb bereikt.

De waarden van EPHRAIM komen bij lage temperatuur niet mooi met de mijne overeen, de door hem gevonden waarden boven 478° sluiten echter zeer goed op mijn lagere bepalingen aan. Waarschijnlijk heeft hij, bij de langzame drukinstelling onder 480°, ook afgelezen, voordat de evenwichtswaarde bereikt was, en alleen bij stijgende temperatuur gewerkt.

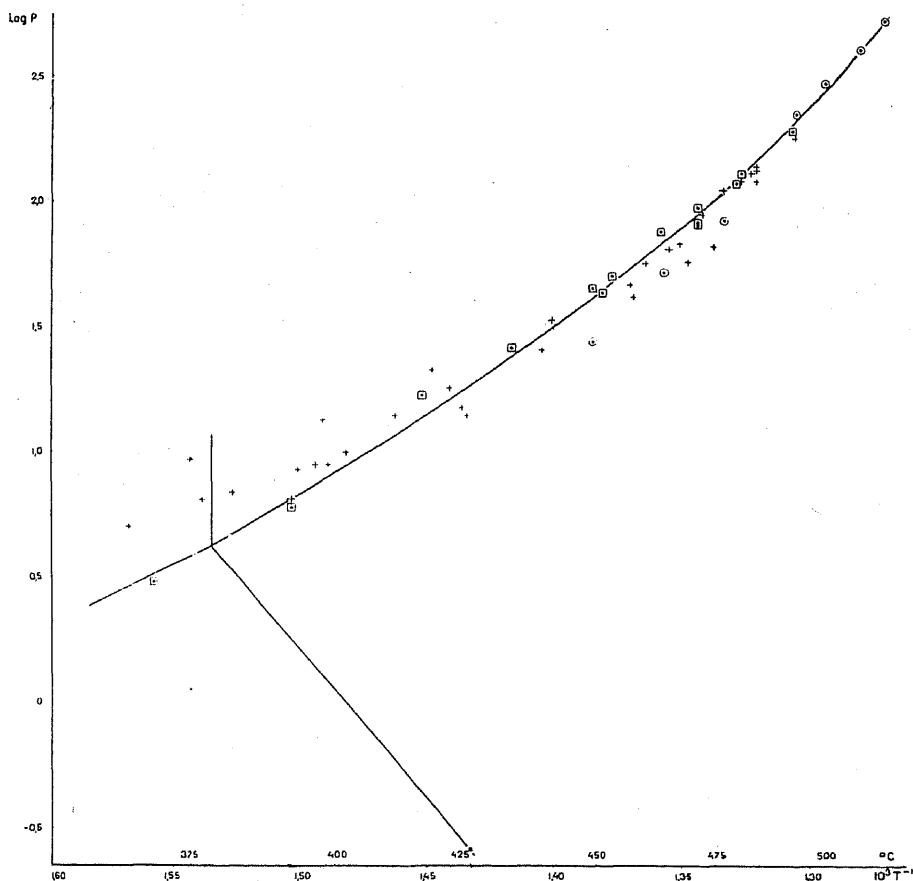


Fig. 5.

- Waarnemingen van EPHRAIM.
- × „ „ BILTZ en FISCHER.
- + Eigen waarnemingen.

De waarde, die BILTZ en FISCHER gevonden hebben, n.l. 1.1 mm bij 375° , is blijkbaar te laag, wat bij een nauwkeurige beschouwing van hun werkwijze ook niet verwonderlijk is.

Daar het eutecticum van cuprichloride en cuprochloride door BILTZ en FISCHER en SANDONNINI op 379° bepaald is, stellen de waarnemingen boven 379° punten voor van de driefasenlijn

$\text{CuCl}_2\text{—L—G}$; die beneden 379° zullen drukken van de lijn G—CuCl_2 -mengkristallen (van cupro- met cuprichloride) moeten zijn. Bij eerstgenoemde lijn is de reactiewarmte, wanneer 1 mol. CuCl_2 overgaat in vloeistof en gas, natuurlijk afhankelijk van de samenstelling van de vloeistof, en dus van de temperatuur. Daaruit volgt, dat voor deze lijn $\log P$ geen rechtlijnige functie van $\frac{1}{T}$ wordt, daar nu in $\frac{d \ln P}{dT} = \frac{Q}{RT^2}$, de reactiewarmte Q niet onafhankelijk van T is.

Bij de andere lijn zal dit bij benadering wel het geval zijn, tenminste wanneer we aannemen, dat de oplosbaarheid van CuCl_2 in het vaste CuCl niet sterk met de temperatuur varieert.

We vinden dan, door gelijkstellen van de som van de thermodynamische potentialen voor en na de reactie:

$$\ln P = \frac{-Q_p}{RT} + \frac{\sum \eta_{p=1}}{R}.$$

Maar de enkele punten, die ik beneden 379° bepaald heb, zijn veel te onnauwkeurig, om ook maar een aanwijzing te geven over den loop van deze lijn. Het eenige, wat we er van weten, is dat het snijpunt met de $\text{CuCl}_2\text{—L—G}$ lijn bij 379° moet liggen. Van den loop van deze laatste lijn zijn we, dank zij het feit, dat de kromming gering is, ook bij lage temperatuur wel vrij zeker.

Nu zal in een artikel, dat binnenkort gepubliceerd zal worden over de hoeken tusschen de driefasenlijnen in een quadrupelpunt en tusschen de vierfasenlijnen in een quintupelpunt, aangetoond worden, dat in een geval als het hier behandelde, waar dus drie gecondenseerde fasen (B, C en D) naast een gasfase (A) voor kunnen komen, in het quadrupelpunt de betrekking geldt:

$$\frac{\left(\frac{dp}{dT}\right)_{ABC} - \left(\frac{dp}{dT}\right)_{ABD}}{\left(\frac{dp}{dT}\right)_{ABC} - \left(\frac{dp}{dT}\right)_{ACD}} = \frac{(x_D - x_C)(x_B - x_A)}{(x_D - x_B)(x_C - x_A)},$$

waarin x_A , x_B enz. het gehalte van elk van de fasen aan een van beide componenten in mol. % aangeeft. Nu is ons behalve de lijn $\text{CuCl}_2\text{—L—G}$ ook, tenminste bij benadering, de lijn M—L—G

bekend. Immers we weten, dat deze van het quadrupelpunt loopt naar het tripelpunt van CuCl , bij ongeveer 425° en 0.26 mm, en we zullen deze lijn bij eerste benadering als recht kunnen aannemen.

Verder zijn in het werk van SANDONNINI de samenstellingen van de vloeibare en de mengkristallenphase aangegeven, en weten we, dat de gasphase vrijwel zuiver chloor is. Schrijven we nu voor het eerste lid van de vergelijking

$$\frac{T^2 \left(\frac{dp}{dT} \right)_{ABC}}{P} - \frac{T^2 \left(\frac{dp}{dT} \right)_{ABD}}{P} = \frac{\left(\frac{d \ln P}{d(T^{-1})} \right)_{ABC}}{P} - \frac{\left(\frac{d \ln P}{d(T^{-1})} \right)_{ABD}}{P} =$$

$$\frac{T^2 \left(\frac{dp}{dT} \right)_{ABC}}{P} - \frac{T^2 \left(\frac{dp}{dT} \right)_{ACD}}{P} = \frac{\left(\frac{d \ln P}{d(T^{-1})} \right)_{ABC}}{P} - \frac{\left(\frac{d \ln P}{d(T^{-1})} \right)_{ACD}}{P} =$$

$$= \frac{Q_{ABC} - Q_{ABD}}{Q_{ABC} - Q_{ACD}},$$

daar immers de temperatuur en de druk voor de drie lijnen in het quadrupelpunt hetzelfde zijn, dan is het wel duidelijk, dat we de reactiewarmte van de lijn $\text{G—CuCl}_2\text{—M}$ uit de beide andere lijnen, waar het gas met twee gecondenseerde fasen in evenwicht is, dus uit de lijnen M—L—G en $\text{L—CuCl}_2\text{—G}$ kunnen berekenen.

Geven we met x aan het gehalte van de fasen aan CuCl , dan vinden we achtereenvolgens voor de gasphase $x_A = 0$, voor het vaste CuCl_2 $x_B = 0.667$; de vloeistof bevat volgens SANDONNINI 12.65 mol % CuCl_2 en heeft dus een gehalte aan mol. CuCl van 0.958 (x_C). Tenslotte bevatten de mengkristallen nog 4.8 mol. % CuCl_2 , zoodat $x_D = 0.984$ wordt.

Het hellingsverschil tusschen de beide L—G lijnen in het quadrupelpunt (fig. 5) correspondeert met 4.571×17.8 Cal. We vinden dus voor de calorische waarde, welke overeenstemt met het gezochte verschil in helling tusschen $\text{M—CuCl}_2\text{—G}$ en $\text{L—CuCl}_2\text{—G}$:

$$4.571 \times 17.8 \times \frac{0.026 \times 0.667}{0.958 \times 0.317} = 4.571 \times 1.02 \text{ Cal.}$$

En daar de helling van de laatstgenoemde lijn in dit punt op ongeveer 4.571×5.85 Cal. wijst, komt die van de gezochte lijn overeen met 4.571×4.83 Cal. = 22.1 Cal. Voor de vergelijking van deze lijn vinden we dan, daar de $\log P$ van het quadrupelpunt 0.63 is:

$$\log P = - \frac{4830}{T} + 8.04.$$

De warmte van de reactie $2\text{CuCl} + \text{Cl}_2 = 2\text{CuCl}_2$ is door BERTHELOT en THOMSEN op resp. 32.0 en 37.5 Cal. bepaald. Deze waarden zijn niet in overeenstemming met mijn waarde van 22.1 Cal., want de geringe oplosbaarheid van CuCl_2 in vast CuCl en een mogelijke oplosbaarheid van CuCl in vast CuCl_2 kunnen nooit een dergelijk verschil verklaren. In elk geval moet de vormingswarmte van cuprichloride kleiner zijn dan de calorische waarde van de lijn $\text{G}-\text{CuCl}_2-\text{L}$, zoodat zoowel BERTHELOT als THOMSEN een te hooge waarde voor de warmte van deze reactie hebben gevonden.

Voor de beschouwingen in de volgende hoofdstukken zijn de chloordrukken naast vloeistof en CuCl_2 bij die temperaturen van belang, welke in tabel IV zijn opgegeven. Deze chloordrukken zijn uit de grafische voorstelling afgelezen.

TABEL IV.

Temp. °C	Druk mm Hg.
400	8.3
430	21.4
450	41.6
480	123
500	269

HOOFDSTUK III.

HET EVENWICHT $4\text{CuCl}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{Cu}_2\text{OCl}_2 + 2\text{Cl}_2$.

1. LITERATUUR.

Het eenige, wat over dit evenwicht bekend is, is een mededeeling van JELLINEK en RUDAT ¹⁾. Zij hebben bij verschillende temperaturen tusschen 300° en 450° de reactie tusschen CuCl_2 en zuurstof nagegaan, door zuivere zuurstof met een bepaalde snelheid te leiden over twee schuitjes met CuCl_2 in een electrisch verhitte oven, en het Cl_2 -gehalte van het opgevangen gas te meten. Hun conclusie was, dat bij een gegeven snelheid het chloorgehalte van het ontwikkende gas volkomen constant was, totdat ongeveer de helft van het chloor uit het koperchloride verbruikt was. Dan zakte het tot ongeveer tien procent van de oorspronkelijke waarde en bleef dan ook verder weer constant. Het eindproduct in de schuitjes was CuO .

Daaruit kan de gevolgtrekking gemaakt worden, dat voordat het CuO ontstaat, eerst nog een andere vaste phase optreedt, en tevens dat deze tusschenverbinding, die volgens hun analyse de samenstelling heeft van Cu_2OCl_2 , bij de gebruikte temperaturen niet smelt, en ook geen vaste oplossing geeft met het CuCl_2 .

Door rechtlijnige extrapolatie van de partieele chloorspanningen, die zij bij verschillende snelheden van den gasstroom gevonden hadden, naar $v = 0$, bepaalden zij de chloordrukken en daaruit de bijbehorende zuurstofdrukken, die bij de evenwichten $4\text{CuCl}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{Cu}_2\text{OCl}_2 + 2\text{Cl}_2$ en $2\text{Cu}_2\text{OCl}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 4\text{CuO} + 2\text{Cl}_2$ optreden.

De logarithmen van de evenwichtsconstanten $K = \frac{p_{\text{Cl}_2}^2}{p_{\text{O}_2}}$, afgezet tegen de bijbehorende waarden van $\frac{1}{T}$, geven bij de

¹⁾ Zeitschr. anorg. allgem. Ch. 155 73 (1926).

eerste reactie volstrekt geen rechte lijn; bij de tweede reactie evenmin, hoewel de afwijking daar veel minder groot is. Dat zou dus kunnen wijzen op een onjuiste interpretatie van de gevonden waarnemingen; en inderdaad lijkt de bepaling van de evenwichtswaarde door lineaire extrapolatie van de met verschillende snelheden gevonden drukken naar $v = 0$, aan ernstige bedenkingen onderhevig. Wat men ook voor hypothese vóór de reactiesnelheid aanneemt, men zal in elk geval vinden dat de chloordruk bij zeer groote stroomsnelheid asymptotisch verloopt naar $p_{Cl_2} = 0$, terwijl van het verdere verloop van de opbrengst-stroomsnelheid kromme zonder een hypothese over het reactiemechanisme niets te zeggen valt; rechtlijnige extrapolatie zal over 't algemeen alleen dan geoorloofd zijn, als bij alle bepalingen het evenwicht al bijna bereikt is.

2. BESCHRIJVING VAN DE PROEF.

Daar dus uit de waarnemingen van JELLINEK en RUDAT de waarde van de evenwichtsconstanten bij de temperaturen van het Deaconproces niet met zekerheid afgeleid kan worden, heb ik deze metingen overgedaan, en wel bij twee temperaturen, 408° en 447°. In principe heb ik dezelfde opstelling gebruikt, het voornaamste verschil was hierin gelegen, dat ik niet ben uitgegaan van zuivere zuurstof, maar van lucht.

De opstelling was aanvankelijk als volgt (fig. 6):

In een omgebogen hardglazen buis werd gebracht ongeveer 1 gram omgekristalliseerd en gedroogd koperchloride, gemengd met scherven hardglas ter vergrooting van het aanrakingsoppervlak. Deze buis hing in een wijde kookbuis met benzidine (voor 408°) of zwavel (voor 447°), die, over een lengte van ongeveer 15 cm met asbest omwonden, en van onderen van eenige laagjes kopergaas voorzien, in een Muencke-oventje verhit werd; in de gas-toevoer voor den brander was een drukregulator aangebracht, t. w. een afzuigbuis met paraffineolie (fig. 7). In de kookbuis was de temperatuur in de dampruimte over de heele lengte van de vaste stof in de reactiebuis constant; gedurende de proeven was er soms een variatie van één of hoogstens twee graden. De opgenomen temperatuur lag in 't algemeen iets boven de kookpunten van

de vloeistoffen; tegen straling van de oververhitte vloeistof en van den wand was de buis dan ook niet beschermd. Het benzidine

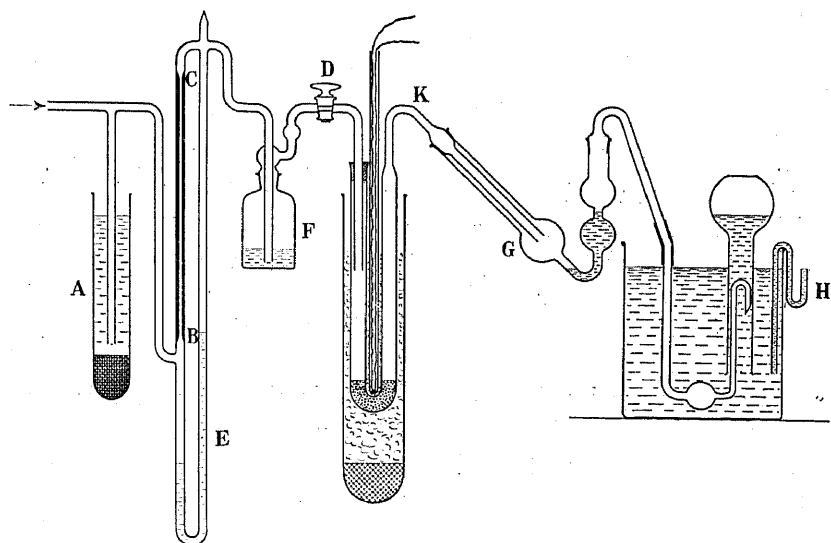


Fig. 6.

verkoelde vrij snel, wat zoo nu en dan een bepaling heeft doen mislukken, doordat de temperatuur te onregelmatig verliep. De temperatuur werd gemeten met een thermokoppel, dat zich op ongeveer de halve hoogte van de vaste stof, eveneens in een hardglazen buisje, tusschen de beenen van de U-buis bevond. Dit koppel en de millivoltmeter waren dezelfde, waarmee ook het systeem $\text{CuCl}-\text{Cl}_2$ gemeten was. De koude laschplaats bevond zich weer in water van kamertemperatuur waarvoor ook hier de op blz. 25 genoemde correctie aangebracht werd. Het ontwijkende chloor werd in een bolbuisje met ongeveer 10% KJ-op-

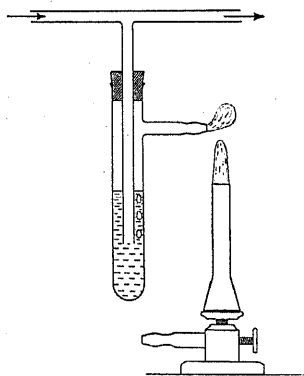


Fig. 7.

lossing opgevangen, en met een thiosulfaatoplossing, gesteld op kalium-bichromaat, getitreerd.

Aanvankelijk werd het doorstroomen van een bekende hoeveelheid lucht als volgt verkregen. Van een scheitrechter werd het volume door uitwegen met water bepaald. Deze werd daarop met gesloten kraan omgekeerd geplaatst in een hoog bekerglas, dat met water, waarvan de temperatuur werd waargenomen, gevuld was en via een waschflesch met zwavelzuur met het reactievat verbonden. Het vrije uiteinde van het KJ-absorptiebuisje werd met de waterstraal-luchtpomp in verbinding gebracht, en dan werd, nadat de kraan van den scheitrechter geopend was, door afregelen met een klemkraan de hoeveelheid lucht uit den scheitrechter, met een bepaalde snelheid door de buis gezogen.

Vóórdat de scheitrechter en de KJ-oplossing met de buis verbonden werden, was al gedurende eenigen tijd, terwijl de kookbuis op temperatuur was, met dezelfde snelheid lucht doorgeleid, zoodat het opstijgende deel van de reactiebuis met het juiste Cl_2 -luchtmengsel gevuld was; dit om voor en na de proef dezelfde condities te hebben.

De bepalingen I tot V zijn op deze wijze uitgevoerd; het bleek echter, dat met deze afregeling van een constante stroomsnelheid geen sprake was, het verloop van den gasstroom was soms zeer onregelmatig; aan deze bepalingen kan dan ook niet veel waarde gehecht worden. Bovendien gelukte het niet op deze wijze den gasstroom zóó langzaam te laten loopen, dat het evenwicht bijna bereikt werd.

Om hierin verbetering te brengen, werd daarna gebruik gemaakt van de stroomregeling, die in fig. 6 is afgebeeld. De droge en koolzuurvrije lucht uit de bombe passeerde eerst de drukregulator A, n.l. een T-stuk, waarvan het vertikale been, van onderen open, omgeven was met een wijde buis, die met α -broomnaphtaline gevuld en op iedere gewenschte hoogte verstelbaar was. Het hoogteverschil tusschen het vloeistofoppervlak en de uitstroopening van de vertikale buis bepaalde den druk van het gas.

Onder het α -broomnaphtaline werd later wat kwik gebracht, teneinde den overdruk en daarmee de snelheid te kunnen ver-

grooten; het instellen op een bepaalde snelheid was onder het kwikoppervlak echter niet gemakkelijk.

Het gas passeerde dan de capillair BC, ongeveer 50 cm lang, waarvan de beide uiteinden verbonden waren met den H_2SO_4 -manometer E. Het hierop afgelezen drukverschil is evenredig met de snelheid van den gasstroom op ieder oogenblik; tijdens de proeven varieerde dit hoogstens enkele procenten, waarschijnlijk door schommelingen in de kamertemperatuur, waardoor de α -broomnaphthalinehoogte verandert.

Daarop volgde ten overvloede nog een waschflesch F met zwavelzuur, waarna het gas in de reactiebuis kwam. Hieraan was het absorptieapparaatje G met KJ-oplossing aangesloten, en daarna kwam het overgebleven gas door een omgebogen buisje in een maatkolf van 250 cm^3 , die omgekeerd in een bak met water stond, waarin het niveau, door middel van een heveltje, automatisch constant gehouden werd. De kolf was geijkt onder dezelfde condities, als waaronder hij hier gebruikt werd; het volume was dan 249.94 cm^3 ; temperatuur en druk van de met gas gevulde kolf werden bij iedere bepaling opgenomen.

Vóór het begin van elke proef moest natuurlijk weer lucht doorgeleid worden, totdat de heele buis met gas van de juiste chloorspanning gevuld was. Dan werd kraan D gesloten, het absorptiebuisje aan de reactiebuis verbonden, en de maatkolf op het omgebogen buisje gezet, waarna de kraan weer geopend werd, en de begintijd genoteerd.

De hoogte van de vloeistofzuil in het absorptieapparaatje en boven de uitstroomopening werd opgemeten; de temperatuuraflezing van den millivoltmeter en het drukverschil op den zwavelzuurmanometer werden voortdurend op constantheid gecontroleerd.

Wanneer de maatkolf tot de streep gevuld was, werd kraan D weer gesloten en de tijd waargenomen; daarna werd de vloeistof in het bolbuisje met thiosulfaat getitreerd.

3. BEREKENING VAN DE PROEVEN.

Als voorbeeld zal ik hier geven de geheele beschrijving van proef No. VII. De overdruk van het gas vóór de capillair kwam overeen met 32 cm α -broomnaphthaline; de barometerstand tijdens

de proef bedroeg 759 mm, herleid op 0° C. Om 2 uur en 7 minuten werd de kraan opengezet; daarna werden de volgende waarnemingen gedaan (Tabel V).

TABEL V.

Tijd	Temp. afgelezen	t_{kl}	Temp. gecorr.	H ₂ SO ₄ cm
2u 10	391	19 ⁵	409	18.4
2u 30	390	20 ⁵	408 ⁵	18.4
3u 10	391	20	409	18.3
3u 50	391	20	409	18.4
4u 20	391 ⁵	20	409 ⁵	18.3
4u 55	391 ⁵	20 ⁵	410	18.4

Om 5 uur 7 min. was de maatkolf tot de streep met gas gevuld.

De waarden in de vierde kolom zijn gecorrigeerd voor de temperatuur van de koude laschplaats (t_{kl} derde kolom) en voor de fout van den millivoltmeter. De gemiddelde temperatuur van de proef werd aangenomen op 409°. De temperatuur van de met gas gevulde maatkolf was 19°; de druk van het gas daarin was de barometerstand, verminderd met de waterdampspanning bij 19°, en eventueel met de hoogte van de streep boven het wateroppervlak, wat bij deze proef verwaarloosd kon worden. Deze druk bedroeg hier dus $759 - 16 = 743$ mm (0° C.). Voor het normaalvolume van de opgevangen zuurstof + stikstof berekenen we hieruit 228.5 cc. In tabel VI zijn deze waarden in de 2e, 3e, 4e en 5e kolom opgegeven.

De vloeistof in het absorptievaatje werd getitreerd met 2.29 cm³ Na₂S₂O₃ 0.0960 n, en teruggetitreerd met 0.05 cm³ J₂-oplossing 0.08075 n, verbruikte dus 2.25 cm³ thio 0.0960 n. Daaruit berekenen we, onder aanname van 22.414 l voor het mol. vol., een normaalvolume van het opgevangen chloorgas van 2.421 cm³, en aan het eind van de buis was dus gedurende de proef de partieele

Cl₂-druk $\frac{2.421}{228.5 + 2.4} \times$ de totaal druk, of $0.01049 \times$ de totaal druk. Deze laatste was gelijk aan den barometerstand, vermeerderd met den druk van een zuil van 4 cm KJ-oplossing (s.g. 1.08) en van 1.5 cm water. De druk in de reactiebuis bedroeg dus $759 + 4 = 763$ mm kwik.

Nu is de evenwichtsdruk, dien het chloor in deze buis bij een oneindig kleine snelheid zou bereiken, zoowel van de temperatuur, als van den druk afhankelijk; om uit de waarnemingen den evenwichtsdruk te kunnen extrapoleeren, moeten we ze herleiden op gelijke temperatuur en druk.

Onder de omstandigheden van de proeven hebben kleine variaties in den totaal druk geen merkbaren invloed op de fractie van de evenwichtswaarde, die in een bepaalden tijd bereikt wordt; de temperatuur zal hier echter een grooten invloed hebben. Wanneer we niet ver van het evenwicht af zijn, kunnen we in het algemeen verwachten, dat bij gegeven snelheid $\frac{P_{Cl_2}}{P_{ev}}$ weinig afhankelijk is van kleine veranderingen in de condities van de proef; is evenwel het evenwicht nog lang niet bereikt, zooals bij proef II tot V, dan wordt het heel moeilijk om voor de temperatuurafwijkingen te corrigeren.

Daarom heb ik, daar juist deze bepalingen alle bij 408° liggen, de andere waarnemingen op een temperatuur van 408° herleid.

Deze correcties heb ik als volgt berekend. Zooals later zal blijken, ligt het evenwicht $4CuCl_2 + O_2 \rightleftharpoons 2Cu_2OCl_2 + 2Cl_2$ bij 408° onder de condities van de proeven bij een chloorspanning van 0,0114 atm., bij 447° van 0.0200 atm. Daar de hierbij behorende zuurstofspanningen weinig verschillen, kan men aannemen, dat evenals voor de evenwichtsconstanten voor de chloorspanningen geldt: $\log \frac{P_2}{P_1} = \frac{A}{T_1} - \frac{A}{T_2}$, dus hier $\log \frac{20.0}{11.4} =$

$$= A \frac{447 - 408}{447 \times 408}. \text{ Noemen we den evenwichtsdruk bij } 409^\circ p'_1,$$

dan is $\log \frac{p'_1}{p_1} = \frac{447 \times 408}{39} \times \frac{1}{408 \times 409} \log \frac{20.0}{11.4}; \frac{p'_1}{p_1} = 1.016,$
zoodat per graad een correctie van 1.6% aangebracht moet worden.

Bij 447° vinden we op dezelfde wijze $\frac{P'_2}{P_2} = 1.013$, of wel een correctie van 1.3 % per graad.

Wat den druk betreft, weten we, dat voor het evenwicht geldt $\frac{P_{\text{Cl}_2}^2}{P_{\text{O}_2}} = K$. Wordt de zuurstofdruk $(1 + p) \times$ zoo groot, dan moet de chloordruk toenemen met $\sqrt{1 + p}$, of, als p klein is, $(1 + \frac{1}{2}p) \times$ zoo groot worden. Was de gevonden chloordruk $a \times \frac{P}{760}$, als P den druk in de buis in mm kwik voorstelt, dan zou dus, wanneer de totaal druk 1 atm. geweest was, de chloordruk $a \times \frac{P}{760} \times \left\{ 1 + \frac{\frac{1}{2}(760 - P)}{P} \right\} = a \times \left\{ 1 + \frac{\frac{1}{2}(P - 760)}{760} \right\}$ geweest zijn.

In het onderhavige geval was $P = 763$ mm, en $a = 0.01049$ atm.

De gecorrigeerde druk wordt dus: $0.01049 \times \frac{761.5}{760} \times (1 - 0.016) = 10.34 \times 10^{-3}$ atmosfeer.

We moeten nu nog nagaan, hoe groot de snelheid van doorstroming van het gas is geweest. In 180 min. is opgevangen 228.5 cm³ zuurstof en stikstof, en 2.421 cm³ chloorgas. Per minuut ging dus door een doorsnede aan het eind van de vaste stof

$\frac{228.5 + 2.4}{180}$ cm³ (0°, 760 mm), door een doorsnede aan het begin

van de vaste stof echter $\frac{228.5 + 0.5 \times 2.4}{180}$ cm³ gas.

Het zal naderhand voor de toetsing van de opgestelde hypothesen over het verloop van de chlooropbrengst als functie van de snelheid, wenschelijk blijken, dat we voor iedere proef een zoodanige gemiddelde snelheid opgeven, dat deze juist omgekeerd evenredig is met den tijd, dat ieder gasdeeltje met de vaste stof in aanraking is. We moeten daarom het verloop van de snelheid in de buis eerst eens nader bekijken.

Noemen we de lineaire stroomsnelheid, waarmee ieder gas-

deeltje door de doorsnede A (fig. 8) van de buis gaat, V_o , dan weten we, dat de hoeveelheid gas, die per tijdseenheid er door gaat, een normaal-volume heeft van $V_o \cdot O \cdot \frac{P}{760} \cdot \frac{273}{273 + T}$ cm³, wanneer O het oppervlak van de doorsnede, P en T de heerschende druk en temperatuur voorstellen.

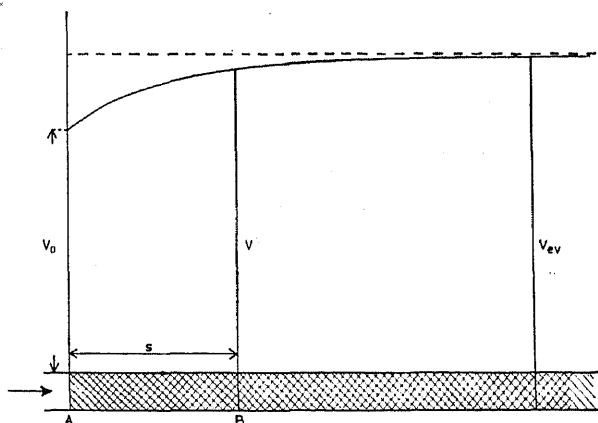


Fig. 8.

Daar voor ieder verdwenen molecuul O_2 twee moleculen Cl_2 in de plaats komen, neemt tijdens het doorstromen de hoeveelheid van het gas toe, en daarmee de stroomsnelheid. De hoeveelheid stikstof die per tijdseenheid door een doorsnede gaat, blijft overal gelijk, evenzoo het aantal moleculen zuurstof + de helft van dat van het chloor. Dus, als we de partieele spanningen van de drie gassen bij A met $p^{\circ}_{N_2}$, $p^{\circ}_{O_2}$ en $p^{\circ}_{Cl_2}$ aanduiden,

$$(p^{\circ}_{N_2} + p^{\circ}_{O_2} + \frac{1}{2}p^{\circ}_{Cl_2}) V_o = (p_{N_2} + p_{O_2} + \frac{1}{2}p_{Cl_2}) V,$$

waarbij p_{N_2} , p_{O_2} , p_{Cl_2} de drukken en V de stroomsnelheid op een willekeurig punt van de buis voorstellen. Verder blijft $p_{N_2} + p_{O_2} + p_{Cl_2}$ steeds = de constante totaal druk P, zoodat we voor de snelheidsverhouding vinden: $V : V_o = (P - \frac{1}{2}p^{\circ}_{Cl_2}) : (P - \frac{1}{2}p_{Cl_2})$.

Voor de snelheidsvermeerdering sinds het begin, $\frac{V - V_o}{V_o}$.

vinden we dan, als $p^{\circ}_{\text{Cl}_2} = 0$ is: $\frac{\frac{1}{2}p_{\text{Cl}_2}}{P - \frac{1}{2}p_{\text{Cl}_2}}$, of, zoolang de chloordruk klein blijft, bij benadering $\frac{\frac{1}{2}p_{\text{Cl}_2}}{P}$.

Is de weg, dien het gas langs de vaste stof aflegt, lang genoeg, dan zal tenslotte een eindsnelheid V_{ev} bereikt worden, waarvan we weten, dat, (natuurlijk met dezelfde benadering), $\frac{V_{\text{ev}} - V_0}{V_0} =$

$$= \frac{1}{2} \times \frac{p_{\text{ev}}}{P}, \text{ dus ongeveer } 0.0057 \text{ bij } 408^{\circ}, \text{ en ongeveer } 0.01 \text{ bij}$$

447° , zooals we uit de waarnemingen kunnen zien.

We moeten nu uitmaken, hoe de snelheid langs de vaste stof toeneemt; een eenvoudige aanname, die, naar later blijken zal, ook volkomen toelaatbaar is, is deze, dat op ieder moment de toename van den chloordruk per tijdseenheid in een met den stroom mee bewegend volume-element evenredig is met den afstand tot het evenwicht. Daaruit volgt, dat, daar de snelheid lineair van den chloordruk afhankelijk is, $dV = c(V_{\text{ev}} - V)dt$, als V nu de snelheid voorstelt door een doorsnede bij B op een willekeurigen afstand s van A . We vinden dan voor den tijd, dien het gas noodig heeft om den weg $AB = s$ af te leggen:

$$t = \frac{1}{c} \int_{V_0}^V \frac{dV}{V_{\text{ev}} - V} = \frac{1}{c} \ln \frac{V_{\text{ev}} - V_0}{V_{\text{ev}} - V}. \text{ Noemen we voor het gemak}$$

$V_{\text{ev}} = (1 + \Delta_{\text{ev}}) V_0$, en $V = (1 + \Delta) V_0$, dan wordt dit:

$$t = \frac{1}{c} \ln \frac{\Delta_{\text{ev}}}{\Delta_{\text{ev}} - \Delta}. \text{ Tevens is}$$

$$s = \int V dt = \frac{1}{c} \int_{V_0}^V \frac{V}{V_{\text{ev}} - V} dV = -\frac{\Delta}{c} V_0 + \frac{V_{\text{ev}}}{c} \ln \frac{\Delta_{\text{ev}}}{\Delta_{\text{ev}} - \Delta}.$$

Tenslotte vinden we dus voor den tijd, dat het gas met de vaste stof in aanraking is geweest, als s de lengte van de vaste stof in de buis is:

$$t = s \frac{\ln \frac{\Delta_{ev}}{\Delta_{ev} - \Delta}}{-V_o \Delta + V_{ev} \cdot \ln \frac{\Delta_{ev}}{\Delta_{ev} - \Delta}}$$

$$= \frac{s}{V} \frac{\ln \frac{\Delta_{ev}}{\Delta_{ev} - \Delta}}{-\frac{\Delta}{1 + \Delta} + \frac{1 + \Delta_{ev}}{1 + \Delta} \ln \frac{\Delta_{ev}}{\Delta_{ev} - \Delta}},$$

en als we de gemiddelde snelheid $\frac{s}{t}$ nu $\bar{V}$ noemen:

$$\bar{V} = \frac{s}{t} = V \left\{ \frac{1 + \Delta_{ev}}{1 + \Delta} - \frac{\frac{\Delta}{1 + \Delta}}{\ln \frac{\Delta_{ev}}{\Delta_{ev} - \Delta}} \right\}$$

$\frac{1}{\bar{V}}$ is dan een maat voor den tijd van aanraking tusschen een gasdeeltje en de vaste stof. Voor het geval, dat het evenwicht van den anderen kant bereikt wordt, vinden we op analoge wijze, als $V = V_o (1 - \Delta)$ en $V_{ev} = V_o (1 - \Delta_{ev})$:

$$\bar{V} = \frac{s}{t} = V \left\{ \frac{1 - \Delta_{ev}}{1 - \Delta} + \frac{\frac{\Delta}{1 - \Delta}}{\ln \frac{\Delta_{ev}}{\Delta - \Delta_{ev}}} \right\}$$

Het blijkt hieruit, zooals te verwachten was, dat de tijd, gedurende welken het gas met de vaste stof kan reageeren, niet volkomen omgekeerd evenredig is met de eindsnelheid V , de correctie is echter gering. De hoeveelheid gas, die we per minuut opgevangen zouden hebben, als over de geheele lengte van de vaste stof de stroomsnelheid $\bar{V}$ zou geweest zijn, is

$\bar{V} \cdot O. \frac{P}{760} \cdot \frac{273}{273 + T} \text{ cm}^3$, terwijl we in proef VII opgevangen

hebben $\frac{230.9}{180} \text{ cm}^3/\text{min.} = 1.283 \text{ cm}^3/\text{min.} = V \cdot O. \frac{P}{760} \cdot \frac{273}{273 + T}$

$\text{cm}^3/\text{min.}$ Nu is blijkbaar de opgevangen hoeveelheid bij dezelfde

stroomsnelheid in de buis, nog afhankelijk van de daar heerscheude temperatuur en druk. Noemen we $v_{\text{corr.}}$ het normaal volume van het gas, dat we per tijdseenheid gekregen zouden hebben, als we in de buis dezelfde gemiddelde snelheid $\bar{V}$, maar inplaats van de heerscheude druk en temperatuur een druk van 760 mm en een temperatuur van 408° gehad hadden, dan hebben we in $v_{\text{corr.}}$ een juiste maat voor de omgekeerde waarde van den reactietijd van het gas, voor alle proeven met eenzelfde buisvulling.

$$v_{\text{corr.}} \text{ wordt dus } \bar{V} \cdot \text{O. } \frac{273}{273 + 408} =$$

$$= V \cdot \text{O. } \frac{273}{273 + 408} \times \left\{ \frac{1 + \Delta_{\text{ev}}}{1 + \Delta} - \frac{\frac{\Delta}{1 + \Delta}}{\ln \frac{\Delta_{\text{ev}}}{\Delta_{\text{ev}} - \Delta}} \right\},$$

en daar voor proef VII geldt:

$$1.283 = V \cdot \text{O. } \frac{273}{273 + 409} \times \frac{763}{760},$$

vinden we voor $v_{\text{corr.}}$ in dit geval:

$$v_{\text{corr.}} = 1.283 \times \frac{760}{763} \times \frac{273 + 409}{273 + 408} \times \left\{ \frac{1 + 0.0057 - \frac{0.0052}{1.0052}}{1 + 0.0052 - \frac{2.3 \log \frac{5.7}{0.5}}{2.3 \log \frac{5.7}{0.5}}} \right\},$$

waarbij voor Δ de waarde $\frac{0.0103}{2} = 0.0052$ is ingevuld.

Zoo vinden we als maat voor den reactietijd bij deze proef:

$$v_{\text{corr.}} = 1.283 \times (1 - 0.0039) \times (1 + 0.0015) \times (1 + 0.0005 - 0.0022) = 1.283 \times (1 - 0.0041) = 1.278 \text{ cm}^3/\text{min.}$$

4. OVERZICHT VAN DE WAARNEMINGEN.

Alle waarnemingen en de daaruit berekende gecorrigeerde drukken en snelheden zijn in tabel VI vereenigd. Proef I tot XII zijn met dezelfde buisvulling gedaan. Nadat van bepaling VI af tot bepaling XI met steeds afnemende snelheid gewerkt was, heb ik nog een bepaling met grootere snelheid overgedaan (XII), om te zien, of de opbrengst bij gelijke snelheid ook afhankelijk

No.	Opge- vanden cm ³	v. temp. °C.	druk mm	norm. vol. O ₂ + N ₂ cm ³	Getitr. cm ³ 0.0960 n	norm. vol. Cl ₂ cm ³	norm. vol. totaal cm ³	10 ³ $\frac{pCl_2}{p_{tot}}$	Temp. buis °C.	P _{tot} mm	10 ³ pCl ₂ gecorr. atm.	tijd min.	Snelh. ongecorr. cm ³ /min.	Snelh. gecorr. cm ³ /min
I	332	18	742	304	2.87	3.09	307	10.07	408	753	10.02	225	1.374	
II	332	15	730	302	1.93	2.08	304	6.84	408	740	6.75	80	3.90	
III	332	17	731	301	2.11	2.27	303	7.49	408	742	7.40	102	2.97	3.04
IV	332	17	733	301	1.96	2.11	303	6.96	408	743	6.88	76	3.99	4.08
V	332	18	734	301	2.25	2.42	303	7.99	408	746	7.92	130	2.33	2.37
VI	250	17	749	231.9	2.24	2.410	234.3	10.29	408 ^s	768	10.26	177	1.324	1.309
VII	250	19	743	228.5	2.25	2.421	230.9	10.49	409	763	10.34	180	1.283	1.278
VIII	250	14	738	230.9	2.44	2.625	233.5	11.24	409	754	11.02	338	0.691	0.697
IX	250	14	732	229.0	2.55	2.743	231.7	11.84	410	749	11.38	343	0.676	0.687
X	257	15	740	237.2	2.57	2.765	240.0	11.52	409 ^s	758	11.23	367	0.654	0.656
XI	155 ^s	14 ^s	745	144.7	1.59	1.711	146.4	11.69	409	760	11.50	306	0.479	0.479
XII	248	16 ^s	747	229.9	2.29 cm ³	2.464	232.4	10.60	409	764	10.46	180	1.291	1.284
XIII	250	19	753	231.6	0.0955 n 4.32	4.623	236.2	19.57	447 ^s	776	19.65	156 ^s	1.509	1.476
XIV	250	16 ^s	750	232.6	4.44	4.732	237.4	20.02	447 ^s	770	20.02	429	0.533	0.546
XV	258	17	754	241.0	4.49	4.806	245.8	19.55	447 ^s	774	19.60	72 ^s	3.390	3.323
XVI	248	17 ^s	758	232.4	4.41	4.720	237.1	19.91	447 ^s	778	20.02	136	1.743	1.704
XVII	250	16 ^s	759	235.4	4.38	4.688	240.1	19.53	447 ^s	778	19.63	98	2.450	2.389
XVIII	250	17	758	234.7	4.28	4.581	239.3	19.14	446 ^s	778	19.49	71	3.370	3.282
XIX	250	20 ^s	745	228.0	4.25	4.549	232.5	19.57	447 ^s	769	19.56	75 ^s	3.079	3.038
XX	250	20 ^s	745	228.0	4.29	4.591	232.6	19.74	446	768	20.10	229 ^s	1.014	1.002
XXI	250	21	748	228.5	4.31 cm ³	4.613	233.1	19.79	446	769	20.17	382	0.610	0.602
XXII	250	15 ^s	749	233.1	0.0952 n 2.73	2.913	236.0	12.34	409	769	12.21	62 ^s	3.776	3.745
XXIII	248	18 ^s	747	228.3	2.58	2.733	231.1	11.91	410	769	11.60	154 ^s	1.496	1.485
XXIV	250	18	748	230.8	2.63	2.806	233.6	12.01	408 ^s	769	11.98	75	3.115	3.086
XXV	251	15 ^s	752	235.0	2.61	2.785	237.8	11.71	410	772	11.42	190	1.252	1.237

was van de omzetting, die in de buis plaats gevonden had; blijkbaar was dit niet het geval (verg. VI en VII). Teneinde verder na te gaan, of het evenwicht met deze wijze van werken werkelijk bereikt wordt, heb ik daarna eenige proeven gedaan, waarbij uitgegaan werd van een gassamenstelling met een grooter chloorgehalte dan de evenwichtswaarde. Daartoe werden met een andere buis met ongeveer gelijke vulling eerst de chloorspanningen bij 447° bepaald; daar was al dadelijk de opbrengst heel weinig van

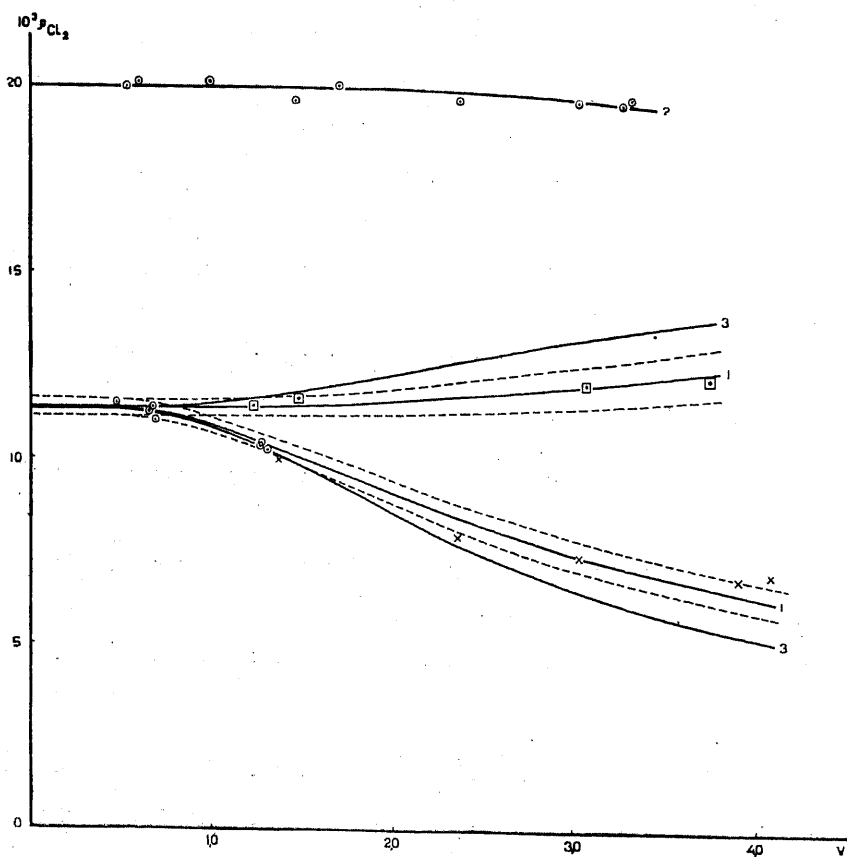


Fig. 9.

- × no. I—V 1 zie blz. 67.
 ○ no. VI—XXI 2 " " 69.
 □ no. XXII—XXV 3 " " 72.
 --- Middelbare foutenkromme.

de snelheid afhankelijk (bep. XIII tot XXI). Hierop heb ik, nadat deze laatste reactiebuis door Cl_2 overleiden geregenereerd was, beide buizen aan elkaar verbonden, en de luchtstroom eerst door die van 447° , en daarna door die van 408° geleid.

De vier bepalingen, die ik op deze wijze gedaan heb (XXII tot XXV, zie fig. 9), vertoonen ook weer geen groote variatie met de snelheid. Het is wel duidelijk, dat zij op ongeveer dezelfde evenwichtswaarde wijzen, als de andere reeks.

Waar bij 447° de opbrengst zóó weinig afhankelijk was van de snelheid van den gasstroom, en het evenwicht dus zooveel vlugger bereikt werd, was een dergelijke controle daar overbodig.

5. HET OPSTELLEN VAN EEN FORMULE VOOR DEN CHLOORDRUK.

Uit de gevonden waarden voor de partieele chloorspanningen bij verschillende stroomsnelheid van het gas, moet nu de evenwichtschloordruk, dus de druk, die zou optreden bij $v = 0$, berekend worden. Wanneer we de betrekking kennen, die in het algemeen bij een reactie tusschen vaste stoffen en gassen bestaat tusschen de stroomsnelheid en de omgezette hoeveelheid, dan kunnen we de meest waarschijnlijke waarden van de in deze betrekking voorkomende constanten uit de gevonden waarnemingen afleiden met behulp van de methode van de kleinste kwadraten; daarmee is dan ook de evenwichtsdruck bepaald. Nu is de tijd, gedurende welken het gas kan reageeren met de vaste stof, omgekeerd evenredig met de gemeten doorstroomsnelheid; dus kunnen we volstaan met een betrekking te zoeken tusschen de omgezette hoeveelheid en den tijd.

Vóór het begin van de reactie, dus als $t = 0$, is de partieele chloorspanning $p_{\text{Cl}_2} = 0$, en p_{O_2} is dan een bepaald bedrag a . Wanneer het gas bij constant volume een tijd t met de vaste stof in aanraking is geweest, hebben we een zekere chloordruk x gekregen, terwijl p_{O_2} verminderd is tot $a - \frac{1}{2}x$. Tevens weten we, dat volgens de thermodynamica in het evenwicht $\frac{p_{\text{Cl}_2}^2}{p_{\text{O}_2}}$

constant is, dus in deze notatie $\frac{x_{\text{ev}}^2}{a - \frac{1}{2}x_{\text{ev}}} = K$.

Algemeen wordt aangenomen: $\frac{dx}{dt} = k_1(a - \frac{1}{2}x) - k_2x^2$; toch is

hierin iets vreemds, immers de snelheid van de reactie $4\text{CuCl}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{Cu}_2\text{OCl}_2 + 2\text{Cl}_2$ op een willekeurig oogenblik, zal niet alleen evenredig zijn met de concentratie van de zuurstof, maar ook met het oppervlak van het op dat moment aanwezige vaste CuCl_2 . Evenzoo zal de tegengestelde reactie met het Cu_2OCl_2 -oppervlak evenredig moeten zijn. En toch is het evenwicht onafhankelijk van de hoeveelheid koperchloride en oxychloride, en ook blijkt het, zoowel bij JELLINEK's als bij mijn waarnemingen, dat bij een bepaalde stroomsnelheid de opbrengst, zoolang de beide vaste fasen CuCl_2 en Cu_2OCl_2 nog aanwezig zijn, altijd dezelfde is, onafhankelijk er van, of er veel of weinig koperchloride in oxychloride omgezet is.

We kunnen nog een andere aanname voor de reactiesnelheid maken, n.l.: $\frac{dx}{dt} = k_3(x_{\text{ev}} - x)$, dat dus de snelheid op ieder

moment evenredig is met den afstand tot het gasevenwicht, waarbij we het idee van de resulterende snelheid als verschil van twee partieele snelheden laten varen. Ook hier moet k_3 wel afhankelijk van de totaal aanwezige hoeveelheid vaste stof genomen worden, maar niet van de wisselende samenstelling van de vaste stof. De voorwaarde, waaraan natuurlijk alle op te stellen

formules moeten voldoen, n.l. dat voor $x = x_{\text{ev}}$, $\frac{dx}{dt} = 0$ wordt, ligt hierin al opgesloten.

Of een van beide veronderstellingen juist is, zullen we uit de waarnemingen moeten opmaken; van het mechanisme van dit soort reacties is nog niet veel bekend.

Uit de eerstgenoemde aanname kunnen we x als $f(v)$ als volgt berekenen. We moeten bedenken, dat hier niet bij constant volume gewerkt wordt; door het toenemend aantal gasmoleculen verandert tijdens de reactie de snelheid van den gasstroom, terwijl de totaal-druk constant blijft. Wanneer aan het begin $p_{\text{O}_2} = a$ en $p_{\text{N}_2} = 1 - a$ atmosfeer was, en van deze a atmosfeer is een deel, overeenkomend met $\frac{1}{2}y$ atmosfeer, omgezet in chloor, dan zou bij constant volume de chloordruk y atm. en de totaal-druk $1 + \frac{1}{2}y$ atm. worden.

We krijgen dan dus hier, waar de totaal druk 1 atm. blijft, voor de partieele O_2 -, Cl_2 - en N_2 -drukken respectievelijk $\frac{a - \frac{1}{2}y}{1 + \frac{1}{2}y}$,

$\frac{y}{1 + \frac{1}{2}y}$ en $\frac{1 - a}{1 + \frac{1}{2}y}$ atm., of, als we $\frac{y}{1 + \frac{1}{2}y} = x$ noemen, $a(1 - \frac{1}{2}x) - \frac{1}{2}x$, x , en $(1 - a)(1 - \frac{1}{2}x)$ atmosfeer. De vergelijking wordt nu:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 \left\{ a - \frac{1}{2}x(a + 1) \right\} - k_2 x^2.$$

Daar $k_1 \left\{ a - \frac{1}{2}x_{ev}(a + 1) \right\} - k_2 x_{ev}^2 = 0$ is, kunnen we de vergelijking ook schrijven in den vorm:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= k_1 \frac{1}{2}(a + 1)(x_{ev} - x) + k_2(x_{ev}^2 - x^2) = \\ &= k_1 \frac{a + 1}{2} \left\{ (x_{ev} - x) + \frac{\frac{2a}{a + 1} - x_{ev}}{x_{ev}^2} (x_{ev}^2 - x^2) \right\} \end{aligned}$$

of

$$\int \frac{dx}{(x_{ev} - x) \left\{ \frac{2a}{(a + 1)x_{ev}} + x \frac{\frac{2a}{a + 1} - x_{ev}}{x_{ev}^2} \right\}} = \int \frac{k_1(a + 1)}{2} dt.$$

Dit geïntegreerd, levert:

$$\ln \frac{\frac{2a x_{ev}}{2a - (a + 1)x_{ev}} + x}{x_{ev} - x} = \left(\frac{4a}{x_{ev}} - a - 1 \right) \frac{k_1}{2} t + C.$$

Voor $t = 0$ was $x = 0$. Met deze begincondities vinden we nu:

$$\ln \frac{x_{ev} + x \left(1 - x_{ev} \frac{a + 1}{2a} \right)}{x_{ev} - x} = \left(\frac{4a}{x_{ev}} - a - 1 \right) \frac{k_1}{2} t.$$

Nu is bij de proeven v zóódanig berekend, dat t evenredig is met $\frac{1}{v}$ (zie blz. 42), zoodat we hiervoor kunnen schrijven:

$$\ln \frac{x_{ev} + x \left(1 - x_{ev} \frac{a + 1}{2a} \right)}{x_{ev} - x} = \left(\frac{4a}{x_{ev}} - a - 1 \right) \frac{m}{v}, \text{ waarbij } m \text{ voor}$$

iedere buisvulling en temperatuur een bepaalde waarde heeft.

Wanneer het evenwicht van den anderen kant bereikt wordt, moeten we een begindruk van het chloor hebben, die grooter is dan de evenwichtswaarde, en we leiden daarom het gas eerst door een buis van hooger temperatuur.

Noemen we de in de eerste buis bereikte chloordruk d , dan is de bijbehorende zuurstofdruk $a(1 - \frac{1}{2}d) - \frac{1}{2}d$, wanneer de spanning van de zuurstof vóór de eerste buis a was. Is na eenigen tijd in de tweede buis de chloorspanning x geworden, dan is weer de zuurstofdruk $a(1 - \frac{1}{2}x) - \frac{1}{2}x$, en de snelheid van omzetting op ieder moment $\frac{dx}{dt} = k_1 \{a(1 - \frac{1}{2}x) - \frac{1}{2}x\} - k_2 x^2$, evenals bij de heengaande reactie.

In de hierboven gevonden integraal moeten we nu de beginconditie invoeren, dat voor $t = 0$ $x = d$ is. Zoo vinden we voor de teruggaande reactie de vergelijking:

$$\ln \frac{x_{ev} + x \left(1 - x_{ev} \frac{a+1}{2a}\right)}{x_{ev} + d \left(1 - x_{ev} \frac{a+1}{2a}\right)} \times \frac{d - x_{ev}}{x - x_{ev}} = \left(\frac{4a}{x_{ev}} - a - 1\right) \frac{m}{v}.$$

De constanten x_{ev} en, mits dezelfde buis gebruikt wordt, ook m , zijn dezelfde in deze als in de vorige vergelijking.

De andere aanname, n.l. $\frac{dx}{dt} = k_3 (x_{ev} - x)$ voor de heengaande reactie, geeft bij integratie $\int \frac{dx}{x_{ev} - x} = \int k_3 dt$ of: $-\ln(x_{ev} - x) = k_3 t + C$, en daar weer $x = 0$ is bij $t = 0$, krijgen we:

$$\ln \frac{x_{ev}}{x_{ev} - x} = k_3 t = \frac{k_1}{v}.$$

Hierbij is x_{ev} constant genomen, en wel op die waarde, die optreedt bij $v = 0$. Toch kunnen wij eigenlijk niet aannemen, dat bij deze reactie, die noch bij constant volume, noch bij constante $p_{Cl_2} + p_{O_2}$ verloopt, de snelheid op ieder oogenblik evenredig zal zijn met den afstand tot deze evenwichtswaarde. Waarschijnlijker zou zijn, dat de afstand tot het evenwicht bij constant volume, dat bij de op een gegeven moment aanwezige samen-

stelling behoort, de snelheid op dat moment bepaalt. Men kan gemakkelijk berekenen, dat het evenwicht bij v constant, dat hoort bij de begin-zuurstofdruk bij 408° , $1.002 \times$ zoo groot is als de hier verkregen evenwichtswaarde. Volkomen exact kan deze formule dus niet zijn, maar zij heeft het voordeel van weinig ingewikkeld te zijn.

Wanneer we uitgaan van een chloordruk, die grooter is dan x_{ev} , moeten we aannemen, dat voor de zuurstof geldt: $\frac{dp_{O_2}}{dt} = k_4(p_{ev} - p_{O_2})$. Nu is deze $p_{ev} - p_{O_2}$ bij gebruik van dezelfde notatie als boven: $a(1 - \frac{1}{2}x_{ev}) - \frac{1}{2}x_{ev} - \{a(1 - \frac{1}{2}x) - \frac{1}{2}x\} = -\frac{1}{2}(a + 1)(x_{ev} - x)$. Verder is $dp_{O_2} = -\frac{1}{2}(a + 1)dx$, zoodat we ook hier vinden: $\frac{dx}{dt} = k_4(x_{ev} - x)$. Dit levert, in aanmerking genomen dat bij $t = 0$, $x = d$:

$$\ln \frac{d - x_{ev}}{x - x_{ev}} = k_4 t = \frac{k_{II}}{v}.$$

Een verband tusschen k_I en k_{II} behoeft volgens deze hypothese niet te bestaan.

6. BEPALING VAN DE CONSTANTEN MET BEHULP VAN DE METHODE VAN DE KLEINSTE VIERKANTEN.

Het bepalen van de meest waarschijnlijke waarden van de onbekende constanten uit de waarnemingen gebeurt nu als volgt. We beginnen met aan te nemen, dat de snelheid v van de gasstroom juist is waargenomen, en dat de afwijkingen van de bepalingen van hun theoretische waarde alleen op rekening komen van de gemeten chloordruk x . We moeten dan de constanten m en x_{ev} in de formule:

$$\ln \frac{x_{ev} + x \left(1 - x_{ev} \frac{a + 1}{2a}\right)}{x_{ev} - x} = \left(\frac{4a}{x_{ev}} - a - 1\right) \frac{m}{v}$$

zoodanig bepalen, dat de som van de kwadraten van de afwijkingen tusschen de gemeten en berekende chloordrukken een minimum wordt. Noemen we de gemeten spanningen $x_1, x_2, \dots$ behorende bij de snelheden $v_1, v_2, \dots$, en de afwijkingen tusschen de gemeten en berekende drukken $x_1, x_2, \dots$, dan wordt:

$$\frac{x_{ev} + (x_1 - x_1) \left(1 - x_{ev} \frac{a+1}{2a}\right)}{x_{ev} - (x_1 - x_1)} = e^{\left(\frac{4a}{x_{ev}} - a - 1\right) \frac{m}{v_1}}$$

$$x_1 = x_1 + \frac{x_{ev} (1 - e^{\left(\frac{4a}{x_{ev}} - a - 1\right) \frac{m}{v_1}})}{1 + e^{\left(\frac{4a}{x_{ev}} - a - 1\right) \frac{m}{v_1}} - \frac{x_{ev}}{2a} (a+1)}$$

$$x_2 = x_2 + \frac{x_{ev} (1 - e^{\left(\frac{4a}{x_{ev}} - a - 1\right) \frac{m}{v_2}})}{1 + e^{\left(\frac{4a}{x_{ev}} - a - 1\right) \frac{m}{v_2}} - \frac{x_{ev}}{2a} (a+1)}$$

$$x_1^2 = x_1^2 + 2x_1 x_{ev} \frac{(1 - e^{\left(\frac{4a}{x_{ev}} - a - 1\right) \frac{m}{v_1}})}{1 + e^{\left(\frac{4a}{x_{ev}} - a - 1\right) \frac{m}{v_1}} - \frac{x_{ev}}{2a} (a+1)} +$$

$$+ x_{ev}^2 \frac{(1 - e^{\left(\frac{4a}{x_{ev}} - a - 1\right) \frac{m}{v_1}})^2}{\left\{1 + e^{\left(\frac{4a}{x_{ev}} - a - 1\right) \frac{m}{v_1}} - \frac{x_{ev}}{2a} (a+1)\right\}^2}$$

$$x_2^2 = x_2^2 + 2x_2 x_{ev} \dots$$

Nu moeten dus m en x_{ev} zoo bepaald worden, dat $x_1^2 + x_2^2 + \dots$ of $[xx]$ volgens de in de foutentheorie gebruikelijke schrijfwijze, minimaal is. We zouden dus deze twee onbekenden moeten oplossen uit de twee vergelijkingen $\frac{d[xx]}{dm} = 0$ en $\frac{d[xx]}{dx_{ev}} = 0$.

De eerste voorwaarde levert één betrekking tusschen m en x_{ev} :

$$\frac{x_{ev}^2}{a} \times \left[\frac{-\frac{x}{v} e^{\left(\frac{4a}{x_{ev}} - a - 1\right) \frac{m}{v}} \left\{ \frac{4a}{x_{ev}} - a - 1 \right\}^2}{\left\{ 1 + e^{\left(\frac{4a}{x_{ev}} - a - 1\right) \frac{m}{v}} - \frac{x_{ev}}{2a} (a + 1) \right\}^2} \right] +$$

$$\times \left[\frac{-\frac{1}{v} \left(1 - e^{\left(\frac{4a}{x_{ev}} - a - 1\right) \frac{m}{v}}\right) e^{\left(\frac{4a}{x_{ev}} - a - 1\right) \frac{m}{v}} \left\{ \frac{4a}{x_{ev}} - a - 1 \right\}^2}{\left\{ 1 + e^{\left(\frac{4a}{x_{ev}} - a - 1\right) \frac{m}{v}} - \frac{x_{ev}}{2a} (a + 1) \right\}^3} \right] = 0$$

waarbij in de vormen tusschen [] achtereenvolgens alle waarden van v met de bijbehorende x ingevuld moeten worden.

De tweede voorwaarde $\frac{d[xx]}{dx_{ev}} = 0$ geeft een betrekking, die nog ingewikkelder is. Het resultaat is hier dus twee onoplosbare vergelijkingen, waaruit alleen met benaderingsrekening, hoewel niet gemakkelijk, de onbekenden te vinden zouden zijn.

We zullen nu eens zien, wat de tweede aanname voor de snelheid oplevert. We vonden daar: $\ln \frac{x_{ev}}{x_{ev} - x} = \frac{k_I}{v}$, of $x = x_{ev} (1 - e^{-\frac{k_I}{v}})$, analoog aan de vergelijking voor een monomoleculaire evenwichtsreactie.

$$x_1 = x_1 - x_{ev} \left(1 - e^{-\frac{k_I}{v_1}}\right)$$

$$x_2 = x_2 - x_{ev} \left(1 - e^{-\frac{k_I}{v_2}}\right) \text{ enz.}$$

$$x_1^2 = x_1^2 - 2x_1 x_{ev} \left(1 - e^{-\frac{k_I}{v_1}}\right) + x_{ev}^2 \left(1 - e^{-\frac{k_I}{v_1}}\right)^2$$

$$\frac{d[xx]}{d x_{ev}} = -2 \left[x \left(1 - e^{-\frac{k_I}{v}}\right) \right] + 2 x_{ev} \left[\left(1 - e^{-\frac{k_I}{v}}\right)^2 \right] = 0$$

$$\frac{d[xx]}{d k_I} = -2 x_{ev} \left[\frac{x}{v} e^{-\frac{k_I}{v}} \right] + 2 x_{ev}^2 \left[\left(1 - e^{-\frac{k_I}{v}}\right) e^{-\frac{k_I}{v}} \right] = 0$$

Uit deze twee vergelijkingen kan x_{ev} geëlimineerd worden, voor k_1 blijft dan echter een niet direct oplosbare vergelijking over.

Het is wel duidelijk, dat we zóó niet verder komen, en eigenlijk is het ook niet juist, om de foutentheorie op deze wijze toe te passen. In het algemeen moet, bij een vraagstuk van indirecte waarneming, de gebruikte functie eerst herleid worden tot een, die lineair is ten opzichte van de te berekenen grootheden; dit is bijna altijd mogelijk, n.l. altijd dan, wanneer van de onbekenden een benaderde waarde te vinden is. We kunnen dan de functie in een reeks ontwikkelen, waarbij we de tweede- en hoogeremachtstermen verwaarloozen; gaan we nu de methode van de kleinste kwadraten toepassen, dan krijgen we hier voor de nieuwe onbekenden, n.l. de afwijking tusschen de benaderde en de juiste waarden, altijd een stel lineaire vergelijkingen.

Blijkt het, dat de correcties op de aangenomen waarden groot zijn, dan mochten de tweedemachtstermen niet verwaarloosd worden, dus dan moet de berekening met deze nieuwe benadering overgedaan worden, net zoolang tot de correcties verwaarloosbaar zijn. Nemen de correctiebedragen bij de tweede benadering toe, dan wijst dat in 't algemeen op een totaal verkeerde waarde voor de eerste benadering, wat niet dikwijls zal voorkomen.

Deze bewerking heb ik toegepast op de formule $x = x_{ev} (1 - e^{-\frac{k_1}{v}})$. We vervangen hier dus x_{ev} door $X_{ev} + A$ en k_1 door $K_1 + B$. De benaderde waarde X_{ev} kunnen we vinden door grafische extrapolatie, en K_1 door combinatie van deze waarde met één willekeurig uitgekozen bepaling; A en B stellen nu de onbekende kleine correcties voor. In plaats van $x = F(x_{ev}, k_1)$ krijgen we dan: $x = F(X_{ev} + A, K_1 + B)$, waarvoor we kunnen schrijven:

$$x = F(X_{ev}, K_1) + \frac{\partial F}{\partial x_{ev}} \times A + \frac{\partial F}{\partial k_1} \times B.$$

Hierin zijn zoowel $F(X_{ev}, K_1)$ als de coëfficiënten van A en B bekend, want in de beide afgeleiden moeten we $x_{ev} = X_{ev}$ en $k_1 = K_1$ substitueeren. We vinden dan voor de fout x in iedere waarneming x:

$$\begin{aligned} x &= p - aA - bB, \text{ waarin} \\ p &= x - F(X_{ev}, K_1) = x - X_{ev} + X_{ev} e^{-\frac{K_1}{v}}; \end{aligned}$$

$$a = \frac{\partial F}{\partial x_{ev}} = 1 - e^{-\frac{K_I}{v}} \text{ en}$$

$$b = \frac{\partial F}{\partial k_I} = X_{ev} \frac{e^{-\frac{K_I}{v}}}{v}.$$

Differentiëren van $[xx]$ naar A en B geeft nu twee lineaire betrekkingen, n.l. de normaalvergelijkingen

$$[aa] A + [ab] B - [ap] = 0,$$

$$[ab] A + [bb] B - [bp] = 0,$$

waaruit door elimineeren de onbekenden gevonden kunnen worden.

Willen we iets te weten komen over de middelbare fout in de onbekenden, dan moeten we deze schrijven als functie van de waarnemingen p, en daarop de foutenvoortplantingswet toepassen. We lossen daarom de normaalvergelijkingen op volgens de methode van de onbepaalde coëfficiënten, d.w.z. we vermenigvuldigen deze beide vergelijkingen resp. met de getallen $Q_{1,1}$ en $Q_{1,2}$, en deze kiezen we zoodanig, dat ze voldoen aan de vergelijkingen:

$$\left. \begin{aligned} [aa] Q_{1,1} + [ab] Q_{1,2} &= 1 \\ [ab] Q_{1,1} + [bb] Q_{1,2} &= 0 \end{aligned} \right\} \text{ „gewichtsvergelijkingen”}$$

Door optellen vinden we voor A:

$$A = [ap] Q_{1,1} + [bp] Q_{1,2} = p_1 \{a_1 Q_{1,1} + b_1 Q_{1,2}\} + p_2 \{a_2 Q_{1,1} + b_2 Q_{1,2}\} + \dots = p_1 a_1 + p_2 a_2 + \dots$$

Volgens de wet van de voortplanting van de fouten is nu de betrekking tusschen de middelbare fout in A en die in iedere waarneming: $M_A^2 = [aa] m_p^2$. Voor de gewichtsvergelijkingen kan men ook schrijven: $[aa] = 1$ en $[ba] = 0$. Hieruit volgt $[aa] = [aa] Q_{1,1} + [ba] Q_{1,2} = Q_{1,1}$, en we krijgen de betrekking $M_A^2 = Q_{1,1} m_p^2$.

$\frac{1}{Q_{1,1}}$ drukt het gewicht uit van het eindresultaat A t.o.v. de gewichtseenheid, die men toekent aan de enkele waarneming.

Immers, in dat geval is $M_A^2 = \frac{m_p^2}{g_A}$, zoodat $\frac{1}{g_A} = Q_{1,1}$. Vandaar de naam „gewichtsgetallen” voor $Q_{1,1}$, $Q_{1,2}$ enz.

Om B te berekenen maken we gebruik van de gewichtsgetallen $Q_{2,1}$ en $Q_{2,2}$, die voldoen aan de vergelijkingen

$$[aa] Q_{2,1} + [ab] Q_{2,2} = 0.$$

$$[ab] Q_{2,1} + [bb] Q_{2,2} = 1.$$

Het blijkt, dat $Q_{2,1} = Q_{1,2}$. Voor B wordt gevonden:

$$B = [ap] Q_{2,1} + [bp] Q_{2,2}, \text{ en } M^2_B = Q_{2,2} m^2_p.$$

Tenslotte is $m^2_p = \frac{[xx]}{n - \nu}$, waarin n het aantal waarnemingen en ν het aantal onbekenden voorstelt.

7. TOEPASSING OP DE BEPALINGEN BIJ 408°.

Van de reactie tusschen cuprichloride en lucht zijn in totaal twaalf waarnemingen gedaan; de eerste vijf (tabel VI nos. I—V) met een zeer onregelmatig verlopende gasstroom, de andere (VII—XII) volgens een betere methode. Het is moeilijk om voor de gewichten, die aan deze waarnemingen toegekend moeten worden, een verhouding vast te stellen; we kunnen wel een aanname maken, maar deze is altijd vrij willekeurig. Ik heb tenslotte aan de eerste serie, in aanmerking genomen, dat ook bij de latere bepalingen een grootere vaardigheid in het aan- en afzetten van de proef was verkregen, een gewicht $\frac{1}{3}$ toegekend.

Nu zouden dus uit deze twaalf waarnemingen een x_{ev} en een k_I berekend kunnen worden. Uit de vier bepalingen van de teruggaande reactie (XXII—XXV) vindt men eveneens een waarde voor x_{ev} , en een voor k_{II} ; beter is het, om alle zestien waarnemingen dadelijk op te vatten als een functie van drie onbekenden, x_{ev} , k_I en k_{II} , of van de correcties op de hiervoor aangenomen waarden, A, B en C. Men vindt dan voor x_{ev} de meest waarschijnlijke waarde, zooals die volgt uit alle zestien waarnemingen.

Nu geldt voor de vier teruggaande waarnemingen de formule

$$x = x_{ev} + (d - x_{ev}) e^{-\frac{k_{II}}{V}}.$$

De foutenvergelijkingen voor deze vier punten krijgen den vorm:

$$x = p - aA - cC,$$

$$\text{waarin } p = x - X_{ev} - (d - X_{ev}) e^{-\frac{K_{II}}{v}}$$

$$a = 1 - e^{-\frac{K_{II}}{v}}$$

$$c = (X_{ev} - d) \frac{e^{-\frac{K_{II}}{v}}}{v}$$

Hierin komt voor de chloordruk d , die aan het begin van de reactie in deze buis aanwezig was. We vinden deze uit de formule voor de reactie bij 447° , zie blz. 72; bij bepaling XXII was de temperatuur van de voorste buis 447.5° , hier moet dus bij de voor d geïnterpoleerde waarde $6.5^\circ/_{00}$ opgeteld worden (blz. 42).

Het oplossen van de drie onbekenden uit de normaalvergelijkingen

$$[aa] A + [ab] B + [ac] C - [ap] = 0$$

$$[ab] A + [bb] B + [bc] C - [bp] = 0$$

$$[ac] A + [bc] B + [cc] C - [cp] = 0$$

gebeurt als boven door elimineeren met behulp van de gewichtsgetallen. Daar K_I en K_{II} nooit tegelijk in één vergelijking voorkomen, wordt hier $[bc] = 0$. Bij wijze van controle wordt daarnaast opgelost een stel vergelijkingen, waarin in plaats van de bekende termen $[ap]$, $[bp]$ enz., is ingevuld $[as]$, $[bs]$, waarbij $s = p - a - b - c$. Tusschen de waarden, die men nu voor de onbekenden A' , B' , C' , vindt, en die van de oorspronkelijke vergelijking, bestaan de betrekkingen: $A' = A - 1$, $B' = B - 1$ en $C' = C - 1$.

Grafische extrapolatie van de punten bij de laagste snelheid naar $v = 0$ levert voor de evenichtswaarde ongeveer 11.38×10^{-3} . Ter vereenvoudiging heb ik in de geheele berekening de in alle termen voorkomende factor 10^{-3} weggelaten, en ik heb dus $X_{ev} = 11.38$ gesteld. Als eerste benadering voor K_I heb ik 3.189 genomen, $K'_I = K_I \log e$ wordt dan $0.4343 \times 3.189 = 1.385$. K_{II} wordt ongeveer 8.271, dus $K'_{II} = K_{II} \log e = 3.592$.

Men begint dan met een tabel te maken van de waarden van a , b , c , p en s . Vervolgens worden opgemaakt de sommen $[aa]$,

SCHEMA VOOR HET OPLOSSEN VAN EEN STEL NORMAALVERGELIJKINGEN
MET DRIE ONBEKENDEN.

[aa]	[ab]	[ac]	— [ap]	— [as]
$+ \frac{1}{[aa]}$ $- \frac{[ab]}{[aa]} Q_{1.2}$ $- \frac{[ac]}{[aa]} Q_{1.3}$ $+ \frac{Q_{1.1}}{Q_{1.1}}$	$- \frac{[ab]}{[aa]} Q_{2.2}$ $- \frac{[ac]}{[aa]} Q_{2.3}$ $+ \frac{Q_{1.2}}{Q_{1.2}}$	$- \frac{[ab]}{[aa]} Q_{2.3}$ $- \frac{[ac]}{[aa]} Q_{3.3}$ $+ \frac{Q_{1.3}}{Q_{1.3}}$	$+ \frac{[ap]}{[aa]}$ $- \frac{[ab]}{[aa]} B$ $- \frac{[ac]}{[aa]} C$ $+ A$	$+ \frac{[as]}{[aa]}$ $- \frac{[ab]}{[aa]} B'$ $- \frac{[ac]}{[aa]} C'$ $+ A'$
Bereken achtereenvolgens; [cc₁], [cp₁] enz. dan [bb₁] [bc₁] enz., Q_{3.3}, C, en C', daarna Q_{2.3}, B, B', en Q_{2.2}, dan Q_{1.2}, Q_{1.3}, A, A', en Q_{1.1} en tenslotte [xx]	$+ \frac{[bb]}{[ab] [ab]}$ $- \frac{[aa]}{[aa]}$ $+ \frac{[bb_1]}{[bb_1]}$ $+ \frac{1}{[bb_1]}$ $- \frac{[bc_1]}{[bb_1]} Q_{2.3}$ $+ \frac{Q_{2.2}}{Q_{2.2}}$	$+ \frac{[bc]}{[ab] [ac]}$ $- \frac{[aa]}{[aa]}$ $+ \frac{[bc_1]}{[bc_1]}$ $- \frac{[bc_1]}{[bb_1]} Q_{3.3}$ $+ \frac{Q_{2.3}}{Q_{2.3}}$	$- \frac{[bp]}{[ab] [ap]}$ $+ \frac{[aa]}{[aa]}$ $+ \frac{[bp_1]}{[bp_1]}$ $+ \frac{[bp_1]}{[bb_1]}$ $- \frac{[bc_1]}{[bb_1]} C$ $+ B$	$- \frac{[bs]}{[ab] [as]}$ $+ \frac{[aa]}{[aa]}$ $+ \frac{[bs_1]}{[bs_1]}$ $+ \frac{[bs_1]}{[bb_1]}$ $- \frac{[bc_1]}{[bb_1]} C'$ $+ B'$
		$+ \frac{[cc]}{[ac] [ac]}$ $- \frac{[aa]}{[aa]}$ $+ \frac{[cc_1]}{[bc_1] [bc_1]}$ $- \frac{[bb_1]}{[bb_1]}$ $+ \frac{[cc_2]}{[cc_2]}$ $+ \frac{1}{[cc_2]} Q_{3.3}$	$- \frac{[cp]}{[ac] [ap]}$ $+ \frac{[aa]}{[aa]}$ $+ \frac{[cp_1]}{[bc_1] [bp_1]}$ $+ \frac{[bb_1]}{[bb_1]}$ $- \frac{[cp_2]}{[cp_2]}$ $+ \frac{[cp_2]}{[cc_2]} C$	$- \frac{[cs]}{[ac] [as]}$ $+ \frac{[aa]}{[aa]}$ $+ \frac{[cs_1]}{[bc_1] [bs_1]}$ $+ \frac{[bb_1]}{[bb_1]}$ $- \frac{[cs_2]}{[cs_2]}$ $+ \frac{[cs_2]}{[cc_2]} C'$
		$+ \frac{[pp]}{[ap] [ap]}$ $- \frac{[aa]}{[aa]}$ $+ \frac{[pp_1]}{[bp_1] [bp_1]}$ $- \frac{[bb_1]}{[bb_1]}$ $+ \frac{[pp_2]}{[cp_2] [cp_2]}$ $- \frac{[cc_2]}{[cc_2]}$ $+ \frac{[pp_3]}{[xx] [xx]}$	$+ \frac{[ps]}{[ap] [as]}$ $- \frac{[aa]}{[aa]}$ $+ \frac{[ps_1]}{[bp_1] [bs_1]}$ $- \frac{[bb_1]}{[bb_1]}$ $+ \frac{[ps_2]}{[cp_2] [cs_2]}$ $- \frac{[cc_2]}{[cc_2]}$ $+ \frac{[ps_3]}{[xx] [xx]}$	$+ \frac{[ss]}{[as] [as]}$ $- \frac{[aa]}{[aa]}$ $+ \frac{[ss_1]}{[bs_1] [bs_1]}$ $- \frac{[bb_1]}{[bb_1]}$ $+ \frac{[ss_2]}{[cs_2] [cs_2]}$ $- \frac{[cc_2]}{[cc_2]}$ $+ \frac{[ss_3]}{[xx] [xx]}$

TABEL VII.

No.	g	v	x		$\frac{K_I}{v}$	$-\frac{K_I}{v}$	$\frac{-K_I}{X_{ev} v}$	$x - X_{ev}$	p	a	b	s
IV	0,333	4,08	6,88		0,3395	0,6605—1	0,4567	5,2075	+0,708	0,542	1,276	-1,110
II	0,333	3,90	6,75		0,3551	0,6449—1	0,4415	5,0243	+0,394	0,558	1,288	-1,452
III	0,333	3,04	7,40		0,4556	0,5444—1	0,3503	3,9864	+0,006	0,650	1,311	-1,955
V	0,333	2,37	7,92		0,5844	0,4156—1	0,2604	2,9634	-0,497	0,740	1,250	-2,487
I	0,333	1,374	10,02		1,0080	0,9920—2	0,0982	1,1175	-0,242	0,902	0,813	-1,957
VII	1	1,309	10,26		1,0581	0,9419—2	0,0875	0,9958	-0,124	0,912	0,761	-1,797
XII	1	1,284	10,46		1,0787	0,9213—2	0,0834	0,9491	+0,029	0,917	0,739	-1,627
VII	1	1,278	10,34		1,0837	0,9163—2	0,0825	0,9389	-0,101	0,918	0,735	-1,754
VIII	1	0,697	11,02		1,9871	0,0129—2	0,0103	0,1172	-0,243	0,990	0,168	-1,401
IX	1	0,687	11,38		2,0160	0,9840—3	0,00964	0,1097	+0,110	0,990	0,160	-1,040
X	1	0,656	11,23		2,1113	0,8887—3	0,00774	0,0881	-0,062	0,992	0,134	-1,188
XI	1	0,479	11,50		2,8914	0,1086—3	0,00128	0,0146	+0,135	0,999	0,030	-0,894
				d	$\frac{K_{II}}{v}$	$-\frac{K_{II}}{v}$	$\frac{-K_{II}}{X_{ev} v}$	$(d - X_{ev}) \times$				
XXII	1	3,745	12,21	19,31	0,9591	0,0409—1	0,1099	0,8715	-0,042	0,890	-0,233	-0,699
XXIV	1	3,086	11,98	19,59	1,1640	0,8360—2	0,06855	0,5628	+0,037	0,931	-0,182	-0,712
XXIII	1	1,485	11,60	19,97	2,4189	0,5811—3	0,00381	0,0327	+0,187	0,996	-0,022	-0,787
XXV	1	1,237	11,42	19,98	2,9038	0,0962—3	0,00125	0,0108	+0,029	0,999	-0,009	-0,961

$X_{ev} = 11,38$.
 $0,4343 K_I = K'_I = 1,385$. $K_I = 3,189$.
 $0,4343 K_{II} = K'_{II} = 3,592$. $K_{II} = 8,271$.

[ab] enz., waarbij het gewicht g, dat aan iedere bepaling toegekend is, in aanmerking wordt genomen. Feitelijk zouden we hier dus [gaa], [gab] enz. moeten schrijven. Met [as] = [ap] — [aa] — [ab] — [ac] enz. kunnen we de gevonden getallen controleren. (Tabel VII en VIII). Ik heb alle berekeningen uitgevoerd met behulp van een rekenmachine, wat een zeer groote tijdsbesparing geeft.

De bewerkingen, noodig voor het berekenen van de onbekenden uit de normaalvergelijkingen, en van de gewichtsgetallen uit de gewichtsvergelijkingen, zijn samen gevat in het schema op blz. 60, en uitgevoerd in tabel IX. De gevonden correctie A voor X_{ev} blijkt niet groot te zijn, 11.38 moet 11.37 worden. De correcties op de snelheidsconstanten zijn echter vrij groot, op K'_I $0.4343 \times 0.0143 = 0.006$, en op K'_{II} zelfs -0.024 . Daarop heb ik de geheele berekening herhaald met de gecorrigeerde waarden voor

TABEL VIII.

[gaa]	= +10,902777
[gab]	= + 3,840967
[gac]	= — 0,407715
[gap]	= — 0,018091
[gas]	= —14,354120
[gbb]	= + 4,147917
[gbc]	= 0
[gbp]	= + 0,025600
[gbs]	= — 7,963284
[cc]	= + 0,087978
[cp]	= — 0,001323
[cs]	= + 0,318414
[gpp]	= + 0,479282
[gps]	= + 0,473096
[gss]	= +22,472081
[gab]	= + 0,3522925
[gaa]	
[gac]	= — 0,0373955
[gaa]	
[bc _I]	
[bb _I]	= + 0,0513942

TABEL IX.

10,902777	3,840967	—0,407715	0,018091	14,354120
0,091720 0,031760 0,059785	—0,029410 —0,140293	0,572243 0,277063	—0,001659 —0,002085 —0,005040	—1,316556 —0,039480 +0,347253
0,183265 Q _{1.1}	—0,169703 Q _{1.2}	0,849306 Q _{1.3}	—0,008784 A	—1,008738 A'
	4,147917 —1,353144	0,143635	—0,025600 —0,006373	7,963284 —5,056849
	2,794773	0,143635	—0,031973	2,906435
	0,357811 0,040419	—0,786458	0,011440 0,002865	—1,039954 0,054258
	0,398230 Q _{2.2}	—0,786458 Q _{2.3}	0,014305 B	—0,985696 B'
		0,087978 —0,015247	0,001323 0,000677	—0,318414 0,536779
		0,072731 —0,007382	0,002000 0,001643	0,218365 —0,149374
		0,065349	0,003643	0,068991
		15,302452 Q _{3.3}	—0,055750 C	—1,055731 C'
		0,479282 —0,000030	0,473096 —0,023818	22,472081 —18,898008
		0,479252 —0,000366	0,449278 0,033250	3,574073 —3,022559
		0,478886 —0,000203	0,482528 —0,003846	0,551514 0,072836
		0,478683 [gxx]	0,478682 [gxx]	0,478678 [gxx]

TABEL X.

No.	g	v	x			$\frac{K'_I}{v}$	$\frac{K'_I}{v}$	$\frac{-K_I}{e \ v}$	$\frac{-K_I}{X_{ev} \ v}$	p	a	b		s
IV	0,333	4,08	6,88			0,3409	0,6591	-1	5,1859	+0,696	0,544	1,271		-1,119
II	0,333	3,90	6,75			0,3567	0,6433	-1	5,0005	+0,380	0,560	1,282		-1,462
III	0,333	3,04	7,40			0,4576	0,5424	-1	3,9647	-0,005	0,651	1,304		-1,960
V	0,333	2,37	7,92			0,5869	0,4131	-1	2,9437	-0,506	0,741	1,242		-2,489
I	0,333	1,374	10,02			1,0124	0,9876	-2	1,1052	-0,245	0,903	0,804		-1,952
VI	1	1,309	10,26			1,0626	0,9374	-2	0,9844	-0,126	0,913	0,752		-1,791
XII	1	1,284	10,46			1,0833	0,9167	-2	0,9386	+0,029	0,917	0,731		-1,619
VII	1	1,278	10,34			1,0884	0,9116	-2	0,9276	-0,102	0,918	0,726		-1,746
VIII	1	0,697	11,02			1,9957	0,0043	-2	0,01010	-0,235	0,990	0,165		-1,390
IX	1	0,687	11,38			2,0247	0,9753	-3	0,00945	+0,01	0,991	0,156		-1,030
X	1	0,656	11,23			2,1204	0,8796	-3	0,00758	-0,14	0,992	0,131		-1,177
XI	1	0,479	11,50			2,9040	0,0960	-3	0,00125	+0,13	0,999	0,030		-0,855
				d	d - X _{ev}	$\frac{K'_{II}}{v}$	$\frac{K'_{II}}{v}$	$\frac{-K_{II}}{e \ v}$	$\frac{(d - X_{ev}) \times (-K_{II})}{e \ v}$				c	
XXII	1	3,745	12,21	19,31	7,94	0,9527	0,0473	-1	0,1115	-0,045	0,888		-0,236	-0,697
XXIV	1	3,086	11,98	19,59	8,22	1,1562	0,8438	-2	0,06979	+0,036	0,930		-0,186	-0,708
XXIII	1	1,485	11,60	19,97	8,60	2,4027	0,5973	-3	0,00396	+0,196	0,996		-0,023	-0,777
XXV	1	1,237	11,42	19,98	8,61	2,8844	0,1156	-3	0,00130	+0,039	0,999		-0,009	-0,951

$$X_{ev} = 11,37$$

$$K'_I = 1,391$$

$$K'_{II} = 3,568$$

$$K_I = 3,203$$

$$K_{II} = 8,215$$

TABEL XI.

[gaa]	= +10,904165
[gab]	= + 3,802766
[gac]	= — 0,414447
[gap]	= + 0,016530
[gas]	= —14,275954
[gbb]	= + 4,079350
[gbc]	= 0
[gbp]	= + 0,009059
[gbs]	= — 7,873057
[cc]	= + 0,090902
[cp]	= — 0,000935
[cs]	= + 0,322610
[gpp]	= + 0,477912
[gps]	= + 0,453258
[gss]	= +22,279658
[gab]	= + 0,3487444
[gaa]	
[gac]	= — 0,0380081
[gaa]	
[bc ₁]	
[bb ₁]	= + 0,0524983

X_{ev} , K'_I en K'_{II} , zie tabel X, XI, XII. [xx] blijkt inderdaad kleiner geworden te zijn, voor B en C vinden we echter nog waarden, die aanleiding geven tot een correctie op K'_I en K'_{II} van 0.001 en — 0.003.

Toen heb ik ook met deze ten tweede male gecorrigeerde waarden de berekening nog eens gemaakt (Tabel XIII, XIV, XV). Nu doet zich echter het feit voor, dat wèl de correcties op K'_I en K'_{II} kleiner worden dan 0.001, maar [xx] is ondertusschen weer grooter geworden. Dit is hieraan te wijten, dat de correctiewaarde B nu het tegengestelde teeken gekregen heeft, het werkelijke minimum van [xx] zal men vinden bij een tusschenliggende waarde van K'_I . Dat het evenwel geen zin heeft om K'_I in nog meer decimalen op te geven, blijkt wel uit de middelbare fout in deze grootheid. We vinden n.l. voor de middelbare fouten:

TABEL XII.

10,904165	3,802766	—0,414447	—0,016530	14,275954
0,091708 0,031682 0,059437	—0,029534 —0,140897	0,562566 0,270988	0,001516 —0,000270 —0,000547	—1,309219 —0,038278 0,348197
0,182827 Q _{1.1}	—0,170431 Q _{1.2}	0,833554 Q _{1.3}	0,000699 A	—0,999300 A'
	4,079350 —1,326193	0,144536	—0,009059 0,005765	7,873057 —4,978659
	2,753157	0,144536	—0,003294	2,894398
	0,363219 0,040793	—0,777039	0,001196 0,000373	—1,051300 0,052871
	0,404012 Q _{2.2}	—0,777039 Q _{2.3}	0,001569 B	—0,998429 B'
		0,090902 —0,015752	0,000935 —0,000628	—0,322610 0,542602
		0,075150 —0,007588	0,000307 0,000173	0,219992 —0,151951
		0,067562	0,000480	0,068041
		14,801219 Q _{3.3}	—0,007105 C	—1,007090 C'
		0,477912 —0,000025	0,453258 0,021642	22,279658 —18,690350
		0,477887 —0,000004	0,474900 0,003462	3,589308 —3,042881
		0,477883 —0,000003	0,478362 —0,000483	0,546427 0,068523
		0,477880 [gxx]	0,477879 [gxx]	0,477904 [gxx]

No.	g	v	x			$\frac{K'_I}{v}$	$-\frac{K'_I}{v}$	$\frac{-K_I}{e v}$	$\frac{-K_I}{X_{ev} v}$	p	a	b	s
IV	0,333	4,08	6,88			0,3412	0,6588 — 1	0,4558	5,182	+0,692	0,544	1,270	-1,122
II	0,333	3,90	6,75			0,3569	0,6431 — 1	0,4396	4,998	+0,378	0,560	1,282	-1,464
III	0,333	3,04	7,40			0,4579	0,5421 — 1	0,3484	3,961	-0,009	0,652	1,303	-1,964
V	0,333	2,37	7,92			0,5873	0,4127 — 1	0,2586	2,940	-0,510	0,741	1,241	-2,492
I	0,333	1,374	10,02			1,0131	0,9869 — 2	0,0970	1,103	-0,247	0,903	0,803	-1,953
VII	1	1,309	10,26			1,0634	0,9366 — 2	0,08642	0,983	-0,127	0,914	0,751	-1,792
XII	1	1,284	10,46			1,0841	0,9159 — 2	0,08240	0,937	+0,027	0,918	0,730	-1,621
VII	1	1,278	10,34			1,0892	0,9108 — 2	0,08143	0,926	-0,104	0,919	0,724	-1,747
VIII	1	0,697	11,02			1,9971	0,0029 — 2	0,01007	0,114	-0,236	0,990	0,164	-1,390
IX	1	0,687	11,38			2,0262	0,9738 — 3	0,00941	0,107	+0,01	0,991	0,156	-1,030
X	1	0,656	11,23			2,1220	0,8780 — 3	0,00755	0,086	-0,054	0,992	0,131	-1,177
XI	1	0,479	11,50			2,9061	0,0939 — 3	0,00124	0,014	+0,144	0,999	0,029	-0,884
				d	d — X _{ev}	$\frac{K'_{II}}{v}$	$\frac{K'_{II}}{v}$	$\frac{-K_{II}}{e v}$	$\frac{-K_{II}}{(d - X_{ev}) \times e v}$			c	
XXII	1	3,745	12,21	19,31	7,94	0,9519	0,0481 — 1	0,1117	0,887	-0,047	0,888	-0,237	-0,698
XXIV	1	3,086	11,98	19,59	8,22	1,1552	0,8448 — 2	0,06995	0,575	+0,035	0,930	-0,186	-0,709
XXIII	1	1,485	11,60	19,97	8,60	2,4007	0,5993 — 3	0,00397	0,034	+0,196	0,996	-0,023	-0,777
XXV	1	1,237	11,42	19,98	8,61	2,8820	0,1180 — 3	0,00131	0,011	+0,039	0,999	-0,009	-0,951

$$\begin{aligned}
 X_{ev} &= 11,37, \\
 K'_I &= 3,205, \\
 K'_{II} &= 8,209.
 \end{aligned}$$

TABEL XIV.

[gaa]	= +10,910098
[gab]	= + 3,798804
[gac]	= - 0,415335
[gap]	= + 0,004488
[gas]	= -14,289080
[gbb]	= + 4,070019
[gbc]	= 0
[gbp]	= - 0,000827
[gbs]	= - 7,869650
[cc]	= + 0,091375
[cp]	= - 0,000230
[cs]	= + 0,323730
[gpp]	= + 0,478395
[gps]	= + 0,474964
[gss]	= +22,309964
[gab]	= + 0,34819156
[gaa]	
[gac]	= - 0,03806886
[gaa]	
[bc ₁]	= + 0,05263917
[bb ₁]	

$$m_p^2 = \frac{[xx]}{n-3} = \frac{0.478}{13} = 0.0368 \quad m_p = 0.192$$

$$M_A^2 = Q_{1.1} m_p^2 = 0.1826 \times 0.0368 \quad M_A = 0.082$$

$$M_B^2 = Q_{2.2} m_p^2 = 0.4048 \times 0.0368 \quad M_B = 0.122$$

$$M_C^2 = Q_{3.3} m_p^2 = 14.716 \times 0.0368 \quad M_C = 0.736$$

Voor K'_I en K'_{II} worden de middelbare fouten

$$0.4343 \times 0.122 = 0.053 \text{ en } 0.4343 \times 0.736 = 0.32.$$

De kans, dat de juiste waarde tusschen de gevonden waarde $\pm$ de middelbare fout ligt, is $\frac{2}{3}$, dat hij er buiten ligt, $\frac{1}{3}$. Voor de gevonden waarde $\pm 2 \times$ de middelbare fout is dit nog 5%, voor $3 \times$ de middelbare fout slechts 0.27%.

We zullen dus voor de beide lijnen de formules schrijven

TABEL XV.

10,910098	3,798804	— 0,415335	—0,004488	14,289080
0,091658 0,031596 0,059341	—0,029490 —0,140937	0,560232 0,269727	0,000411 0,000038 0,000321	—1,309708 —0,038031 0,348513
0,182595 Q _{1.1}	—0,170427 Q _{1.2}	0,829959 Q _{1.3}	0,000770 A	—0,999226 A'
	4,070019 —1,322711	0,144616	0,000827 0,001563	7,869650 —4,975337
	2,747308	0,144616	0,002390	2,894313
	0,363993 0,040777	—0,774652	—0,000870 —0,000052	—1,053510 0,052587
	0,404770 Q _{2.2}	—0,774652 Q _{2.3}	—0,000922 B	—1,000923 B'
		0,091375 —0,015811	0,000230 —0,000171	—0,323730 0,543969
		0,075564 —0,007612	0,000059 —0,000126	0,220239 —0,152354
		0,067952	—0,000067	0,067885
		14,716270 Q _{3.3}	+0,000986 C	—0,999014 C'
		0,478395 —0,000002	0,474964 0,005878	22,309964 —18,714522
		0,478393 —0,000002	0,480842 —0,002518	3,595442 —3,049188
		0,478391 0	0,478324 0,000067	0,546254 0,067818
		0,478391 [gxx]	0,478391 [gxx]	0,478436 [gxx]

$$\log \frac{11.37 \times 10^{-3}}{11.37 \times 10^{-3} - x} = \frac{1.39}{v} \quad \text{en}$$

$$\log \frac{d - 11.37 \times 10^{-3}}{x - 11.37 \times 10^{-3}} = \frac{3.6}{v}.$$

Zie fig. 9 bij 1.

Nu kan men ook nog berekenen de middelbare fout M_R voor het heele verloop van deze lijnen, volgens de formules $M_R^2 =$

$$= m_p^2 \left\{ Q_{1.1} \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)^2 + Q_{2.2} \left(\frac{\partial F}{\partial B} \right)^2 + 2Q_{1.2} \frac{\partial F}{\partial A} \cdot \frac{\partial F}{\partial B} \right\} \text{en}$$

$$M_R^2 = m_p^2 \left\{ Q_{1.1} \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)^2 + Q_{3.3} \left(\frac{\partial F}{\partial C} \right)^2 + 2Q_{1.3} \frac{\partial F}{\partial A} \cdot \frac{\partial F}{\partial C} \right\}.$$

We krijgen dan aan weerszijden van elke lijn een middelbare-foutenkromme, en de kans, dat de werkelijk juiste kromme hier-tusschen zal liggen, bedraagt $\frac{2}{3}$. Teekenen we de lijn op een

afstand $3 M_R$, dan wordt de kans, dat de juiste lijn er buiten valt, 0.27 %, of praktisch nul. Deze laatste lijnen zijn in de figuur met stippellijnen aangegeven (Tabel XVI).

Kijken we nu nog eens naar de grootte van de correcties, die uit de eerste berekening volgden, in vergelijking met de m.f. in deze waarden, dan is het wel duidelijk, dat niet alleen de derde, maar ook de tweede berekening feitelijk overbodig was; we hadden met de eerste kunnen volstaan. Bij grotere correcties is een tweede

TABEL XVI.

a. $\text{Cu Cl}_2 + \text{O}_2$		b. $\text{Cu}_2\text{O Cl}_2 + \text{Cl}_2$	
v	M_R	v.	M_R
4,08	0,132	3,745	0,220
3,04	0,132	3,086	0,187
2,37	0,123	1,485	0,091
1,374	0,077	1,237	0,085
0,697	0,070	0	0,082
0	0,082		

berekening echter dikwijls noodig, ook al om te constateeren, of ze werkelijk kleiner worden, en de benadering niet heelemaal foutief was.

Tenslotte komen we tot de vraag, wat achteraf nog gezegd kan worden over de schatting van de gewichtsverhouding tusschen de eerste serie van vijf bepalingen en de overigen. Nemen we de hier berekende lijn als juist aan, dan is het gemiddelde foutenkwadraat per bepaling voor de eerste serie 0.188, voor de overigen

0.015 per bepaling. De aanname $g = \frac{1}{3}$ lijkt niet heel geslaagd;

maar als we in aanmerking nemen: 1e. dat het aantal van vijf bepalingen eigenlijk te klein is om een conclusie te trekken over de gemiddelde [xx], 2e. dat de invloed van deze waarden op de gevonden x_{ev} zeer gering is, kunnen we een herhaling van de berekening gerust achterwege laten.

Het resultaat van deze heele berekening is dus, dat voor de onbekende, waar het in hoofdzaak om ging, n.l. x_{ev} , de gevonden waarde met de grafisch bepaalde overeenstemt. Het groote voordeel van deze berekening ligt echter in het inzicht in de nauwkeurigheid van dit getal, dat men krijgt door de berekening van de middelbare fouten.

8. BEREKENING VAN DE LIJN BIJ 447°.

Op deze bepalingen, negen in totaal, zou dezelfde berekening, als hierboven uitgevoerd, toegepast moeten worden. We zien echter, dat hier ook bij de grootste snelheden het evenwicht al bijna bereikt is; we kunnen dus wel ongeveer een evenwichtswaarde vinden, door het gemiddelde te nemen van de bepalingen met de kleinste snelheden. Bovendien geven alle waarden, die we binnen de grenzen van bepaling XV, XVIII en XIX voor k kunnen aannemen, een analoog verloop van de theoretische lijn tusschen de snelheden $v = 1.704$ en $v = 0.546$; we vinden altijd voor de x van bep. XX, XXI en XIV een waarde, welke gelijk is aan de aangenomen evenwichtswaarde, 0.01 minder voor XIII, en 0.02 minder voor XVI. Verder moet de algebraische som van de fouten ongeveer nul zijn, wat we als volgt kunnen bewijzen.

Als in 't algemeen de fout $x = -x + F(x_{ev}, k)$, vinden we door

nulstellen van $\frac{d[xx]}{dx_{ev}}$ en $\frac{d[xx]}{dk}$ de voorwaarden: $[xF'(x_{ev})] = 0$

en $[xF'(k)] = 0$. Daar nu $F'(x_{ev}) = 1 - e^{-\frac{k}{v}}$ hier blijkbaar nooit veel van 1 afwijkt, kunnen we bij benadering zeggen, dat $[xx]$ hier $= 0$ moet zijn.

Deze gelukkige omstandigheid maakt het heel gemakkelijk, om door probeeren de meest waarschijnlijke waarde voor x_{ev} te vinden. Het minimum voor de kwadraten van de afwijkingen treedt op bij de formule

$$\log \frac{19.98 \times 10^{-3}}{19.98 \times 10^{-3} - x} = \frac{5.26}{v}.$$

Deze lijn is in fig. 9 bij 2 geteekend.

De gemeten en berekende waarden zijn in tabel XVII aan-gegeven. $[xx]$ wordt hier 0.2287, dus $m_p = \sqrt{\frac{0.2287}{7}} = 0.181$, ongeveer even groot als bij de serie van 408° . Een benaderde berekening van $Q_{1,1}$ uit de gewichtsvergelijkingen, waarbij $a = 1 - e^{-\frac{k_{11}}{v}}$ voor alle bepalingen op 1 gesteld werd, en $b =$

TABEL XVII.

No.	v	$x \cdot 10^3$	$x_{ber.} \cdot 10^3$	x
XV	3.323	19.60	19.46	+ 0.14
XVIII	3.282	19.49	19.48	+ 0.01
XIX	3.038	19.56	19.61	— 0.05
XVII	2.389	19.63	19.85	— 0.22
XVI	1.704	20.02	19.96	+ 0.06
XIII	1.476	19.65	19.97	— 0.32
XX	1.002	20.10	19.98	+ 0.12
XXI	0.602	20.17	19.98	+ 0.19
XIV	0.546	20.02	19.98	+ 0.04

$= \frac{e^{-\frac{k_{11}}{v}}}{v}$ alleen voor de vier laagste bepalingen berekend werd, leverde $Q_{1.1} = \pm 0.2$, zoodat $M_x = 0.181 \times \sqrt{0.2} = 0.08$. De gevonden waarden voor x_{ev} bij 447° is dus 19.98×10^{-3} .

9. DE EERSTE SNELHEIDSHYPOTHESE EN DE WAARNEMINGEN BIJ 408° .

Nu zou dezelfde berekening op de onbekende constanten van de meer ingewikkelde snelheidsformule

$$\log \frac{x_{ev} + x \left(1 - x_{ev} \frac{a+1}{2a}\right)}{x_{ev} - x} = \left(\frac{4a}{x_{ev}} - a - 1\right) \frac{0.4343 m}{v},$$

waarin $a = 0.2094$, toegepast moeten worden. We kunnen echter, te meer daar toch blijken zal, dat de grondslag van deze hypothese niet juist is, ook door probeeren vinden, welke waarden aan de constanten toegekend moeten worden, en dat is bij deze vergelijking zeker de kortste weg.

De conclusie is dan, dat om aan de zeven nauwkeurige bepalingen van de heengaande reactie te voldoen, $x_{ev} = 11.36 \cdot 10^{-3}$ gesteld moet worden, terwijl $0.4343 \left(\frac{4a}{x_{ev}} - a - 1\right) m = 1.687$ is. [xx] wordt voor deze zeven bepalingen 0.1251, terwijl voor deze zelfde bepalingen bij de andere formule [xx] 0.1219 was.

Trekt men nu deze lijn door naar de grootere snelheden, dan blijkt het, dat de afwijkingen hier zeer groot worden; blijkbaar geeft de formule, die voor de bepalingen bij lage snelheid juist is, bij hooge snelheid het verloop niet juist weer. Om met deze bepalingen een betere overeenstemming te geven, zou de constante ongeveer $1.2 \times$ zoo groot moeten zijn.

Nu moet, wanneer de afleiding van deze formule juist is, het verloop van de tegengestelde reactie uit deze gegevens berekend kunnen worden.

We hadden de formule afgeleid:

$$\log \frac{x_{ev} + x \left(1 - x_{ev} \frac{a+1}{2a}\right)}{x_{ev} + d \left(1 - x_{ev} \frac{a+1}{2a}\right)} \times \frac{d - x_{ev}}{x - x_{ev}} = 0.4343 \left(\frac{4a}{x_{ev}} - a - 1\right) \frac{m}{v}.$$

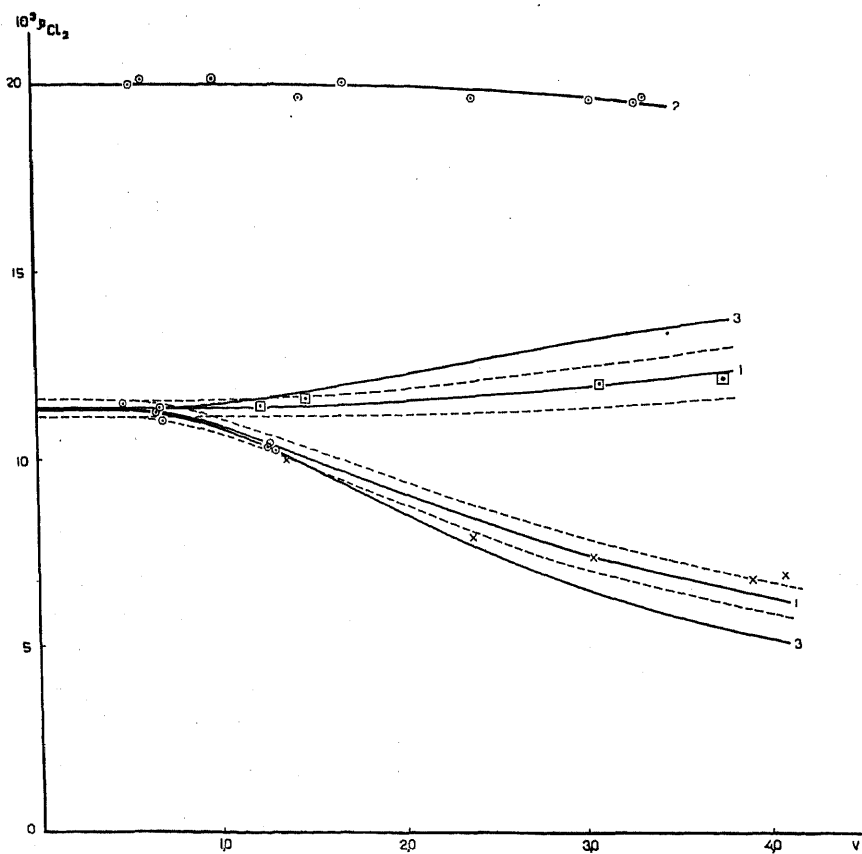


Fig. 9. $\times$ no. I—V. $\odot$ no. VI—XXI. 1 zie blz. 67. 2 zie blz. 69.
 $\square$ no. XXII—XXV. --- Middelbare foutenkromme. 3 zie blz. 72.

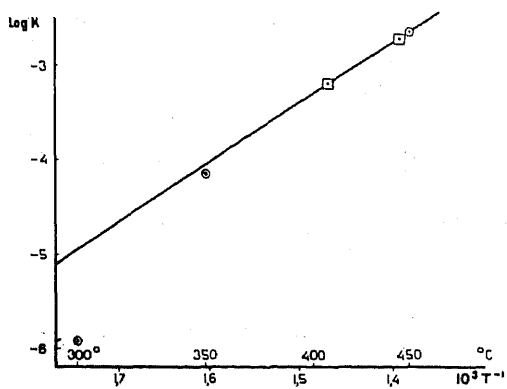


Fig. 10.

$\odot$ Bepalingen van JELLINEK en
 RUDAT.
 $\square$ Eigen bepalingen.

Met de bovengenoemde constanten wordt dit:

$$\log \frac{11.36 \times 10^{-3} + 0.9673 x}{x - 11.36 \times 10^{-3}} \times \frac{d - 11.36 \times 10^{-3}}{11.36 \times 10^{-3} + 0.9673 d} = \frac{1.687}{v}.$$

De hiermee berekende lijn is in fig. 9 onder 3 aangegeven.

We zien, dat deze formule op de omgekeerde reactie in het geheel niet toegepast kan worden; de reactie verloopt in werkelijkheid zeer veel sneller, dan we volgens deze berekening zouden verwachten. De waarnemingen kunnen dus niet verklaard worden door de aanname van twee snelheden in tegengestelde richting; daarentegen geeft de theorie, die uitgaat van de veronderstelling, dat de reactiesnelheid evenredig is met den afstand tot het evenwicht, het verloop van de lijnen zeer behoorlijk weer.

10. SAMENVATTING.

Voor de constante van het evenwicht $4\text{CuCl}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{Cu}_2\text{OCl}_2 + 2\text{Cl}_2$ vinden we dus tenslotte

$$\text{bij } 408^\circ: K = \frac{0.01137^2}{0.2094 (1 - 0.0057) - 0.0057} = 6.38 \times 10^{-4}$$

$$\text{bij } 447^\circ: K = \frac{0.01998^2}{0.2094 (1 - 0.0100) - 0.0100} = 2.02 \times 10^{-3}$$

We kunnen deze waarden nu vergelijken met die, welke door JELLINEK en RUDAT zijn gevonden bij 300° , 350° , en 450° . In tabel XVIII en figuur 10 zijn deze met mijn waarnemingen vereenigd. De bepaling bij 450° van JELLINEK en RUDAT stemt goed overeen met die van 447° van mij; de beide andere bepalingen van JELLINEK en RUDAT zijn echter blijkbaar te laag. Ook uit de groote variatie van de opbrengst met de doorstroomsnelheid volgt al, dat zij bij deze temperaturen met naar verhouding veel te groote stroomsnelheid van het gas hebben gewerkt.

Uit de bepalingen bij 408° , 447° , en 450° vindt men als meest waarschijnlijke lijn de volgende betrekking tusschen $\log K$ en de temperatuur:

$$\log K = -\frac{6377}{T} + 6.169.$$

De waarden in de vijfde kolom van tabel XVIII zijn met deze formule berekend.

TABEL XVIII.

Temp. °C.	Temp. abs.	K	log K	log K ber.	Waarn.
300	573	$1.2 \cdot 10^{-6}$	0.079 — 6	0.041 — 5	J. en R.
350	623	$7.29 \cdot 10^{-5}$	0.863 — 5	0.933 — 5	J. en R.
408	681	$6.38 \cdot 10^{-4}$	0.805 — 4	0.805 — 4	S.
447	720	$2.02 \cdot 10^{-3}$	0.305 — 3	0.312 — 3	S.
450	723	$2.27 \cdot 10^{-3}$	0.356 — 3	0.349 — 3	J. en R.

Uit deze lijn is in tabel XIX de chloordruk berekend, die maximaal kan ontstaan bij overleiden van zuurstof of lucht van 1 atmosfeer over cuprichloride bij verschillende temperaturen.

TABEL XIX.

Temp. °C.	a. zuurstof.		b. lucht.	
	atm.	mm Hg.	atm.	mm Hg.
400	0.0219	16.6	0.0100	7.6
430	0.0348	26.4	0.0158 ⁵	12.0
450	0.0462	35.1	0.0210	16.0
480	0.0683	51.9	0.0309	23.5
500	0.0870	66.1	0.0392	29.8

HOOFDSTUK IV.

HET STELSEL Cu—Cl—O .

1. Bij 450° .

In een dergelijk systeem van drie componenten kunnen hoogstens vijf fasen naast elkaar voorkomen; deze vormen dan een monovariant systeem, waarvan dus temperatuur en druk volkomen bepaald zijn. Bekijken we het systeem bij een enkele temperatuur, dan zullen we over het algemeen geen vijfphasenevenwichten aantreffen. De vierphasenevenwichten hebben één vrijheidsgraad; zij zijn, wanneer de temperatuur vastgelegd is, volkomen bepaald, en doen zich dus, in een P—X-figuur bij constante temperatuur, als vier punten voor van eenzelfde druk en bepaalde samenstelling voor iedere fase. Deze vier samenstellingen kunnen óf in een vierhoek liggen, óf een van de vier punten ligt binnen den driehoek, gevormd door de drie andere. In het eerste geval hebben we aan de eene zijde van het quadrupelpunt de twee driephasenevenwichten van twee fasen, welke samen op een diagonaal liggen, met elk van de beide overige fasen; en aan de andere zijde van het quadrupelpunt de twee driephasenevenwichten, welke we vinden aan weerszijden van de tweede diagonaal. In het geval van driehoeksligging bij een quadrupelpunt is aan de eene zijde de fase binnen den driehoek met telkens twee van de andere fasen in evenwicht, terwijl aan de andere zijde alleen de drie fasen in de hoekpunten van den driehoek naast elkaar kunnen voorkomen. De ruimte van deze driephasenevenwichten wordt in de P—X-figuur begrensd door de lijnen, die de samenstellingen van de afzonderlijke fasen afhankelijk van den druk aangeven. Nemen we nu in een dergelijke figuur een doorsnee bij constanten druk, dan vinden we daar natuurlijk de concentraties in de driephasenevenwichten volkomen bepaald, terwijl de concentraties van de fasen van de tweephasenevenwichten daar door monovariante lijnen worden voorgesteld.

Van het hier behandelde systeem kennen we bij de temperaturen van het Deaconproces de optredende evenwichten in het systeem Cu—Cl, en het evenwicht tusschen koperchloride en oxychloride. Verder zijn gegevens bekend over het systeem Cu—O, en over de reactie van oxychloride met zuurstof.

We zullen nu eerst nagaan, welke evenwichten optreden bij een temperatuur van 450° en een druk van één atmosfeer. (Zie figuur 11, blz. 81, doorsnede bij Q).

Onder zuivere zuurstof van één atmosfeer is CuO bestendig. Bevat de gasphase echter een weinig chloor, dan komen we in D aan het evenwicht $4\text{CuO} + 2\text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{Cu}_2\text{OCl}_2 + \text{O}_2$. Hierover heeft JELLINEK eenige bepalingen verricht, waaruit men in elk geval de orde van grootte van de evenwichtsconstante wel kan afleiden. Bij 450° en 1 atmosfeer totaal druk behoort volgens hem een partiaaldruk van 7.6 mm chloor. Met nog meer chloor is als vaste phase alleen Cu_2OCl_2 bestendig, totdat bij E het evenwicht $2\text{Cu}_2\text{OCl}_2 + 2\text{Cl}_2 \rightleftharpoons 4\text{CuCl}_2 + \text{O}_2$ bereikt wordt, waarbij de vaste phase geheel in CuCl_2 omgezet wordt.

Wanneer er niet meer gasreacties mogelijk zijn, zullen dus alleen cuprioxyde, oxychloride en cuprichloride naast een gasphase bestendig zijn. Daar cuprochloride bij een temperatuur van 450° boven zijn smeltpunt is, komt er ook een vloeibare phase in deze doorsnede voor, welke natuurlijk in hoofdzaak uit cuprochloride bestaat; naast deze vloeistofphase vinden we achtereenvolgens: cuprichloride, oxychloride, oxyde, oxyduel, en koper¹⁾.

Nu kunnen echter zoowel cuprichloride als oxychloride dissocieeren, beide onder vorming van cuprochloride; bij 450° kunnen deze beide verbindingen dus voorkomen naast vloeistof + gas. In het systeem Cu—Cl is CuCl_2 dan in evenwicht met een vloeistof, die ongeveer 25 % CuCl_2 en 75 % CuCl bevat, en met een chloorspanning van 42 mm Hg. Voegt men aan de gasphase zuurstof toe, dan zal de samenstelling van de oplossing daardoor veranderen, en ook de bij het evenwicht $\text{CuCl}_2\text{—L—G}$ behorende chloordruk. JELLINEK heeft nu bepaald, dat bij deze temperatuur en 1 atmosfeer totaal druk vast cuprichloride naast oxychloride

¹⁾ Ik heb hier verondersteld, dat tusschen CuO en Cu_2O geen mengbaarheid in de vaste phase optreedt.

bestaat onder een gasphase, die 35 mm chloor en 725 mm zuurstof bevat; we zien dus, dat cuprichloride, als er bijna 1 atm. zuurstof bij is, onder 35 mm chloorspanning nog bestendig is. Wanneer naast de instelling van het gasevenwicht tusschen cuprichloride en oxychloride de ontleding van deze twee stoffen in cuprochloride en gas gaat optreden, wordt de meting van het gasevenwicht gestoord, echter minder, naarmate dit evenwicht zich sneller instelt in verhouding tot de dissociatie-evenwichten. De mogelijkheid zou dus bestaan, dat het gemeten oxychloride-cuprichloride evenwicht hier feitelijk niet meer stabiel zou zijn. Uit de beschrijving van de analyse van het oxychloride bij JELLINEK¹⁾ en uit mijn eigen waarneming bij een analyse van oxychloride ontstaan uit cuprichloride en zuurstof bij ongeveer 440° volgt echter, dat hier van cuprochloridevorming geen sprake was.

Uit mijn proeven met lucht, die in hoofdstuk III beschreven zijn, zou volgen, dat onder 16 mm chloor CuCl_2 nog niet disassocieert, als de gasphase daarbij nog 15 cm zuurstof en 60 cm stikstof bevat. Hier heb ik de vaste stof niet geanalyseerd, maar de goede overeenstemming tusschen de proeven met lucht en met zuurstof bij deze temperatuur bewijzen wel, dat de storing niet anders dan zeer gering geweest kan zijn.

Daar bij afnemenden totaal druk de chloorspanning, behoorende bij het evenwicht cuprichloride-oxychloride, afneemt, is er natuurlijk een bepaalde totaal druk, waar CuCl_2 met Cu_2OCl_2 , en CuCl_2 naast vloeistof, met dezelfde gasphase in evenwicht zijn. Dit is dus het quadrupelpunt $\text{CuCl}_2\text{—Cu}_2\text{OCl}_2\text{—L—G}$, waarvan de vloeistofphase in de figuur door A_1 , de gasphase door A_2 aangeduid is. Blijkbaar hebben we hier een vierhoeksligging; bij hoger druk bestaan cuprichloride naast oxychloride en gas, en cuprichloride naast oxychloride en vloeistof, bij lager druk cuprichloride naast vloeistof en gas, en oxychloride naast vloeistof en gas.

Het eenige gegeven, dat ik over dit laatste evenwicht heb kunnen vinden, is de waarneming van MALLETT, die ik reeds in hoofdstuk I genoemd heb, waar oxychloride door verhitten ontleed wordt in cuprochloride en „chloorvrije zuurstof”. Dit kan natuurlijk nooit geheel juist zijn, immers, zuurstof reageert met oxychloride onder

¹⁾ l. c. blz. 75.

vorming van koperoxyde en chloor, volgens JELLINEK. Wanneer we nu oxychloride gaan verhitten, krijgen we dus oxychloride naast vloeistof, koperoxyde en gas, en deze gasphase bevat een bepaalde kleine chloorspanning. Enkele waarnemingen die ik van deze evenwichtsdrukken bij lage temperatuur gedaan heb, zouden wijzen op een spanning van ongeveer 10 cm bij 450°. Waar hier echter de mogelijkheid bestond van sublimatie van het CuCl , verdient deze waarde niet veel vertrouwen.

Dit is dus een tweede quadrupelpunt, en wel een met een driehoeksligging van de fasen; bij drukken hoger dan die van dit punt is oxychloride naast CuO met een gas of met een vloeistof bestendig, of naast vloeistof en gas, bij lagere drukken krijgt men oxyde naast vloeistof en gas. De vloeistofsamenstelling van het quadrupelpunt wordt door B_1 , de gassamenstelling door B_2 aangegeven, terwijl het oxychloride beneden B_3 niet stabiel is. Boven dit quadrupelpunt vinden we dus in een doorsnede van constanten druk (bij R), dat onder de gasphase, als die uit zuiver chloor bestaat, alleen cuprichloride kan voorkomen. Wanneer de verhouding zuurstof/chloor in de gasphase toeneemt, wordt tenslotte het punt bereikt, dat CuCl_2 met zuurstof overgaat in vloeistof F_1 en gas F_2 . Voegt men aan de gasphase nog meer zuurstof toe, dan verandert de coëxisterende vloeistofphase mee, totdat in K_1 daarnaast vast oxychloride kan optreden. We krijgen dan, dat de vloeistof met zuurstof oxychloride geeft, totdat de vloeistofphase op is; dan houden we oxychloride naast gas over, tot tenslotte bij nog hoger zuurstofgehalte bij H het oxychloride in oxyde gaat omzetten.

Bij lager druk dan die van het quadrupelpunt B kunnen met de gasphase alleen CuO , CuCl_2 , of verschillende vloeistoffen, in evenwicht zijn, zie doorsnede T. Komt men beneden den dissociatiedruk van CuCl_2 , dan is onder zuiver chloor en onder chloor-zuurstofmengsels slechts de vloeistof bestendig, totdat CuO kan optreden. Bij 0.42 mm, den evenwichtsdruck van gesmolten CuCl bij deze temperatuur, verdwijnt ook de vloeistofphase, we houden dan nog over de evenwichten van vast Cu , Cu_2O , en CuO met gas.

Gaan we nu nog eens bij toenemenden druk de mogelijke evenwichten na, dan zien we, dat in het zijvlak $\text{Cu}-\text{Cl}$ twee

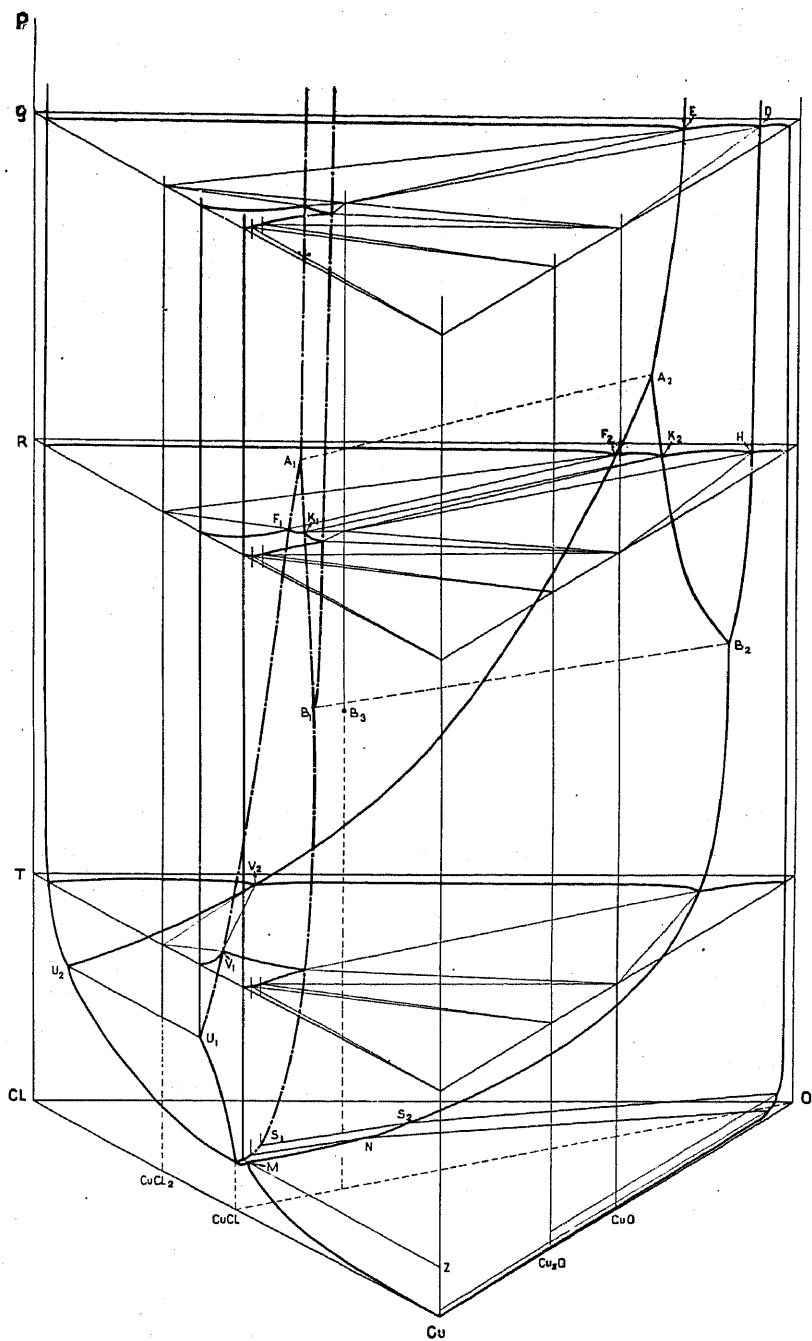


Fig. 11.

driephasenevenwichten liggen, behalve $\text{CuCl}_2\text{—L—G}$ ook nog Cu—L—G (bij Z), vlak bij het L—G evenwicht van CuCl . Van hier uit loopt de lijn MN, die de samenstellingen aangeeft van de gassen, welke naast koper en vloeistof voorkomen; met iets meer zuurstof krijgen we Cu_2O naast vloeistof naast gas (NS), en Cu naast Cu_2O en vloeistof. Deze vloeistof-vast evenwichten zijn vrijwel niet van den druk afhankelijk; de lijnen, die de vloeistofsamenstellingen aangeven van dit evenwicht en van dat van Cu_2O naast CuO en vloeistof, dat bij het volgende quadrupelpunt begint, zijn in de figuur niet doorgetrokken.

Bij dit volgende quadrupelpunt, met de vloeistof S_1 en het gas S_2 , waar de vier fasen weer in een vierhoek liggen, vinden we behalve het genoemde vast-vloeistofevenwicht en Cu_2O naast vloeistof en gas, nog Cu_2O naast CuO en gas, en CuO naast vloeistof en gas. Dit evenwicht loopt door, tot bij hooger druk de gasphase voor een groot deel uit zuurstof bestaat, met slechts weinig cuprochloride en chloor. Ook in de vloeistofphase neemt het zuurstofgehalte toe, totdat bij B_1 en B_2 het oxychloride B_3 gaat optreden. Ondertusschen was naast de vloeistofphase U_1 en de gasphase U_2 , CuCl_2 stabiel geworden. Met meer zuurstof blijft dit evenwicht bestaan, terwijl de gasphase volgens $U_2V_2F_2$ en de vloeistofphase volgens $U_1V_1F_1$ veranderen. Boven het punt, waar de vloeistof- en de gasphase van het evenwicht $\text{Cu}_2\text{OCl}_2\text{—L—G}$, n.l. $B_1K_1A_1$ en $B_2K_2A_2$, identiek worden met die van het $\text{CuCl}_2\text{—L—G}$ evenwicht, komt geen vloeistof naast gas meer voor. Vanuit A_1 loopt dan vertikaal de vloeistoflijn van het evenwicht $\text{CuCl}_2\text{—Cu}_2\text{OCl}_2\text{—L}$, en vanuit A_2 de gaslijn van $\text{Cu}_2\text{OCl}_2\text{—CuCl}_2\text{—G}$ (langs E). Evenzoo loopt vanaf B_2 behalve de gaslijn van het oxychloride—vloeistof—gas evenwicht, de gaslijn van oxyde—oxychloride—gas $B_2\text{HD}$, en vanuit B_1 nog vertikaal de vloeistofsamenstelling van het evenwicht $\text{Cu}_2\text{OCl}_2\text{—CuO—vloeistof}$.

De partieele zuurstofdruk zal langs de lijn B_2A_2 wel ongeveer constant blijven. Immers deze lijn is in werkelijkheid slechts kort, daar de twee chloorzuurstofevenwichten naast oxychloride beide vrij dicht bij de zuurstofas liggen. Dientengevolge is de toename van het chloor in de dampphase tusschen B_2 en A_2 niet groot. Deze kleine verandering in de damp zal hoogstens een zeer geringen invloed op de vloeistofsamenstelling hebben, en dus kan ook in

de zuurstofspanning, die met de vloeistof in evenwicht is, niet veel verandering komen.

2. HET KOPERGEHALTE VAN DE GASPHASE.

Van de gassamenstellingen kunnen we nog dit zeggen, dat, zolang de drukken niet heel laag zijn, de damp in verhouding maar weinig koper bevat; want voor cuprochloride, hetwelk de eenige vluchtige koperverbinding is, die hier optreden kan, vinden we, door extrapolatie uit de waarnemingen van VON WARTENBERG

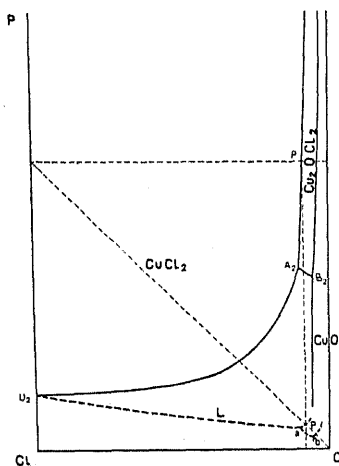


Fig. 12.

(blz. 19) slechts een dampspanning van 0.42 mm Hg., en de in de smelt opgeloste stoffen zullen deze nog verlagen. Figuur 12 geeft van het verloop van de evenwichten, die practisch in het chloor-zuurstofvlak liggen, een schematische voorstelling, waarin tevens de bij iedere gassamenstelling behorende partiële chloorspanning is aangegeven; zoo verandert langs U_2A_2 de partiële chloorspanning volgens de dalende lijn U_2a . Voor P is de samenhang tusschen de chloorspanning en de totaalspanning aangegeven.

Het feit, dat cuprochloride bij deze temperaturen reeds een vrij sterke neiging tot sublimeeren vertoont, lijkt op het eerste gezicht in strijd met den geringen dampdruk. Ik heb daarom nog eenige proeven gedaan om uit te maken, of de hoeveelheid sublimaat, die men krijgt bij verhitten van $CuCl_2$ in een gasstroom, met de berekende waarde voor den dampdruk in overeenstemming is. Ik heb daartoe cuprichloride in een elektrische oven op $\pm 450^\circ$ verhit, onder doorleiden van zuivere zuurstofvrije stikstof; deze verkreeg ik, door het gas door een oplossing van natriumhydro-sulfiet ($Na_2S_2O_4$) te persen, op dezelfde wijze als door KAUTSKY en THIELE¹⁾ is aangegeven. Ik werkte echter op veel kleinere

¹⁾ Z. anorg. allgem. Chem. 152 342 (1926).

schaal, met ongeveer 200 cm³ oplossing, en gebruikte als poreuse massa een sinterglasfiltertje voor mikroanalyse van SCHOTT. Het resultaat was, dat, zelfs wanneer de gasstroom vrij langzaam was (100 cm³ per uur), het opgevangen chloor en de hoeveelheid gesublimeerd koper beiden slechts ruim 50 % van de theoretisch mogelijke hoeveelheid bedroegen; bij een snellere gasstroom was de opbrengst geringer. Het sublimaat bestond uit een mengsel van cupro- en cuprichloride; blijkbaar had op deze koudere plaats het chloor weer op het cuprochloride ingewerkt. Bij deze temperaturen bestaat de damp alleen uit moleculen Cu₂Cl₂, en de vloeistof, die naast het cuprichloride ontstaat, bevat nog 25 % CuCl₂, waar ik natuurlijk bij de berekening van de theoretisch mogelijke hoeveelheid koper in het sublimaat, rekening mee heb moeten houden.

Zoo kon ik, wanneer in een tijdsverloop van negen uur, in totaal 860 cm³ N₂ van ongeveer 17° was doorgestroomd, het ontweken chloor titreeren met 21.50 cm³ thio 0.0959 n; terwijl, als de buis tusschen de stof en het sublimaat werd doorgesneden, en het sublimaat opgelost in wat geconcentreerd salpeterzuur, in de oplossing na droogdampen, opnemen in verdund azijnzuur, en KJ toevoegen, met 0.17 cm³ thio het koper getitreerd werd. Het opgevangen chloor komt overeen met 24.6 cm³ gas van 17° en 1 atm., dit is 51 % van de hoeveelheid, die we uit een evenwichtsspanning van 41.6 mm zouden berekenen. Het getitreerde koper is afkomstig uit 0.19 cm³ Cu₂Cl₂-gas van 17° en 1 atm., en als we den dampdruk op $\frac{3}{4} \times 0.42 \text{ mm} = 0.32 \text{ mm}$ stellen, hadden we in theorie 0.36 cm³ gas kunnen krijgen, zoodat de hoeveelheid sublimaat nog slechts 53 % van de theoretisch mogelijke hoeveelheid is.

Ook bij cuprochloride in staat van wording krijgen we dus geen grooter Cu₂Cl₂-gehalte van den damp, dan met den geëxtrapoleerden gasdruk in overeenstemming zou zijn.

3. BIJ ANDERE TEMPERATUREN.

Wanneer we nu willen nagaan, hoe de P—X figuur zich wijzigt, als de temperatuur verandert, dan komen we eerst tot de vraag, hoe de evenwichten in de zijvlakken veranderen. De beide gas-

evenwichten van oxychloride naast chloride en naast oxyde verschuiven bij verlaging van temperatuur nog meer naar de zuurstofkant; de driephasendruk van het cuprichloride neemt af bij dalende temperatuur, en evenzoo de dissociatiespanning van het oxychloride. De beide quadrupelpunten A en B zullen zich dus bij dalende temperatuur naar beneden bewegen, en bij stijgende temperatuur naar boven; de gassamenstellingen liggen bij lager temperatuur dichter bij de zuurstofas, de vloeistofsamenstellingen komen dichter bij het cuprochloride, daar de oplosbaarheden bij dalende temperatuur afnemen.

Nu moet de vraag beantwoord worden, of er een temperatuur is, waar deze beide quadrupelpunten samenvallen. Daar zouden we dan een quintupelpunt hebben, waar CuCl_2 , Cu_2OCl_2 , CuO , vloeistof en gas met elkaar in evenwicht zijn, wat slechts bij één enkele temperatuur en druk mogelijk is. Het is wel duidelijk, dat in dat punt o. a. CuCl_2 , Cu_2OCl_2 en gas, en Cu_2OCl_2 , CuO en hetzelfde gas in evenwicht moeten zijn. Dit geeft ons een middel, om de temperatuur van dit punt te berekenen, want we kunnen het snijpunt vinden, als we de temperatuurafhankelijkheid van de beide genoemde reacties kennen. De eene heb ik op blz. 75 berekend, de andere kan bij benadering uit het werk van JELLINEK gevonden worden. Wanneer we de logarithme van de evenwichtsconstanten van de twee reacties bij 450° resp. op 0.35—3 en —4 stellen, en de reactiewarmten op 6377×4.571 en 43600 cal.¹⁾, dan vinden we voor de gezochte temperatuur ongeveer 770° . Dit is ver boven het smeltpunt van cuprichloride, we kunnen uit deze berekening geen andere conclusie trekken, dan dat bij verhooging van temperatuur de beide chloor-zuurstofevenwichten elkaar zullen naderen, doch dat deze verschuiving tusschen 430° en 480° gering blijft.

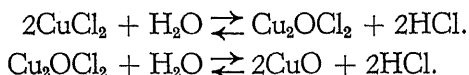
De verandering in den evenwichtsdruck van de punten A en B behoeft daarom nog niet klein te zijn. De evenwichtsspanning van het cuprichloride neemt bij temperatuurverhoging vrij snel toe, veel sneller dan de chloordruk van cuprichloride naast oxychloride onder 1 atmosfeer (verg. de tabellen op blz. 34 en 76). De totaaldruck van A, waarbij de partieele chloorspanning van het

¹⁾ JELLINEK l. c. blz. 78.

laatstgenoemde gasevenwicht gelijk wordt aan de chloorspanning van CuCl_2 naast vloeistof en gas (zie fig. 12 bij a), zal, ook als het gas voor een groot deel uit zuurstof bestaat, wel vrij sterk moeten toenemen. En daar bij hooger temperatuur de punten A en B samenvallen, zal hetzelfde voor het punt B het geval zijn.

4. CuCl_2 IN DE DEACON-REACTIEKAMER.

Wanneer nu een mengsel van zoutzuur en zuurstof over cuprichloride geleid wordt, kan aanvankelijk alleen een reactie optreden tusschen zuurstof en cuprichloride. Maar als dan CuO of oxychloride kan ontstaan, moeten we ook rekening houden met de inwerking van zoutzuur op dit reactieproduct. We moeten dus deze inwerking kennen om te kunnen nagaan, wat er verder zal gebeuren. Nu kunnen we de volgende twee evenwichtsvergelijkingen opschrijven, analoog aan de reacties met chloor en zuurstof:



Deze reacties kunnen niet direct gemeten worden, want het Cu_2OCl_2 en het CuCl_2 zouden gaan dissocieeren, en we zouden in het opgevangen gas zoowel zuurstof en chloor als zoutzuur en water vinden, terwijl de massa, dank zij het ontstane cuprochloride, zou gaan smelten. De ligging van het evenwicht van deze reacties kan wel indirect berekend worden, wanneer het Deaconevenwicht bekend is, met behulp van dit, en van de overeenkomstige chloor-zuurstof reacties. We zullen dus eerst de grootte van de constante van de Deaconreactie moeten vaststellen; dan kunnen we daarna de ligging van de beide constanten $\frac{P_{\text{HCl}}^2}{P_{\text{H}_2\text{O}}}$ berekenen.

Als de ligging van het evenwicht van de zoutzuuroxydatie bekend is, kan voor iedere beginconcentratie aan zuurstof en zoutzuur, en ook voor willekeurige mengsels van alle vier gassen, uitgerekend worden, wat de evenwichtswaarden van de concentraties zijn, en welke vaste phase dan daaronder stabiel is. Dit is dan de phase, die we zullen vinden aan het eind van een reactiebuis, wanneer in de gasmassa het evenwicht is ingesteld. Wat we zullen vinden, als de reactie nog niet volledig is afgelopen,

kan een kwestie van reactiesnelheden worden; en het hangt er ook van af, op welke wijze het gas door de reactiebuis of door de reactiekamer stroomt.

Ik heb in het volgende hoofdstuk de constante van het Deacon-evenwicht berekend; en de vraag, wat er voor koperverbinding is, als het evenwicht bereikt is, en wat, als het nog niet bereikt is, heb ik in het daaropvolgende hoofdstuk trachten te beantwoorden.

HOOFDSTUK V.

HET DEACON-EVENWICHT.

1. LITERATUUR.

De eerste poging om de evenwichtsconstante van de reactie $4\text{HCl} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}_2$ bij verschillende temperaturen te bepalen, is gedaan door VOGEL VON FALCKENSTEIN in 1906 ¹⁾. Wel hadden vroegere onderzoekers, DEACON en zijn medewerkers, en later LUNGE en MARMIER ²⁾, gezocht naar het verband tusschen de zoutzuuromzetting en temperatuur, vochtgehalte, zuurstofgehalte, enz. van het uitgangsgas, evenwel zonder zich daarbij door theoretische beschouwingen te laten leiden. Uit het getallenmateriaal in de dissertatie van MARMIER heeft VOGEL VON FALCKENSTEIN later twee evenwichtsconstanten berekend, n.l. bij 430° en 480°. Zelf heeft hij het evenwicht bepaald bij 450° en 650°, door verschillende gasmengsels van zuurstof en zoutzuur of chloor en waterdamp over een katalysator te laten stroomen, en in het ontwijkende gas het zoutzuur en het chloor te bepalen. Het groote aantal proeven, dat hij bij iedere temperatuur gedaan heeft, resp. 57 en 48, compenseert eenigszins de zeer groote onderlinge afwijkingen, die daarbij voorkomen; bij 450° bedraagt het verschil

tusschen de uiterste waarden voor $\log K = \log \frac{P^2_{\text{Cl}_2} P^2_{\text{H}_2\text{O}}}{P^4_{\text{HCl}} P_{\text{O}_2}}$ zelfs

0,6. De gemiddelden van de series waar uitgegaan werd van zoutzuur en zuurstof, en waar uitgegaan werd van chloor en water, liggen echter slechts 0,07 voor 450° en 0,03 voor 650° uit elkaar, waaruit volgt, dat het evenwicht in beide gevallen wel ongeveer bereikt werd.

Het lijkt mij toe, dat er twee omstandigheden zijn, die hoofd-

¹⁾ Z. physik. Chem. 59 313 (1907).

²⁾ Z. angew. Chem. 1897, 105.

MARMIER, Diss. Zürich 1897.

zakelijk het bepalen van de juiste waarde van de evenwichtsconstante in den weg staan. De eerste is de neiging van de waterdamp, die bij de reactie ontstaan is, om te condenseeren vóór het opvangapparaat, waar het gevormde chloor en het zoutzuur geabsorbeerd worden. In dit water lossen dan de beide andere gassen op, naar mijn ervaring echter slechts in hoofdzaak zoutzuur, en wel tot een hoeveelheid, die wisselt met de temperatuur daar ter plaatse. Wanneer nu aan het begin en aan het eind van de proef de condities volkomen dezelfde zijn, dus als er in beide gevallen precies evenveel water van dezelfde temperatuur gecondenseerd is, zal de getitreerde hoeveelheid zoutzuur juist zijn; in het algemeen zal aan deze voorwaarde natuurlijk niet worden voldaan. Het lijkt mij toe, dat de afwijkingen in bovengenoemde proeven wel voor een groot deel aan dit feit zullen moeten worden toegeschreven, daar VOGEL VON FALCKENSTEIN niet vermeldt, dat hij aan dit verschijnsel eenige aandacht heeft besteed.

Een tweede moeilijkheid treedt op bij het toepassen van koperchloride als katalysator, hetwelk bijna altijd beneden 500° gebruikt wordt. Deze katalysator sublimeert tijdens de proeven uit de reactieruimte naar plaatsen van lager temperatuur. We krijgen dan, wanneer de temperatuur daar niet zóó gedaald is, dat de reactiesnelheid nul wordt, een gassamenstelling behorende bij een lager temperatuur dan die van de reactieruimte, en de fout zal des te grooter zijn, naarmate er meer stof gesublimeerd is. Ook het platinachloride, dat bij 650° als katalysator dienst heeft gedaan, schijnt te sublimeren. Daar echter de reactiebuis van VOGEL VON FALCKENSTEIN in de oven in een capillair eindigde, die tot buiten de oven doorliep, kan de hoeveelheid gesublimeerde stof op een temperatuur niet veel lager dan de oventemperatuur nooit groot geweest zijn. Over een mogelijke ongelijkmatige temperatuurverdeling in de oven, waarbij de katalysator zich weer op de plaatsen van de laagste temperatuur ophoopt, valt in dit geval weinig te zeggen. Het thermokoppel, dat bij deze onderzoeken gebruikt is, was alleen bij het kookpunt van zwavel en het smeltpunt van goud (444° en 1063°) geijkt, wat natuurlijk een vrij groote onzekerheid geeft in de temperatuuraflezing bij omstreeks 650° .

Ook bij 600° heeft VOGEL VON FALCKENSTEIN nog drie be-

palingen gedaan, eveneens met platinachloride als katalysator. In een volgende publicatie ¹⁾ geeft hij dan nog eenige proeven bij 430°, meer speciaal om uit een technisch oogpunt op het voordeel te wijzen van twee of drie reactieovens achter elkaar, met tusschenliggende waterabsorptie. Vergeleken met zijn vroegere waarnemingen bij 450°, bereikt hij hier over het algemeen geen evenwicht.

Ongeveer te zelfder tijd heeft G. N. LEWIS zich met de bepaling van dit evenwicht bezig gehouden ²⁾. Hij werkte volgens een geheel andere methode, de door hem gebruikte gasmengsels liet hij n.l. gedurende korter of langer tijd in een reactieruimte verblijven, welke voor een groot deel met katalysatormassa gevuld was. Na verloop van tijd zoog hij dit gas in een analysevat, en wanneer bij verlenging van den reactietijd deze samenstelling niet veel meer veranderde, nam hij het gemiddelde van een serie van meestal tien analyses als juist aan. Zijn afwijkingen bij gebruik van verschillende uitgangsgasmengsels zijn vrij groot, wanneer we in aanmerking nemen, dat alléén zoutzuur-zuurstofmengsels gebruikt werden. Bij 352° is de afwijking in log K tusschen twee series met verschillend uitgangsgas 0,09, bij 386° 0,04. Bij 419° heeft hij maar één serie gemeten. Ook de afwijkingen onderling in de series zijn soms aanzienlijk, zoo vindt men bijvoorbeeld dat bij 352° twee proeven met gelijk uitgangsgas een verschil opleveren van 0,165 in log K. In drie van de vijf series is bovendien een duidelijken invloed van den reactietijd waarneembaar. Waar hier alles er op wijst, dat het evenwicht over het algemeen niet bereikt was, hoeft het geen verwondering te wekken, dat de hier berekende evenwichtsconstanten aanmerkelijk lager liggen dan die, welke men uit de eerst besproken waarnemingen zou extrapolereen.

Dan heeft NEUMANN ³⁾ nog bij 470° de gassamenstelling bepaald, die men krijgt, door bij gebruik van een dubbelzout NaCl.CuCl_2 als katalysator, verschillende mengsels van zoutzuur en zuurstof te laten reageeren. De drie mengsels, die een overeenstemmende

¹⁾ Z. physik. Chem. **65** 375 (1909).

²⁾ J. Am. Chem. Soc. **28** 1380 (1906).

³⁾ Z. angew. Chem. **28** 233 (1915).

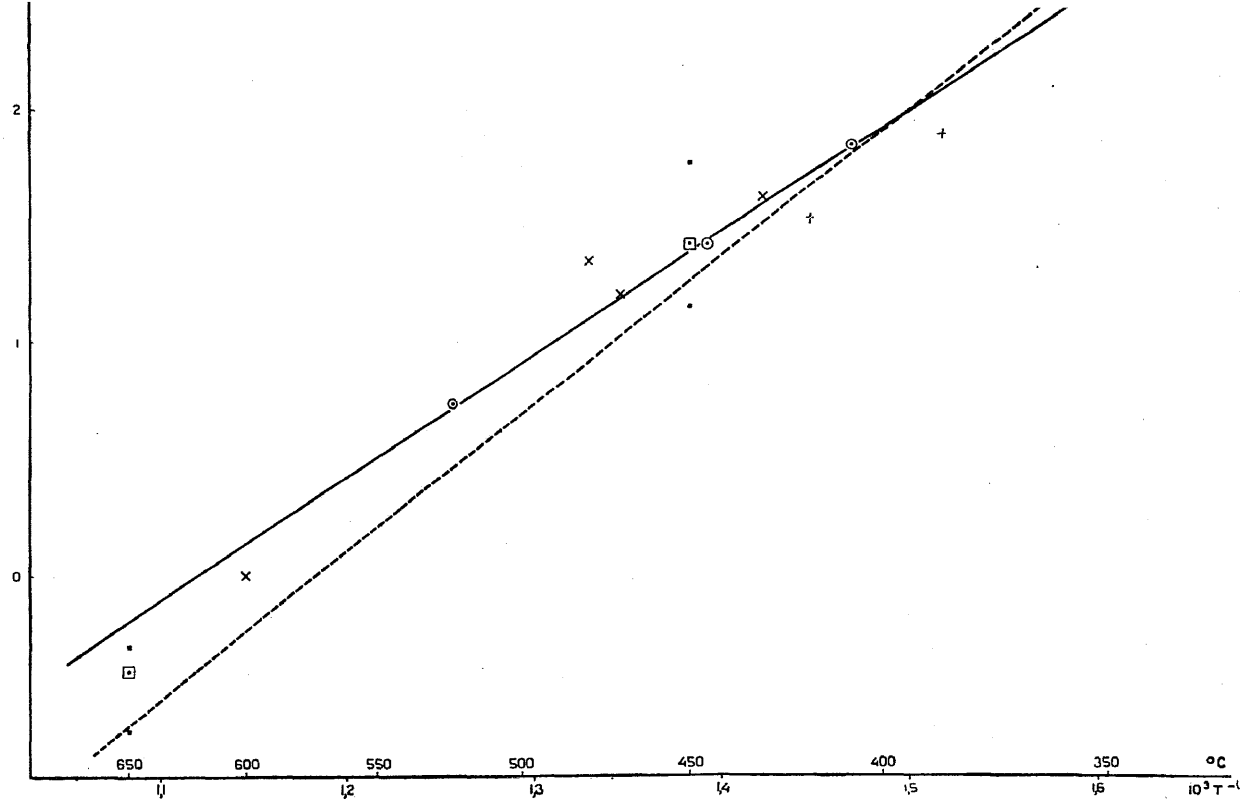


Fig. 13. ■ Bepalingen van VOGEL VON FALCKENSTEIN (■ uiterste waarnemingen).
 × " " VOGEL VON FALCKENSTEIN (600°) NEUMANN en MARMIER.
 + " " LEWIS.
 ○ Eigen bepalingen.
 — berekend uit de waarnemingen.
 --- " door LEWIS.

waarde voor de evenwichtsconstante opleverden, zijn die met het geringste zoutzuurgehalte.

Andere directe bepalingen van het evenwicht van deze reactie zijn mij niet bekend. Wanneer we de waarnemingen van LEWIS buiten beschouwing laten, hebben we dus in het temperatuurtraject tusschen 400° en 480° behalve de oude gegevens van LUNGE en MARMIER bij 430° en 480° alleen de bepaling van VOGEL VON FALCKENSTEIN bij 450° die betrouwbaar lijkt. Wanneer we nu de enkele metingen bij 600° van den laatsten buiten beschouwing laten, kunnen we echter dank zij de waarnemingen bij 650° toch het verloop van de evenwichtsconstante met de temperatuur

berekenen, met behulp van de formule $\log K = \frac{A}{T} + B$. In

fig. 13, waar al de hier genoemde gegevens zijn verzameld, moeten we dan een rechte lijn trekken door deze twee bepalingen. Het blijkt dan, dat MARMIER'S bepaling bij 430° met bovengenoemd werk heel goed in overeenstemming is, evenals de waarde, die we uit NEUMANN'S werk berekenen. Gezien echter het feit, dat en de andere bepalingen van MARMIER, en de waarde van LEWIS, een aanmerkelijke afwijking vertoonen en dat LEWIS op theoretischen grond aan de lijn een andere helling toekent, leek het mij niet overbodig, voornamelijk in het traject tusschen 400° en 480° nog eenige metingen over deze evenwichtsconstante te doen.

2. BESCHRIJVING VAN DE PROEVEN.

Bij de bepaling van dit evenwicht heb ik in principe de wijze van werken van VOGEL VON FALCKENSTEIN gevolgd, waarbij ik getracht heb, de voornaamste foutenbronnen te vermijden. Om te beginnen biedt het verwarmen met behulp van een kookvloeistof, wanneer de kookbuis goed geïsoleerd, en de gastoevoer voor den brander behoorlijk afgeregeld is, dit voordeel, dat de temperatuur over de geheele lengte van den katalysator constant is, terwijl de damp altijd tot dezelfde hoogte de buis verwarmt — bij de door mij gebruikte opstelling tot den bovenrand van het oventje — zoodat steeds op dezelfde hoogte een plotselinge temperatuu-daling optreedt. Wanneer nu met een niet te kleine snelheid van den gasstroom gewerkt wordt, krijgt men een gering sublimaat

van den katalysator alleen boven dezen dampring in het koude gedeelte, zoodat het gevaar voor een evenwichtsinstelling bij lager temperatuur klein is.

Verder heb ik getracht de moeilijkheid van onregelmatige zoutzuurabsorptie in het gecondenseerde water te vermijden, door: 1e. de kookbuis tot boven toe met asbest te omwikkelen, waardoor condensatie in de reactiebuis verhinderd werd, 2e. door uit het verdere deel van het toestel het water door uitspoelen door een aangesmolten zijbuis te verwijderen. De inrichting der proeven was overigens in hoofdzaak gelijk aan die, welke in hoofdstuk III bij de reactie tusschen koperchloride en zuurstof beschreven is (fig. 6). Met dit verschil echter, dat de lucht uit de bombe, na het passeeren door de capillair BC, door twee waschflesschen met geconcentreerd zoutzuur werd geleid, welke zich, om een constant zoutzuurgehalte in het gas te verkrijgen, in een thermostaat bevonden, die van een thermoreguleur en een roerder voorzien was. De hoeveelheid zoutzuur, die per proef aan de waschflesschen onttrokken werd, was klein ten opzichte van de in totaal daarin aanwezige hoeveelheid. Vervolgens passeerde het gas twee waschflesschen met sterk zwavelzuur.

Dit drogen van het zoutzuur was noodig, omdat later in de uittredende gassen het watergehalte niet bepaald werd; wanneer het uitgangsgas droog is, wordt de waterdampspanning in het uittredende gasmengsel gelijk aan de chloorspanning.

Verder was aan de reactiebuis, die weer over een lengte van ± 6 cm met koperchloride op scherven hardglas gevuld was, bij K een vultrechter met kraan aangesmolten; na afloop van iedere proef kon hierdoor het gedeelte voorbij K met water uitgespoeld worden. Het bolbuisje G werd gevuld met 20 % KJ-oplossing, waarin zoowel het gevormde chloor als het overgebleven zoutzuur werd vastgehouden. In een tweede bolbuisje, achter het eerste aangebracht, heb ik nooit een spoor jodium of zoutzuur kunnen vinden, reden waarom ik het tenslotte maar achterwege gelaten heb.

Voor de titratie van zoutzuur naast jodium voegden BODENSTEIN en LIND ¹⁾, en op hun voorbeeld ook LEWIS en VOGEL VON FALCKEN-

¹⁾ Z. physik. Chem. 22 5 (1897).

STEIN, na het juist ontkleuren van de oplossing met thio, phenol-phtaleïne toe en titreerden dan met loog verder. Ik heb later gevonden, dat ook methylood in deze oplossing zeer goed bruikbaar is ¹⁾, en ik heb dan ook vanaf proef X, steeds die indicator gebruikt. Daar een stijfse oplossing, die niet geheel versch is, al gauw iets zuur gaat reageeren, heb ik de jodiumtitratie zonder indicator uitgevoerd, wat in deze betrekkelijk kleine vloeistofvolumina ook zeer scherp kan gebeuren.

De temperatuur van de reactiebuis werd met hetzelfde thermokoppel en op dezelfde wijze, als in hoofdstuk III beschreven is, (blz. 37), gemeten. Vóór en na afloop van de proeven werd het koppel nog eens geijkt.

Ook de druk tijdens de reactie, en temperatuur en druk van het opgevangen mengsel van zuurstof en stikstof, werden op dezelfde wijze als vroeger bepaald.

De eerste metingen heb ik verricht bij een temperatuur van ongeveer 446°, met zwavel in de kookbuis, terwijl de thermostaat met de zoutzuurwaschflesschen was afgeregeld op 25°. Wanneer de gasstroom een poos (bij een nieuwe buisvulling vele uren) was doorgestaan, verdreef ik het water, dat boven den bovenrand van de kookbuis, in de reactiebuis gecondenseerd was, door voorzichtig verwarmen tot voorbij K, spoelde dan snel de zijbuis met water uit, door de kraan van den vultrechter te openen, en verbond dan het bolbuisje aan de reactiebuis. Tegen het eind van de proef werd weer het gecondenseerde water verdreven, en wanneer de kolf tot de streep toe gevuld was, werd de verbinding verbroken en gelijktijdig de kraan van den vultrechter geopend. Een enkele maal werd deze vloeistof afzonderlijk in wat verdunde KJ-oplossing opgevangen, het bleek dan, dat slechts weinig chloor, en bijna al het zoutzuur, in het gecondenseerde water was opgelost; meestal heb ik deze oplossing direct in het bolbuisje laten loopen.

De eerste proef heb ik gedaan met een druk op den zwavelzuurmanometer van ruim 18 cm, de maatkolf van 100 cm³ was dan in 1 uur 20 min. gevuld. Uit de getitreeerde hoeveelheid chloor en zoutzuur volgde een evenwichtsconstante van ongeveer 6,6,

¹⁾ Vgl. VAN NIEUWENBURG, Chem. Weekblad 31 141 (1930).

terwijl uit de waarnemingen, die in de buurt van deze temperatuur gedaan zijn, een K van ongeveer 22 volgt. Dit zou er dus op kunnen wijzen, dat de gebruikte snelheid van den gasstroom te groot was, waardoor de tijd van aanraking met den katalysator voor ieder gasdeeltje te kort was, zoodat het evenwicht niet bereikt werd. Een aantal bepalingen met geringer snelheid, tot 2 cm zwavelzuurdruk toe, gaven echter nog lagere, zeer onregelmatige resultaten. Het bleek toen, dat er tijdens de proeven water condenseerde in de buis vóór den katalysator. Blijkbaar traden bij de geringe stroomsnelheid, in het linkerbeen van de buis wervelingen op, die het gas, dat al met den katalysator in aanraking was geweest, weer terugvoerden in het koudere gedeelte, zoodat tot boven in de buis toe water condenseerde. Ik heb toen dit deel van de reactiebuis vervangen door een dikwandige hardglazen capillair, die eenige centimeters boven den katalysator aangesmolten werd; de kans op diffusie van de gassen van het warme deel van de buis naar het koude is nu door de groote stroomsnelheid in de capillair veel verminderd. Tevens bleek toen de noodzakelijkheid om de kookbuis tot boven toe met asbest te voorzien, want in het rechterbeen was ook onder den bovenrand van de kookbuis, vanwaar het niet gemakkelijk door verwarmen verdreven kon worden, water gecondenseerd. Later heb ik daar nooit meer eenige condensatie waargenomen.

Een groot aantal bepalingen, dat hierna volgde, waarbij het gas weer meestal in een maatkolf van 100 cm³ werd opgevangen, gaf wel veel hogere, maar toch nog vrij uiteenlopende resultaten, die bovendien bij gelijke stroomsnelheid geen constante, doch een langzamerhand dalende waarde voor K opleverden. Vernieuwing van den inhoud der zwavelzuurwaschflesschen bracht daarin verbetering. Nu werden weer vele waarnemingen gedaan bij varieerende stroomsnelheid; wanneer de druk op den manometer kleiner werd dan 28 à 30 cm zwavelzuur, begon de waarde voor K af te nemen. Deze proeven werden alle op twee na genomen met een maatkolf van 100 cm³. Later is het mij gebleken, dat de proeven, waarbij 250 cm³ gas werd opgevangen, onderling veel minder van elkaar afweken, dan die, waarbij 100 cm³ gas werd opgevangen. Blijkbaar brengt het aan- en afzetten van de proef nog wel onnauwkeurigheden mee. De twee bepalingen, die ik

hier met 250 cm³ opgevangen gas heb verricht, zijn in tabel XX onder no. I en II opgegeven. Bij II, waar aan beide einden van capillair BC een drukverschil heerschte van 27 cm zwavelzuur, is de stroomsnelheid blijkbaar al te gering; ik heb deze bepaling dan ook bij de verdere berekeningen buiten beschouwing gelaten.

Vervolgens heb ik, om het werkzaam oppervlak van den katalysator te vergrooten, de vulling van de reactiebuis vervangen door een andere. Een stuk van de zachte poreuze steen, die eenige jaren geleden bij de Rhenania-Werke als drager voor het Deaconproces in gebruik was, heb ik fijn gemaakt en gezeefd, en daarna de stukjes met een diameter van ongeveer 1 mm gedrenkt met een verzadigde CuCl₂-oplossing en gedroogd. Na eenige bepalingen, waarbij één van 250 cm³ (III), sprong de reactiebuis. Bij het gebruik van de nieuwe buis, die iets korter was dan de vorige, waardoor het absorptie-apparaatje dichter bij den brander kwam, bleek het, dat de KJ-oplossing warm werd; daarom heb ik sindsdien het bolbuisje altijd in een bak met ijs gezet. Dan was weer in een tweede absorptiebuisje geen spoor zoutzuur of jodium aan te toonen, zelfs niet, wanneer nu inplaats van 250 cm³ soms 500 cm³ gas werd opgevangen. Van het opvangen van 100 cm³ gas heb ik verder afgezien; bij 250 cm³ en 500 cm³ krijgt men overeenstemmende en ongeveer gelijk nauwkeurige resultaten. Achter elkaar werden nu de bepalingen IV, V, VI en VII verricht, waarna voorloopig de proeven bij deze temperatuur werden gestaakt.

Hierna heb ik eenige metingen gedaan met benzidine als kookvloeistof, met dezelfde reactiebuis en geheel dezelfde opstelling. De resultaten liepen vrij ver uiteen, wanneer de zwavelzuurmanometer op 40 cm drukverschil gehouden werd. Eén proef (VIII) welke bij 31,5 cm zwavelzuur werd uitgevoerd, gaf een veel grootere omzetting en een $1\frac{1}{2} \times$ zoo groote evenwichtsconstante; blijkbaar was bij deze lage temperatuur de gassnelheid te groot geweest.

Tenslotte heb ik nog enkele bepalingen gedaan bij ruim 500°, waarbij P₂S₅ als kookvloeistof dienst deed. De ter beschikking staande praeparaten bleken echter niet heel zuiver, de kooktemperatuur varieerde bij de eerste proef dertig, bij de tweede proef twintig graden. Tijdens de derde proef (IX), met een extra groote P₂S₅-vulling, bedroeg het grootste verschil tusschen de

TABEL XX.

No.	H ₂ SO ₄ - man. cm	Temp. °C.	P mm Hg	cm ³ thio 0,0941 n (d)	cm ³ Cl ₂ -gas 0°; 1 atm. (d')	cm ³ KOH 0,0772 n (f)	cm ³ HClgas 0°; 1 atm. (f')	cm ³ O ₂ +N ₂ 0°; 1 atm. (g)	cm ³ totaal 0°; 1 atm.	cm ³ O ₂ × $\frac{1}{0,2094}$	log k _p
I	31,3	445	759	17,17	18,11	7,44	12,87	226,2	275,3	192,0	0,3572
II	27,7	446	754	17,90	18,88	8,49	14,69	224,7	277,1	189,0	0,3210
III	41,2	446	774	19,27	20,32	8,57	14,83	223,7	279,2	185,3	0,3491
IV	41,0	445 ^s	752	20,04	21,13	9,10	15,74	224,3	282,3	184,4	0,3450
V	39,0	447	771	44,10	46,50	19,77	34,21	461,5	588,7	373,7	0,3509
VI	39,6	447	773	40,22	42,41	17,83	30,85	460,4	576,1	380,3	0,3511
VII	40,8	447	773	35,41	37,35	15,60	26,99	390,8	492,5	320,3	0,3556
VIII	31,5	406	766	24,38	25,71	7,84	13,56	450,3	515,3	401,8	0,4736
IX	41,0	504	774	21,08	22,23	12,04	20,83	452,2	517,5	410,2	0,2211
X	39,3	515 ^s	782	0,0930 n	33,79	0,0568 n	37,30	233,4	338,3	169,6	0,1989
XI	39,9	515 ^s	783	32,42	67,87	29,29	75,77	464,4	675,9	336,3	0,1946
XII	42,1	520 ^s	766	65,12	28,97	59,51	31,60	235,8	325,3	181,1	0,1948
XIII	41,1	523	766	26,08	27,18	23,55	29,98	226,9	311,2	175,6	0,1885
XIV	41,0	523	767	24,87	25,92	22,70	28,90	225,8	306,5	176,9	0,1813
XV	40,6	408	757	13,84	14,42	6,30	8,02	227,1	264,0	199,9	0,4553
XVI	41,7	409	765	27,73	28,91	12,49	15,90	470,0	543,7	415,4	0,4578
XVII	41,8	408	766	13,14	13,70	5,98	7,61	230,0	265,0	204,1	0,4523
XVIII	40,4	408	766	13,26	13,82	5,95	7,58	227,0	262,2	200,9	0,4591
XIX	41,3	408	772	18,29	19,06	8,04	10,24	459,7	508,1	423,7	0,4578
XX	40,4	407	773	6,16	6,42	2,68	3,41	234,3	250,5	222,2	0,4556
XXI	40,6	446 ^s	770	21,65	22,57	12,20	15,53	460,5	521,2	417,9	0,3546
XXII	41,0	446 ^s	771	12,26	12,77	7,07	9,00	228,8	263,3	204,7	0,3478

waargenomen temperaturen nog 8° ; hier heb ik het gemiddelde van alle waargenomen temperaturen opgegeven. Na deze proef heb ik het toestel afgebroken; in tegenstelling met wat ik na de vorige proeven had geconstateerd, waar hoogstens een zeer gering sublimaat vrij hoog in de buis optrad, hadden zich hier kristalnaalden van cuprichloride dicht boven den dampkring van het P_2S_5 afgezet. Verder was de katalysator tot een zwarte massa samengesmolten.

Eenige maanden later heb ik met behulp van dezelfde drukregeling voor het gas een dergelijk toestel weer in elkaar gezet, weer met een vulling van koperchloride op dezelfde drager van de Rhenania-Werke. Een nieuw P_2S_5 -praeparaat gaf een meer constante temperatuur; het gaat op den duur echter toch gedeeltelijk in P_2O_5 over, vandaar de zeer verschillende kooktemperaturen. De eerste proeven gaven een zéér groote chloorontwikkeling te zien, blijkbaar uit den katalysator afkomstig. Bepaling X en XI hadden een meer normaal verloop. Een barst in deze reactiebuis maakte hierna weer vernieuwing noodzakelijk. Het op het slijpstuk van deze nieuwe buis passende bolbuisje had een kleiner volume dan het vorige; het bleek nu, dat hier, toen éénmaal 500 cm^3 gas opgevangen werd, het zoutzuurgehalte te klein werd gevonden. De drie andere bepalingen zijn onder XII, XIII en XIV opgegeven. Ook nu weer bevond zich een afzetting van kristalnaalden van cuprichloride even boven de hoogte van de dampkring van het P_2S_5 in de kookbuis. Daartusschen was tegen de wand van de buis een geringe aanslag van een gestolde vloeistof zichtbaar, waarschijnlijk een cuprichloride-cuprochloride smelt.

Van deze hooge temperatuur had ik nu zes bepalingen, evenals bij 446° . Om nu bij 408° het evenwicht gemakkelijker te kunnen bereiken, heb ik een buis over een lengte van ongeveer 10 cm met katalysatormassa gevuld en de thermostaat met de zoutzuurflesschen op ongeveer 16° gehouden. Uit de waarnemingen van Lewis¹⁾ volgt n.l., dat bij grooter overmaat zuurstof de reactie veel sneller verloopt. Dit had dan ook het gewenschte resultaat: de bepalingen XV tot en met XVIII vertoonen onderling goede overeenstemming en kloppen tevens met de met kleiner stroom-

¹⁾ l. c. blz. 1387.

snelheid en grooter zoutzuurgehalte uitgevoerde bepaling VIII. Nu zijn wel al deze goed overeenstemmende bepalingen gedaan met telkens wisselende buisvullingen, maar toch is daarmee nog niet bewezen, dat het evenwicht ook werkelijk bereikt wordt. Om dat aan te toonen heb ik nu nog eenige proeven gedaan met dezelfde buisvulling, echter met een nog veel geringere zoutzuurspanning van het gas, waarbij het evenwicht dus nog sneller bereikt wordt. Bepaling XIX en XX bij de kooktemperatuur van benzidine stemmen zeer goed met de andere overeen, van een grootere omzetting is geen sprake. De thermostaat was bij deze proeven met ijs gevuld.

Vervolgens heb ik met dezelfde buis nog twee verdere controlebepalingen bij 446° verricht, (XXI en XXII), die ook met de eenige maanden vroeger verrichte in overeenstemming waren. Bij de bepalingen van 500° heb ik deze controle op het bereiken van het evenwicht maar achterwege gelaten.

3. BEREKENING VAN DE PROEVEN.

Wanneer bij een proef d cm³ thio van een normaliteit n_d noodig zijn geweest om het afgescheiden J_2 in het opvangapparaatje te neutraliseeren, wordt het aantal (d') cm³ Cl_2 -gas, dat uit de buis is gekomen, gevonden uit: $d' = d \times n_d \times 11,207$ cm³ (0°; 1 atm). De chloorspanning in de reactiebuis aan het eind van den kataly-

sator was dus, uitgedrukt in atm: $\frac{11,207 d n_d}{\text{cm}^3 \text{ totaal}} \times \frac{P}{760}$, als P de druk

in de reactiebuis in mm kwik voorstelt. Voor de spanning van het zoutzuur in de buis, als f cm³ KOH (titer n_f) verbruikt zijn,

vinden we evenzoo: $\frac{22,414 f n_f}{\text{cm}^3 \text{ totaal}} \times \frac{P}{760} = \frac{f'}{\text{cm}^3 \text{ totaal}} \times \frac{P}{760}$, waarin

f' dus het aantal cm³ zoutzuurgas voorstelt, herleid op 0° en 1 atmosfeer. „cm³ totaal” stelt hier dan voor het totaalvolume van het gasmengsel, dat uit de buis gekomen is, ook weer herleid op normaaldruk en -temperatuur; dit is dus gelijk aan de som van het gereduceerde volume van het gas in de maatkolf ($O_2 + N_2$), het volume van het HCl-gas, van het Cl_2 -gas en tenslotte van de waterdamp. Stellen we het eerstgenoemde volume voor door g ,

dan wordt dus, daar het volume van de waterdamp gelijk aan het Cl_2 -volume is:

$$\text{cm}^3 \text{ totaal} = g + 2d' + f'.$$

Om nu nog het volume van de in de maatkolf opgevangen zuurstof afzonderlijk te weten te komen, moeten we de verandering van het gasmengsel tijdens de reactie nagaan.

Vóór de reactie was de verhouding $\text{O}_2 : (\text{O}_2 + \text{N}_2) = 0,2094 : 1$. Als de reactie $\text{O}_2 + 4\text{HCl} \rightarrow 2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ optreedt, verdwijnt $\frac{1}{2}$ mol. zuurstof op ieder gevormd mol. chloor. Hebben we dus $g \text{ cm}^3 \text{ O}_2 + \text{N}_2$ opgevangen, dan bedroeg het volume zuurstof + + stikstof vóór de reactie $g + \frac{1}{2}d' \text{ cm}^3$, en dus dat van de zuurstof alléén $0,2094 (g + \frac{1}{2}d') \text{ cm}^3$. En aangezien hiervan een hoeveelheid $\frac{1}{2}d'$ gereageerd heeft met zoutzuur onder chloor- en watervorming, is het eindvolume van de zuurstof: $0,2094 (g + \frac{1}{2}d') - \frac{1}{2}d' =$

$$= 0,2094 \left(g - \frac{0,7906}{0,4188} d' \right) \text{ cm}^3.$$

Wanneer we nu voor k_p schrijven:

$$k_p = \frac{P_{\text{Cl}_2}^{\frac{1}{2}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^{\frac{1}{2}}}{P_{\text{HCl}} \cdot P_{\text{O}_2}^{\frac{1}{4}}} = \sqrt[4]{K_p}$$

dan wordt dit voor ons geval, wanneer de partiaaldrukken in atmosferen zijn opgegeven:

$$\begin{aligned} k_p &= \frac{\text{cm}^3 \text{ Cl}_2\text{-gas}}{\text{cm}^3 \text{ HCl-gas}} \times \sqrt[4]{\frac{\text{cm}^3 \text{ totaal}}{\text{cm}^3 \text{ O}_2\text{-gas}}} \times \frac{760}{P} = \\ &= \frac{d}{f} \times \frac{n_d}{2n_f \sqrt[4]{0,2094}} \times \sqrt[4]{\frac{g + 2d' + f'}{g - \frac{0,7906}{0,4188} d'}} \times \sqrt[4]{\frac{760}{P}} \end{aligned}$$

$$\text{En } \log k_p = \log d - \log f + \log \frac{n_d}{2n_f \sqrt[4]{0,2094}} +$$

$$+ \frac{1}{4} \left\{ \log(g + 2d' + f') - \log \left(g - \frac{0,7906}{0,4188} d' \right) - (\log P - \log 760) \right\}.$$

Als voorbeeld zal ik de geheele beschrijving van proef I geven. De proef duurde van 12 u. 7 min. tot 1 u. 53 min.; de mano-

meteraflezingen bedroegen 31,0, 31,4, en 31,5 cm, gemiddeld 31,3 cm. De aflezingen op den millivoltmeter en de daarbij behorende temperaturen van de koude laschplaats waren respectievelijk 428° en 19° , 428° en 19° en 428° en 19° . Dit levert voor de temperatuur in de kookbuis 445° , 445° , en 445° , gemiddeld 445° . Opgevangen werd 250 cm^3 gas van 18° , terwijl de streep van de maatkolf zich 7 cm boven het wateroppervlak bevond. De uitvoeropening van het gas bevond zich 2 cm boven dit oppervlak, verder moest het gas den druk van een 8 cm hoge zuil van KJ-oplossing overwinnen. De barometerstand bedroeg 753,7 mm, herleid op 0° C . Het s.g. van de KJ-oplossing was 1,17. Hieruit berekenen we voor den druk in de reactiebuis 759 mm, en voor den druk en het normaalvolume van de zuurstof plus de stikstof 733 mm en $226,2 \text{ cm}^3$ (0° , 1 atm.).

De vloeistof uit het absorptievaatje verbruikte $17,17 \text{ cm}^3$ thio $0,0941 \text{ n}$, en $7,44 \text{ cm}^3$ KOH $0,0772 \text{ n}$. Voor de derde term van $\log k_p$ vinden we dus $0,9547 - 1$; bij bepaling X en de daarop volgende, waar de titers resp. $0,0930$ en $0,0568$ waren, wordt dit $0,0829$.

Voor d' en f' berekenen we resp. $18,11$ en $12,87 \text{ cm}^3$, voor het totaalvolume $275,3 \text{ cm}^3$ en voor $\frac{1}{0,2094} \times$ het zuurstofvolume $192,0 \text{ cm}^3$.

Hierna vinden we voor $\log k_p$
 $\log k_p = 0,3632 + 0,9547 - 1 + \frac{1}{4}\{0,4398 - 0,2833 + 0,0006\} =$
 $= 0,3179 + \frac{0,1571}{4} = 0,3572.$

In tabel XX zijn alle waarnemingen met de daaruit berekende gasvolumina en de $\log k_p$ vereenigd. (Zie blz. 97).

4. HET RESULTAAT VAN DE METINGEN.

We kunnen nu voor deze waarden voor $\log k_p$ de betrekking geven: $\log k_p = \frac{A}{T} + B$, waarbij A en B zóó bepaald moeten worden, als met de waarnemingen het beste in overeenstemming is. Willen we dat met behulp van de methode van de kleinste vierkanten doen, dan moet weer eerst vastgesteld worden, in

welke van de beide waargenomen grootheden, k_p of T , de oorzaak van de afwijkingen van de lijn gezocht moet worden. Waar nu voor de temperatuur tijdens de proef steeds het gemiddelde van een aantal onderling weinig verschillende aflezingen is genomen, terwijl in de evenwichtsconstante de fouten zich ophoopen van de aflezingen voor de titraties, van het opgevangen gasvolume, en van het aansluiten en afzetten van het absorptievatje, ligt het voor de hand, om de temperatuuraflezing als juist aan te nemen. Een tweede punt is, of het geoorloofd is, de kans op een fout van een bepaalde grootte in $\log k_p$ voor alle bepalingen even groot te stellen. Nu hebben we bij een titratie over het algemeen noch met een procentische, noch met een absolute fout te maken, de fout neemt toe bij gebruik van een grooter aantal cm^3 titervloeistof, maar niet in gelijke mate als dit aantal. De onderlinge afwijkingen,

TABEL XXI.

No.	$\log k$	Temp.	F.	p	a	b	s	$\log k_{\text{ber.}}$	x
VIII	0,4736	406	0,4617	+ 0,0119	1,4728	—1	—0,4609	0,4619	+ 0,0117
XX	0,4556	407	0,4589	—0,0033	1,4706	—1	—0,4739	0,4590	—0,0034
XVII	0,4523	408	0,4560	—0,0037	1,4684	—1	—0,4721	0,4562	—0,0039
XVIII	0,4591	408	0,4560	+ 0,0031	1,4684	—1	—0,4653	0,4562	+ 0,0029
XIX	0,4578	408	0,4560	+ 0,0018	1,4684	—1	—0,4666	0,4562	+ 0,0016
XV	0,4553	408	0,4560	—0,0007	1,4684	—1	—0,4691	0,4562	—0,0009
XVI	0,4578	409	0,4532	+ 0,0046	1,4663	—1	—0,4617	0,4534	+ 0,0044
I	0,3572	445	0,3571	+ 0,0001	1,3928	—1	—0,3927	0,3572	+ 0,0000
IV	0,3450	445 ^s	0,3559	—0,0109	1,3918	—1	—0,4027	0,3559	—0,0109
III	0,3491	446	0,3546	—0,0055	1,3908	—1	—0,3963	0,3547	—0,0056
XXI	0,3546	446 ^s	0,3533	+ 0,0013	1,3899	—1	—0,3886	0,3535	+ 0,0011
XXII	0,3478	446 ^s	0,3533	—0,0055	1,3899	—1	—0,3954	0,3535	—0,0057
V	0,3509	447	0,3521	—0,0012	1,3889	—1	—0,3901	0,3522	—0,0013
VI	0,3511	447	0,3521	—0,0010	1,3889	—1	—0,3899	0,3522	—0,0011
VII	0,3556	447	0,3521	+ 0,0035	1,3889	—1	—0,3854	0,3522	+ 0,0034
IX	0,2211	504	0,2189	+ 0,0022	1,2870	—1	—0,2848	0,2189	+ 0,0022
X	0,1989	515 ^s	0,1944	+ 0,0045	1,2682	—1	—0,2637	0,1943	+ 0,0046
XI	0,1946	515 ^s	0,1944	+ 0,0002	1,2682	—1	—0,2680	0,1943	+ 0,0003
XII	0,1948	520 ^s	0,1839	+ 0,0109	1,2602	—1	—0,2493	0,1839	+ 0,0109
XIII	0,1885	523	0,1788	+ 0,0097	1,2563	—1	—0,2466	0,1787	+ 0,0098
XIV	0,1813	523	0,1788	+ 0,0025	1,2563	—1	—0,2538	0,1787	+ 0,0026

die hier voorkomen bij bepalingen van ongeveer dezelfde temperatuur, zijn echter veel te groot, dan dat ze door titratiefouten verklaard zouden kunnen worden; we hebben hier dus wel degelijk te maken met het feit, dat een hoeveelheid chloor of zoutzuur aan de analyse ontsnapt, en deze afwijking zullen we gerust evenredig met de totale hoeveelheid kunnen stellen. Het resultaat is dus, dat we inderdaad de kans op relatieve fouten in k_p , dus op absolute fouten in $\log k_p$, gelijk kunnen nemen.

Een derde punt is, of we bij de drie verschillende temperaturen, waarbij waarnemingen gedaan zijn, met dezelfde bronnen van fouten te maken hadden. Dit nu is niet het geval; bij de temperaturen boven 500° , waar de katalysator sterk sublimeerde, moeten we wel degelijk rekening houden met de mogelijkheid, dat het evenwichtsmengsel in aanraking met den gesublimeerden katalysator bij lager temperatuur nog iets kon omzetten, en daardoor een te hoog chloorgehalte en een te hoge k_p kon leveren. Uit de waarnemingen blijkt ook, dat dit inderdaad het geval geweest kan zijn, de punten bij hooger temperatuur liggen iets, hoewel niet veel, boven de waarde, die men zou vinden als alleen de waarnemingen beneden 500° in aanmerking werden genomen. Toch heb ik deze zes bepalingen niet geheel bij de berekening achterwege willen laten, ik heb ze echter een gewicht $\frac{1}{4}$ toegekend.

We moeten nu dus een waarde zoeken voor de constanten, welke de rechtlijnige afhankelijkheid tusschen $\log k_p$ en $\frac{1}{T}$ bepalen.

Over het algemeen loopt ook bij een eenvoudige vergelijking de berekening het eenvoudigst, wanneer we in de vergelijking vast een benaderde waarde voor de onbekenden invullen, en de correcties op deze waarden als nieuwe onbekenden met behulp van de kleinste kwadraten berekenen.

Uit de grafische voorstelling van de waarnemingen zien we, dat de lijn $\log k = 1,3069 \times \frac{10^3}{T} - 1,4631$ de bepalingen zeer behoorlijk weergeeft. Noemen we $1,3069 \cdot 10^3 \cdot T^{-1} - 1,4631 = F$, dan krijgen de vergelijkingen den vorm:

$$\log k = 1,3069 \cdot 10^3 T^{-1} + A \times 10^3 T^{-1} - 1,4631 - B$$

of wel $p = aA + bB$, waarin $p = \log k - F$; $a = 10^3 T^{-1}$; $b = -1$.

In tabel XXI vindt men voor alle 21 waarnemingen de waarden van p, a en b opgegeven, en tevens de controleterm $s = p - a - b$. In tabel XXII zijn dan de hieruit berekende sommen aangegeven. Werkende volgens het schema op blz. 60 vindt men vervolgens voor de onbekende $A = +0,0013$, $B = +0,0017$, en voor de gewichtsgetallen $Q_{1.1} = 17,0$, $Q_{1.2} = 24,0$ en $Q_{2.2} = 34,0$.

TABEL XXII.

[gaa] = +32,97316.	[gbb] = +16,5.
[gab] = -23,30425.	[gbp] = - 0,0020.
[gap] = + 0,002904.	[gbs] = + 6,80225.
[gas] = - 9,66600.	[gpp] = + 0,0004575.

De vergelijking voor de meest waarschijnlijke lijn wordt nu dus:

$$\log k = 1,3082 \cdot 10^3 \cdot T^{-1} - 1,4648.$$

De waarden, die we hieruit voor $\log k$ bij iedere temperatuur berekenen, en de afwijking x tusschen de waargenomen en de berekende grootheid, zijn in de negende en tiende kolom van tabel XXI ingevuld. [gxx] wordt nu 0,0004548, en de middelbare

$$\text{fout per waarneming: } m_p = \sqrt{\frac{0,0004548}{19}} = 0,00489.$$

We vinden dan voor de middelbare fouten in de onbekenden:

$$M_A = \sqrt{17} \times 0,00489 = 0,0202;$$

$$M_B = \sqrt{34} \times 0,00489 = 0,0285.$$

Tenslotte moeten we de vergelijking dus schrijven in den vorm

$$\log k = 1,31 \times \frac{10^3}{T} - 1,46,$$

waarbij de kans, dat de juiste waarde voor de energie- en entropie-term meer dan enkele eenheden van de laatste decimaal van de hier genoemde waarde afwijkt, zeer gering geacht moet worden.

Noemen we weer $K = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^2 P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{HCl}}^4 P_{\text{O}_2}}$, dan wordt

$$\log K = 5,23 \times 10^3 T^{-1} - 5,86.$$

De middelbare fout voor de bepaling van de logarithme van deze evenwichtsconstante, en de maximale afwijking tusschen gemeten en berekende waarden bedragen hier resp. 0,0195 en 0,0468.

5. VERGELIJKING MET DE FORMULE VAN LEWIS EN RANDALL.

Door deze beide schrijvers wordt in „Thermodynamics” 1923, blz. 504 de volgende formule gegeven voor de evenwichtsconstante van het Deacon-proces:

$$\frac{1}{4} RT \ln K_p = 6835 - 0,02T \ln T - 0,00085 T^2 + 0,000000185T^3 - 7,27 T,$$

wat in het door hen beschouwde temperatuurinterval identiek is met

$$\begin{aligned} \frac{1}{4} RT \ln K_p &= 7180 - 8,49 T \\ \text{of } \log K_p &= 6,28 \frac{10^3}{T} - 7,43, \end{aligned}$$

daar tusschen de temperaturen van 352° en 650° de drie middelste termen van de eerstgenoemde formule tesamen vervangen kunnen worden door twee termen van den vorm $a + bT$.

De formule is afgeleid uit metingen van verschillende groot-heden bij kamertemperatuur, bijv. de activiteitscoëfficiënt van een HCl-oplossing, en de op verschillende wijzen bepaalde vrije energie van water bij deze temperatuur, uit de thermochemisch bepaalde reactiewarmten van de zoutzuur- en waterdissociatie, en uit de soortelijke warmten van de reageerende stoffen. Nu heeft LÖWENSTEIN¹⁾ den dissociatiegraad van HCl bij $T_{\text{abs}} = 1810^\circ$ bepaald; de door hem gevonden waarde komt evenwel niet overeen met wat men uit de door LEWIS gebruikte gegevens zou berekenen. Nemen we LEWIS' gegevens voor de waterdissociatie als juist aan, en de evenwichtsconstante voor de zoutzuurdissociatie van LÖWENSTEIN, dan vinden we voor $\log k_p = \frac{1}{4} \log K_p$ bij 1810° K. een waarde van -0,79.

Uit LEWIS' formule met vijf termen zou volgen $\log k_p = -1,00$, extrapoleert men met de eenvoudiger formule met twee constanten naar deze temperatuur, dan vinden we -0,97. Uit mijn formule met twee constanten volgt -0,74; breng ik in mijn lijn dezelfde correcties aan voor het niet onafhankelijk zijn van de

¹⁾ Z. physik. Chem. 54 715 (1906).

reactieenergie en -entropie van de temperatuur, wat over dit temperatuurtraject van 1100° wel noodig blijkt, dan komt met mijn formule een $\log k_p$ van $-0,77$ overeen, in zeer goede overeenstemming met de bepaling van LÖWENSTEIN.

Voor de vrije energie van de reactie bij kamertemperatuur berekent LEWIS een waarde van -4560 cal, terwijl uit mijn lijn een waarde van -3990 cal gevonden wordt. Deze overeenstemming laat wel wat te wenschen over, maar gezien het groote aantal gegevens, dat in de uitkomst van LEWIS is verwerkt, lijkt mij zijn opgave niet buitengewoon betrouwbaar.

TABEL XXIII.

Waarnemers	Temp. °C	$\log K$	$\log K_{\text{ber.}}$
LEWIS	352	2,49	2,51
„	386	1,90	2,08
SCH.	408	1,83	1,83
LEWIS	419	1,52	1,70
MARMIER	430	1,61	1,58
SCH.	446	1,41	1,41
VOGEL VON F.	450	1,41	1,37
NEUMANN	470	1,20	1,18
MARMIER	480	1,34	1,09
SCH.	523	0,74	0,72
VOGEL VON F.	600	0,00	0,13
„	650	$-0,40$	$-0,20$

In tabel XXIII en fig. 13 blz. 91, zijn van alle waarnemers de gemiddelden van de door hen gevonden evenwichtsconstanten bij de verschillende temperaturen opgegeven. Het blijkt, dat het verloop van de lijn, zooals die uit mijn waarnemingen volgt, veel beter in overeenstemming is met alle andere waarnemingen, dan de door LEWIS berekende lijn. De voor de verschillende temperaturen onder $\log K_{\text{ber.}}$ opgegeven waarden zijn gevonden uit de formule

$$\log K = 5,23 \cdot 10^3 T^{-1} - 5,86.$$

HOOFDSTUK VI.

DE KOPERVERBINDINGEN IN DE REACTIERUIMTE.

1. DE KATALYSATOR NAAST EEN EVENWICHTSMENGSEL VAN 450° EN 1 ATM. DRUK.

We zullen nu uit de gegevens van de vorige hoofdstukken een conclusie moeten trekken over de stabiliteit van de koperverbindingen onder verschillende gasmengsels, waarin zoutzuur, zuurstof, chloor en water met elkaar in evenwicht zijn. We zullen ons daarbij voorloopig beperken tot mengsels, waarin de totaal druk van deze vier gasen 1 atm. bedraagt, en ons houden bij één enkele temperatuur, bijvoorbeeld weer 450°. Het koper kan dan voorkomen als CuCl_2 , CuCl , Cu_2OCl_2 en CuO , of als vaste oplossingen of vloeibare mengsels van twee of meer van deze verbindingen.

Om te beginnen zullen we de evenwichten tusschen cuprichloride en oxychloride, en tusschen oxychloride en oxyde bekijken. Stel er is een hoeveelheid gas, bestaande uit chloor en zuurstof, in evenwicht met cuprichloride en oxychloride. Voegen we nu wat zoutzuur en waterdamp toe, in een zoodanige verhouding, dat het gas op zichzelf in evenwicht is, dan zal, daar dan

$\frac{P_{\text{Cl}_2}^2}{P_{\text{O}_2}} = K_{\text{vast-gas}}$, en $\frac{P_{\text{Cl}_2}^2}{P_{\text{O}_2}} \times \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{HCl}}^2} = K_{\text{gas}}$, ook $\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{HCl}}^2}$ in overeenstemming zijn met het evenwicht $\text{Cu}_2\text{OCl}_2 + 2\text{HCl} \rightleftharpoons 2\text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Nemen we nu een dergelijk gasmengsel, van denzelfden totaal druk, maar met iets kleinere $\frac{P_{\text{Cl}_2}^2}{P_{\text{O}_2}}$, dan zal onder de chloor/zuurstof verhouding het oxychloride bestendig zijn. Maar dan moet terwille van het gasevenwicht de waterdampspanning ten opzichte van de zoutzuurspanning iets toegenomen zijn, zoodat ook onder de zoutzuur/waterdamp verhouding het oxychloride bestendig is. Het resultaat is dus, dat de vaste phase, die wat een van beide

reacties betreft de stabiele is, wanneer het gas in evenwicht is, ook ten opzichte van de andere reactie stabiel zal zijn.

We komen dan tot de vraag, van welke beginconcentraties aan zoutzuur en zuurstof, of aan chloor en water, of desnoods van drie van de componenten we moeten uitgaan, om een evenwichtsmengsel met bijvoorbeeld een gegeven $\frac{P^2_{Cl_2}}{P_{O_2}}$ te krijgen. We kunnen

de samenstelling van ieder uitgangsgas uitdrukken in de hoeveelheid H, O en Cl, die we er in brengen. Bij iedere beginsamenstelling behoort dan, bij gegeven temperatuur en druk, één even-

wichtstoestand, waar aan de voorwaarde $\frac{P^2_{Cl_2} \cdot P^2_{H_2O}}{P^4_{HCl} \cdot P_{O_2}} = K$ vol-

daan is. Teekenen we het systeem Cl—H—O bij 450° en 1 atm. totaal druk, dan komen daarin twee ongesplitste verbindingen voor, n.l. zoutzuur en water; binnen den vierhoek Cl—HCl—H₂O—O moeten we dan de samenstelling zoeken, die een Deaconevenwicht kunnen opleveren.

Om nu aan te geven, hoe de evenwichtssamenstelling in ieder punt er uit ziet, heb ik de lijnen van constanten chloordruk, zuurstofdruk, zoutzuurdruk en waterdampdruk in het evenwicht berekend, voor het geval, dat de evenwichtsconstante K 24 bedraagt, d. i. voor 450°, en voor 1 atm. totaal druk. In fig. 14a, b, c en d vindt men deze achtereenvolgens aangegeven.

Onder zuiver chloor en onder alle gasmengsels, die vrij veel chloor bevatten, is CuCl₂ stabiel. Wanneer we nu mengsels met lage partieele chloorspanning bekijken, dan krijgen we daar in de eerste plaats te maken met de mogelijkheid, dat cuprichloride niet meer bestendig is, doordat het gaat ontleden in cuprochloride en chloor. Daar de spanning van zuiver chloor, die bij dit evenwicht behoort, gaat afnemen bij toevoeging van zuurstof (zie blz. 80), kunnen we een dergelijke afname ook verwachten, als we een mengsel van zoutzuur, waterdamp en zuurstof toevoegen. Of deze vermindering ook zal optreden, als de gasfase alleen uit zoutzuur en chloor bestaat, is de vraag. We zullen hier aannemen, (fig. 15), dat het gebied van CuCl₂ van dat van gesmolten CuCl wordt gescheiden door een lijn van vanaf C dalende chloor-

spanning, terwijl we voor den chloordruk van C dien van het systeem $\text{CuCl}-\text{Cl}_2$ zullen aannemen.

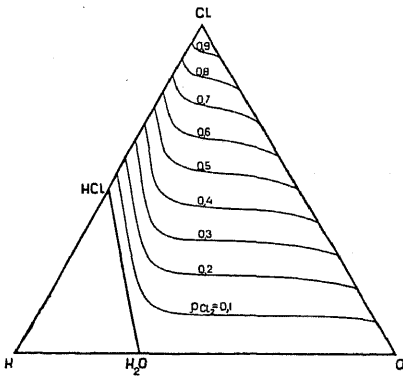


Fig. 14a.

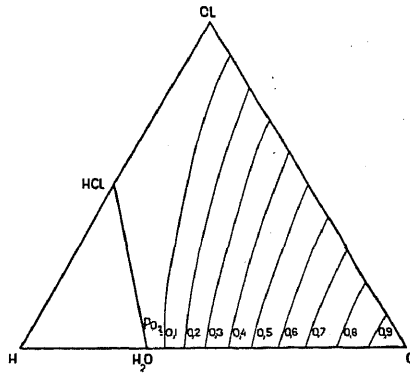


Fig. 14b.

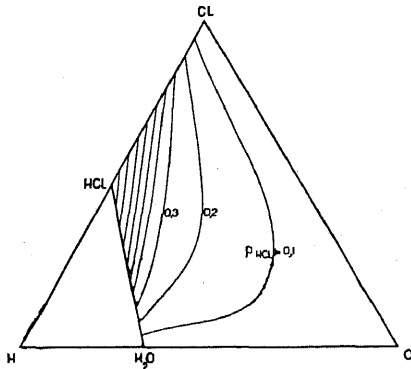


Fig. 14c.

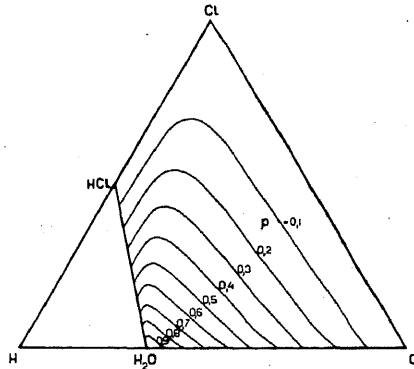


Fig. 14d.

In de tweede plaats geeft de lijn AB, waar $\frac{p^2_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{O}_2}}$ constant is, en wel $= 0,00224$, de grens aan tusschen de gebieden, waar cuprichloride en waar oxychloride bestaan kunnen. Bij een $\frac{p^2_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{O}_2}}$ van ongeveer 10^{-4} , dus bij een zeer gering chloorgehalte, komen oxychloride en oxyde naast elkaar voor. De beide eerstgenoemde lijnen snijden elkaar in B, waar we weer drie vaste fasen naast

gas hebben. Van hier uit loopt dan tevens de lijn, (van vrijwel constant O_2 -gehalte), die de samenstellingen aangeeft, waaronder oxychloride naast de vloeistof bestaan kan, naar D, waar oxyde naast vloeistof en oxychloride kan voorkomen. De lijn, die het gebied van CuO van het vloeistofgebied scheidt, loopt van D naar het H_2O -hoekpunt. Onder zuivere zuurstof hebben we natuurlijk CuO , en onder enkel zoutzuur $CuCl$, zooals ook uit het werk van BAGDASARIAN¹⁾ blijkt.

2. BIJ ANDERE TEMPERATUUR EN DRUK.

Wanneer nu een gasmengsel van vier volumens zoutzuur en één volumen zuurstof bij 450° over cuprichloride geleid wordt, dan zal, wanneer het evenwicht zich ingesteld heeft, alleen $CuCl_2$ naast het gas kunnen bestaan, zooals door P wordt aangegeven. Bij verhooging van temperatuur verschuiven de grenslijnen in de figuur zoodanig, dat het bestendigheidsgebied van $CuCl_2$ aan beide zijden afneemt; bij 480° wordt het door de lijn A'B'C' begrensd. In P blijft men evenwel tot ver boven 480° in het gebied van cuprichloride.

Bij de toepassing van dit proces in de praktijk, werd het zoutzuur echter niet met zuurstof, doch met lucht geoxydeerd. Om de door de reactievergelijking aangegeven verhouding tusschen zoutzuur en zuurstof te krijgen, moest men dan ruim 45 vol. zoutzuurgas mengen met bijna 55 vol. lucht; gewoonlijk koos men het luchtgehalte iets hooger, om een grooter deel van het zoutzuur te oxydeeren, waardoor evenwel het verkregen chloorgas nog meer met stikstof verdund werd. De totaal druk van zoutzuur en zuurstof is dan aanvankelijk bijna 0,6 atm., doch deze blijft, evenals dat bij de in hoofdstuk III behandelde reactie het geval was, niet constant, wanneer de reactie verloopt, daar door het afnemend aantal moleculen de partiële druk van de stikstof iets vermeerderd. Stel, dat ongeveer 70 % van het zoutzuur omgezet wordt, dan vermindert het totaal aantal moleculen, doordat de reactie verloopt, met ongeveer 8 %; en dus neemt de partieele spanning van de stikstof met 8 % toe, van 0,44 tot 0,47 atmosfeer,

¹⁾ Trans. Am. El. Soc. 51 449 (1927).

zoodat de spanning van de vier reageerende gassen tesamen 0,53 atmosfeer wordt.

Het verloop van de gassamenstellingen van de driephasen-evenwichten bij 450° en 0,5 atm. totaal druk heb ik in fig. 16

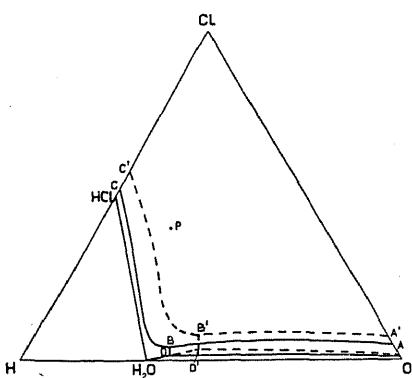


Fig. 15.

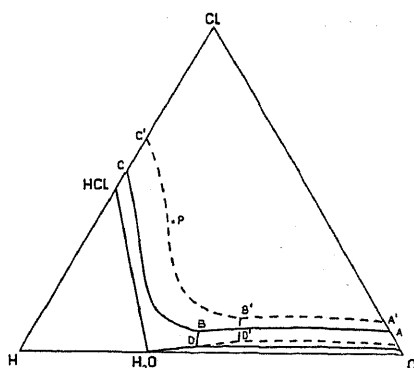


Fig. 16.

geteekend. In fig. 15, zoowel als in fig. 16, geven de stippellijnen den loop aan van de evenwichtslijnen bij 480°. Van den loop van de lijnen BC en BD zijn we niet zeker, daar immers de ligging van het punt B niet precies bekend is. Bij 480° en $\frac{1}{2}$ atmosfeer totaal druk zal het van de grootte van de daling van de partiele chloorspanning langs CB afhangen, of P in het gebied van cuprichloride of van gesmolten cuprochloride moet liggen. Nu vindt men in de literatuur over de technische toepassing van het Deaconproces gegevens aangaande het smelten van den katalysator, bij temperaturen iets beneden 500°, of boven 500°. Dit wil dan natuurlijk zeggen, dat het cuprichloride daar niet meer stabiel is, maar wel de cuprochloridesmelt, die bij de dissociatie van cuprichloride ontstaat. Zijn deze waarnemingen juist, dan zal bij 480° onder de gebruikelijke gassamenstelling cuprichloride dus nog stabiel zijn. De lijn CB in figuur 15 is hiermee in overeenstemming geteekend.

3. GRAFISCHE VOORSTELLING VAN EEN STELSEL MET VIER COMPONENTEN.

In de vorige paragraaf hebben we de stabiliteit nagegaan van de koperverbindingen onder gasmengsels van zoutzuur, zuurstof, chloor en water *in evenwicht*. Voor andere mengsels van deze vier gassen, waarin dus het evenwicht niet is ingesteld, wordt de zaak veel minder eenvoudig. In de gasfase komen dan vier componenten voor, waarvan, als de totaal druk gegeven is, drie van elkaar onafhankelijk zijn. Willen we een voorstelling van alle voorkomende mengsels geven, dan zullen we gebruik moeten maken van een ruimtefiguur, en daar de vier componenten volkomen gelijkwaardig zijn, en de vierde gevonden wordt als verschil tusschen het totaal en de som van de drie andere, is een tetraëder voor dit geval aangewezen ¹⁾.

Alle punten in den tetraëder, die in figuur 19 blz. 117 geteekend is, stellen mengsels voor van de vier genoemde gassen. Nemen we voor al deze mengsels den totaal druk weer $\frac{1}{2}$ atm., dan komt de lengte van iedere ribbe van den tetraëder met $\frac{1}{2}$ atm. overeen, en het stuk, dat een vlak, door een gegeven punt P evenwijdig aan het $O_2-HCl-H_2O$ -vlak aangebracht, van de chloor-zuurstof ribbe afsnijdt, gemeten van het O_2 -hoekpunt af, geeft den partieelen chloordruk aan. Op dezelfde wijze vindt men de partieele zuurstof-, zoutzuur-, en waterdampdrukken door vlakken door P aan te brengen evenwijdig aan het tegenover het betreffende hoekpunt gelegen zijvlak ²⁾. SCHOEVERS geeft in zijn dissertatie een constructie, waarmee men de vier coördinaten van een punt op één ribbe vindt, zooals dat voor P in figuur 19 is uitgevoerd.

Wanneer in een gasmengsel P het zoutzuur met de zuurstof gaat reageeren onder vorming van water en chloor, of wel het water met het chloor omgekeerd zoutzuur en zuurstof gaat leveren, zal de samenstelling zich in den loop van den tijd in een bepaalde

¹⁾ BAKHUIS ROOSEBOOM, Z. physik. Chem. 15 145 (1894).

SCHREINEMAKERS, id. 65 553 (1909).

SCHOEVERS, Diss. Amst. 1907.

²⁾ Ik heb hier afgezien van de gebruikelijke methode, om op de assen de aequivalente hoeveelheden af te zetten, waarbij dan in de hoekpunten H_4Cl_4 , H_4O_2 , O_2 en Cl_4 zou komen te staan. Dit terwille van het voordeel, dat we nu onmiddellijk de samenstelling van het gas uit de figuur kunnen zien, en dat de berekening van de vlakken iets eenvoudiger wordt.

richting gaan bewegen, en wel zoodanig, dat voor vier deelen zoutzuur en een deel zuurstof twee deelen chloor en evenveel water ontstaan. Wanneer de druk constant gehouden wordt, zal daarbij het volume afnemen, en dus zullen de partieele drukken, afgezien van de verandering door de omzetting, naar verhouding ieder met hetzelfde bedrag toenemen.

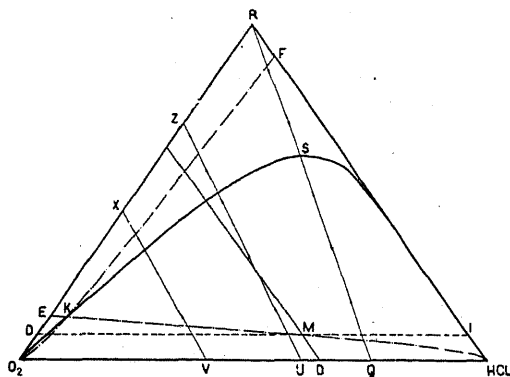
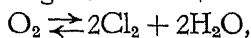


Fig. 17.

Als we uitgaan van een mengsel van enkel zoutzuur en zuurstof, of van zoutzuur en zuurstof met een hoeveelheid chloor en een even groote hoeveelheid waterdamp, dan kunnen in deze gassen, bij een omzetting volgens $4\text{HCl} +$



de hoeveelheden chloor en waterdamp nooit ongelijk worden. De meetkundige plaats van alle gassen met een gelijk chloor- en watergehalte is het vlak $R-O_2-HCl$, dat in fig. 17 en 22 afzonderlijk geteekend is; punten in dit vlak zullen zich dus door bovengenoemde omzetting alleen in dit vlak kunnen bewegen. Hetzelfde geldt voor het vlak $Q-H_2O-Cl_2$, waarin de zoutzuurdruk overal vier maal de zuurstofdruk is. Gaan we uit van een gasmengsel Q , n.l. 0,4 atm. HCl en 0,1 atm. Q , dan zal zich dat omzetten volgens de rechte lijn QR , waar overal zoowel de zuurstof/zoutzuur, als de chloor/water verhouding constant blijft, totdat het evenwicht in S bereikt is. Bij 450° ligt dit punt bij 0,039 atm. O_2 , 0,156 atm. HCl , en 0,1525 atm. Cl_2 - en H_2O -spanning.

Dat een gasmengsel, waarin de componenten volgens de gegeven vergelijking met elkaar reageeren, zich in de ruimtefiguur altijd langs een rechte lijn beweegt, kan op de volgende wijze bewezen worden. Stel van een mengsel met de partiële drukken a , b , c en d , waarvan dus de som $\frac{1}{2}$ atm. is, reageert een hoeveelheid zuurstof q met zoutzuur. De gasdrukken worden dan, als we het volume

constant houden, resp. $a-q$, $b-4q$, $c+2q$, en $d+2q$, totaal $0,5-q$. Brengen we den totaaldruk weer op $\frac{1}{2}$ atm., dan worden al deze drukken $\frac{\frac{1}{2}}{\frac{1}{2}-q} \times$ zoo groot; de verhouding van de toename van den chloor- en van den waterdampdruk wordt dan gegeven door $\left(\frac{c+2q}{1-2q} - c\right) : \left(\frac{d+2q}{1-2q} - d\right)$, of wel door de breuk $\frac{1+c}{1+d}$, onafhankelijk van de hoeveelheid q , die is omgezet, en van a en b . Evenzoo vindt men voor de verhouding van de zuurstof- en zoutzuurtoename: $\frac{1-2a}{4-2b}$, ook onafhankelijk van q . De gassamen-

stelling zal dus veranderen langs de snijlijn van twee platte vlakken door het punt, en beweegt zich dientengevolge langs een rechte lijn. Ook als we de omgekeerde reactie, zoutzuur- en zuurstofvorming uit chloor en water, aannemen, komen we tot hetzelfde resultaat. Om de bewegingsrichting van een punt zoo eenvoudig mogelijk te vinden, moeten we berekenen, wat er zou ontstaan, als de reactie doorging, tot een van de componenten geheel was omgezet; door het punt op een van de zijvlakken, dat deze samenstelling weergeeft, te verbinden met het oorspronkelijke punt, krijgen we de gezochte reactielijn. VX en YZ in fig. 17 zijn op deze wijze berekend.

Er is op iedere reactielijn één punt, waar de vier gassen onderling in evenwicht zijn; en samenstellingen aan weerszijden er van, zullen zich in de richting van dit punt gaan bewegen. In het vlak $R-O_2-HCl$ hebben we op de lijn QR al het punt S gevonden; voor andere zuurstof-zoutzuur-mengsels kunnen we eveneens de evenwichtswaarde berekenen. De evenwichtslijn voor deze doorsnede is in fig. 17 en fig. 19 geteekend. Bij de stoichiometrische verhouding vindt men natuurlijk een maximum in de chloor- en waterdampdruk. In de doorsnede, waar de O_2-HCl verhouding constant één op vier is, $Q-H_2O-Cl_2$, heb ik ook de evenwichtslijn berekend; en in fig. 19 aangegeven; daar ligt eveneens bij S een maximum in p_{O_2} en p_{HCl} .

Als we voor ieder willekeurig gasmengsel als uitgangspunt het evenwicht uitrekenen, vormen alle evenwichtspunten samen een vlak, dat den tetraëder in twee deelen verdeelt. In fig. 18 is dit

vlak voor 450° en $\frac{1}{2}$ atm. druk geteekend; de lijnen $\text{Cl}_2\text{—HCl}$ en $\text{Cl}_2\text{—O}_2$, en de $\text{HCl—H}_2\text{O}$ en HCl—Cl_2 zijanten, begrenzen het vlak, daar deze immers, in tegenstelling met de beide andere ribben, gasmengsels in evenwicht voorstellen. Uit de kromming

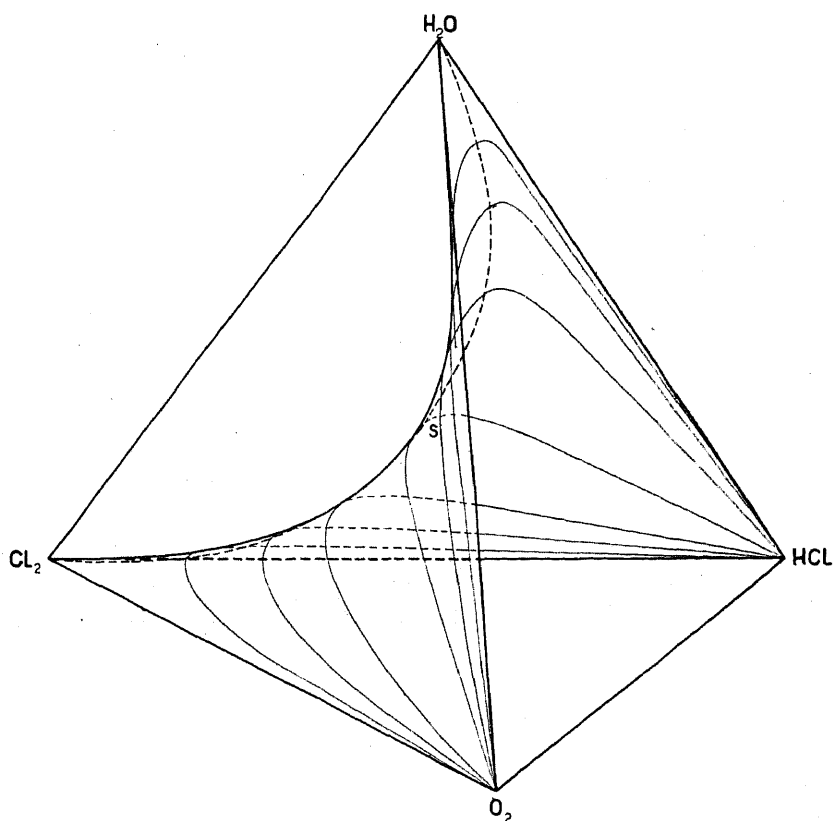


Fig. 18.

van de doorsneden in S zien we al wel, dat het een zadeloppervlak wordt; de lijnen in fig. 18 stellen doorsneden voor met vlakken door de $\text{O}_2\text{—HCl}$ ribbe met verschillende hellingen; verder is alleen de doorsnede met het vlak $\text{Q—Cl}_2\text{—H}_2\text{O}$ op het oppervlak (gestreept) geteekend. In fig. 19 is dit oppervlak verder geheel weggelaten.

4. DE STABILITEITSGEBIEDEN VAN DE VERSCHILLENDE KOPER- VERBINDINGEN.

Nu kunnen we in dezen tetraëder de stabiliteitsgebieden van de koperverbindingen ten opzichte van de verschillende reacties aangeven. Zoo kunnen we in fig. 19 het vlak $A-HCl-H_2O$ teekenen, waarop $\frac{P_{Cl_2}^2}{P_{O_2}} = 0,00224$ is. Links van dit vlak is dan,

voor zoover het de chloor-zuurstof verhouding betreft, cuprichloride stabiel, en rechts oxychloride. Voor het vlak $U-Cl_2-O_2$ is $\frac{P_{HCl}^2}{P_{H_2O}} = 0,00966$, berekend uit het chloor-zuurstofevenwicht en

de evenwichtsconstante voor de vier componenten; aan den kant van de waterdamp is dan weer het oxychloride bestendig, aan den anderen kant het cuprichloride. Door deze twee vlakken wordt de tetraëder in vier deelen verdeeld. In het voorste, kleine, gedeelte, begrensd door de snijlijn AU , en verder door $U-O_2$, H_2O-O_2 en H_2O-A , is voor beide reacties oxychloride stabiel. In het overige deel van het volume tusschen $U-O_2-Cl_2$ en het zijvlak $H_2O-O_2-Cl_2$ reageert water met cuprichloride onder vorming van oxychloride en chloor met oxychloride onder vorming van cuprichloride. Het omgekeerde is het geval in het gedeelte, dat wordt ingesloten door het zijvlak H_2O-O_2-HCl , het vlak $U-A-O_2$, en $U-A-HCl$; hier reageert zoutzuur met oxychloride onder cuprichloridevorming, terwijl de zuurstof dat weer in oxychloride kan omzetten. Overal elders is cuprichloride ten opzichte van beide reacties bestendig. In alle punten van de lijn UA zijn zoowel zuurstof en chloor als zoutzuur en waterdamp in evenwicht met de beide vaste fasen; deze gasmengsels zijn dus ook op zichzelf in evenwicht, zoodat UA op het evenwichtsvlak ligt. De doorsneden van de twee vlakken met $O_2-HCl-R$ worden in fig. 17 en 19 aangegeven door $E-HCl$ en $F-O_2$, welke elkaar snijden op de evenwichtslijn in K .

Maar zoowel cuprichloride als oxychloride kunnen nog ontleden onder vorming van cuprochloride, en we moeten dus om het stabiliteitsgebied van deze twee verbindingen volledig te kunnen begrenzen, eerst deze dissociatieevenwichten nagaan.

Het vlak, dat de ontleding van $CuCl_2$ in $CuCl$ en Cl_2 aangeeft,

kunnen we bij eerste benadering als een vlak van constante p_{Cl_2} , dus evenwijdig aan het zuurstof-zoutzuur-water zijvlak aannemen.

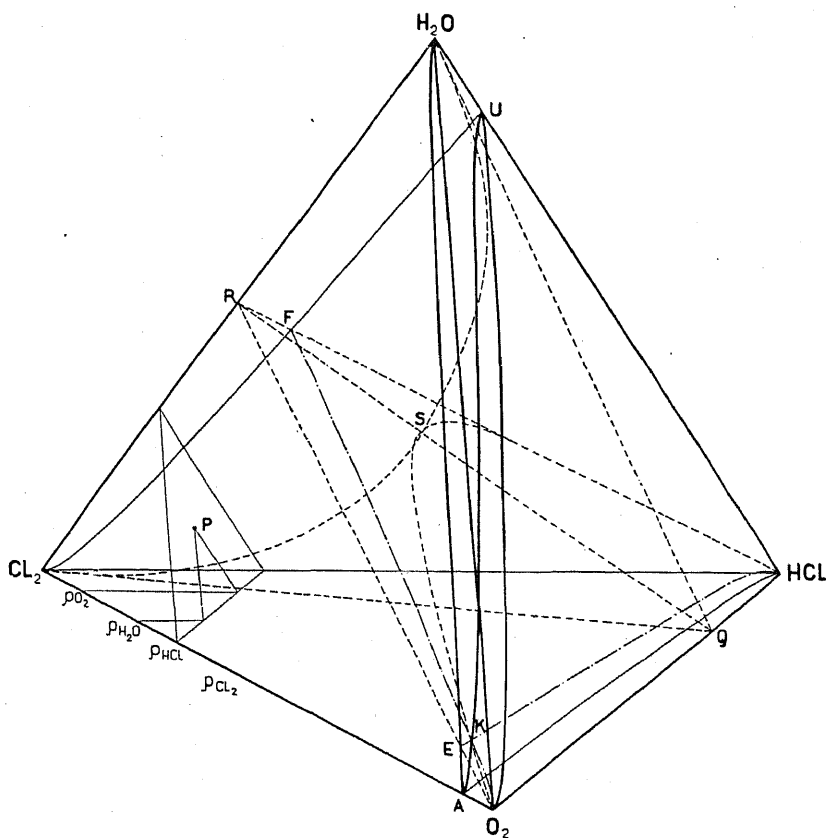
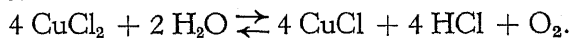


Fig. 19.

Cuprichloride kan echter met deze gassen nog op een andere wijze in cuprochloride overgaan; evenals dit met de omzetting tusschen cuprichloride en oxychloride het geval was, n.l. volgens de reactie



Zoolang we p_{Cl_2} in de eerste reactie als constant beschouwen, moeten we voor deze reactie $\frac{p_{\text{HCl}}^4 p_{\text{O}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^2}$ ook constant noemen;

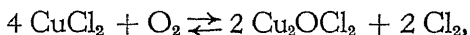
118



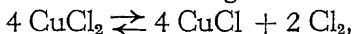
HCl—H₂O—O₂ vlak de lijn, die dit evenwicht aangeeft, geteekend. De rechten, die de punten van deze lijn met het Cl₂-hoekpunt verbinden, vormen het oppervlak, dat het gebied, waar CuCl voor dit geval stabiel zou zijn, scheidt van het CuCl₂-gebied. De snijlijn van dit vlak met dat van constant chloorgehalte (E—T—C) moet weer op het Deaconvlak liggen; en we krijgen ook hier een verdeling van den tetraëder in vier deelen, één, waar CuCl₂ bestendig is voor beide reacties, (Cl₂—C—B—T), een deel, waar we steeds CuCl zullen hebben, tusschen E—T—B—C en het overeenkomstige deel van het HCl—H₂O—O₂ vlak, en twee deelen, waar de vaste fasen door de twee reacties in elkaar omgezet kunnen worden. Nu valt de ruimte, waarin alleen cuprichloride kan bestaan volgens de twee laatste reacties, bijna geheel binnen de

ruimte, waar CuCl_2 tegenover Cu_2OCl_2 bestendig is. Van de halfkegelvormige figuur, waarvan de top in het Cl_2 -hoekpunt ligt, worden door de beide vlakken, waar CuCl_2 naast Cu_2OCl_2 kan bestaan, twee stukken afgesneden, zoodat het bestendighedsgebied van CuCl_2 begrensd wordt (fig. 20) door het gebogen vlak $\text{Cl}_2\text{—C—B—G}$, de platte vlakken $\text{Cl}_2\text{—C—H—A}$ en C—B—H in het vlak van constant chloorgehalte, en de gebogen vlakken B—G—A en B—H—A . In dit gebied kan CuCl_2 noch in Cu_2OCl_2 , noch in CuCl overgaan.

Dat de twee snijlijnen BH en BG liggen in het vlak van constant O_2 -gehalte, dat het evenwicht $4 \text{ CuCl} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{ Cu}_2\text{OCl}_2$ begrenst, volgt onmiddellijk uit de reactievergelijkingen van de snijdende vlakken. Voor het vlak $\text{A—HCl—H}_2\text{O}$ is immers:



terwijl voor vlak E—T—C geldt:



zoodat op de lijn BH, die op beide vlakken ligt, ook oxychloride en cuprochloride met elkaar in evenwicht zijn, onder de bijbehorende zuurstofspanning. Voor BG, de snijlijn van de vlakken, waarop $4 \text{ CuCl}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{ Cu}_2\text{OCl}_2 + 4 \text{ HCl}$ en $4 \text{ CuCl}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4 \text{ CuCl} + \text{O}_2 + 4 \text{ HCl}$, geldt hetzelfde.

Willen we nu het stabiliteitsgebied van oxychloride weten, dan moeten nog de twee reacties $4 \text{ CuCl}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{ Cu}_2\text{OCl}_2$ en $2 \text{ CuCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{OCl}_2 + 2 \text{ HCl}$ bekeken worden. De eerste geeft het bovengenoemde vlak van constant zuurstofgehalte, de tweede weer een gebogen oppervlak tusschen de lijn, die in

het $\text{H}_2\text{O—HCl—Cl}_2$ -vlak het evenwicht $\frac{p_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{HCl}}^2} = K$ aangeeft,

(in fig. 21 geteekend), en het O_2 -hoekpunt. Van het gebied, waar oxychloride stabiel was tegenover de omzetting in cuprichloride, wordt door het eerste vlak een stuk aan de zijde van het H_2O -hoekpunt afgesneden, terwijl het tweede vlak de begrenzing D—B—F—O_2 geeft. BF ligt in het vlak van constant chloorgehalte. Van de ruimte, waar CuCl t. o. van CuCl_2 stabiel was, vervalt het gedeelte, dat aan de zuurstofkant van het vlak $p_{\text{O}_2} = \text{constant}$ ligt, en bovendien het stuk, dat er door het laatstgenoemde gebogen oppervlak afgesneden wordt.

Alle drie stabiliteitsgebieden in den tetraëder zijn in fig. 21 geteekend, waarbij terwille van de duidelijkheid nu het Cl_2 -hoekpunt vooraan is genomen. De zes vlakken, die tesamen deze

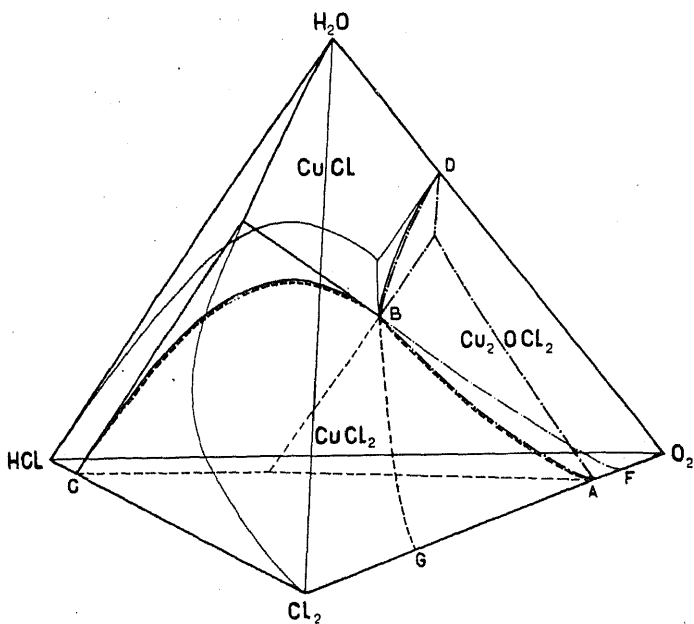


Fig. 21.

ruimten begrenzen, geven een aantal snijlijnen, die aan drie vlakken gemeen zijn; dit zijn begrenzingslijnen van de stabiele gebieden. De drie gebieden ontmoeten elkaar in drie gebogen lijnen, welke over het Deaconevenwichtsvlak loopen.¹⁾ Dit vlak ligt overigens in zijn geheel binnen de drie stabiliteitsgebieden, zooals ook te verwachten was; de verdeling van de stabiliteiten op dit vlak komt, afgezien van het CuO , overeen met wat in fig. 16 is geteekend. In het punt B komen ook hier weer de drie vaste fasen naast elkaar voor.

In fig. 22 is, terwille van de duidelijkheid niet in de juiste verhouding, de doorsnede van het vlak $\text{O}_2\text{—HCl—R}$ met alle vlakken in den tetraëder geteekend (verg. fig. 17, waar de lijnen

¹⁾ In de figuur zijn deze lijnen dubbel geteekend.

zoo goed mogelijk berekend zijn). De snijpunten van twee bijeenhoorende lijnen, die evenwichten met hetzelfde paar vaste fasen aangeven, liggen op de evenwichtslijn O_2 —K—S—N—HCl; in L, W en M gaan drie lijnen door één punt, omdat de vergelijking

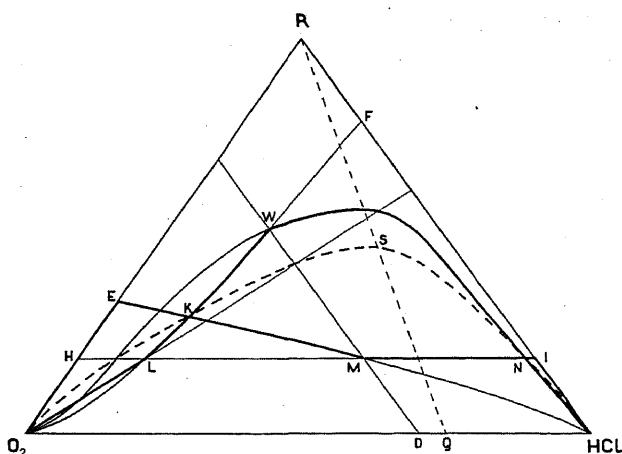


Fig. 22.

van één van de drie lijnen daar de som is van de vergelijkingen van de twee andere. Het cuprichloridegebied wordt hier begrensd door K—W—N—M, oxychloride bestaat binnen E—K—L— O_2 , terwijl cuprochloride alleen in N—I—HCl stabiel voorkomt. In de overblijvende deelen zijn voor verschillende reacties verschillende vaste fasen stabiel.

We komen dus tot de slotsom, dat we voor bepaalde gasmengsels onafhankelijk van alle reactiesnelheden, kunnen zeggen, welke vaste phase er bij behoort, terwijl voor andere gasmengsels de evenwichten ons geen uitsluitel kunnen geven, en het dus wél een kwestie van reactiesnelheden zal worden.

De evenwichten met CuO , die in de geheele figuur zeer eenzijdig liggen, daar de evenwichtsconstanten van deze reacties óf zeer groot, óf zeer klein zijn, heb ik hier overal buiten beschouwing gelaten; het zal blijken, dat daar ook alle reden voor is (blz. 125).

5. HET CONCENTRATIEVERLOOP IN EEN REACTIERUIMTE.

Als we nu willen weten, welke vaste fasen in een Deacon-reactieruimte optreden, is het in de eerste plaats noodig, dat we nagaan, welke concentraties van de verschillende gassen in ieder punt van de reactiebuis of de reactiekamer aanwezig zijn. Wanneer een gas met een bepaalde snelheid door een ruimte stroomt, kunnen we een volume-element in het oog vatten, dat met de snelheid van den gasstroom zich in de richting van dezen stroom beweegt. In het algemeen zullen de moleculen, die op een gegeven oogenblik in dit volumedeeltje aanwezig zijn, na eenigen tijd gedeeltelijk naar de omringende ruimte gediffundeerd zijn, terwijl hun plaats door moleculen uit de omgeving is ingenomen. Als in de bedoelde ruimte ook nog andere stroomingen kunnen optreden, bijv. wervelingen bij het stroomen langs een hindernis, of warmtestroomingen als de temperatuur niet overal gelijk is, kan het zijn, dat de inhoud van zoo'n volume-element na zeer korten tijd geheel uit andere moleculen bestaat. Denken we ons nu het geval, dat in zoo'n ruimte zich een vaste stof bevindt, die in het gas, dat er mee in aanraking komt, de een of andere omzetting veroorzaakt, dan kunnen in het volume-element in den loop van den tijd de concentraties van de verschillende gassen zich wijzigen. Dit kan op drie manieren gebeuren, doordat 1e. de moleculen van het volume-element, als dit zich langs de vaste stof beweegt, met of aan het oppervlak van de vaste phase reageeren, 2e. door diffusie de samenstelling verandert, en 3e. andere optredende stroomingen de geheele inhoud van het volumedeeltje meenemen. Bij strooming door een capillair heeft men in hoofdzaak met het eerste geval te maken, de kans op diffusie en storende stroomingen is daar natuurlijk gering. Denken we ons nu een ruimte, die met een vaste stof is opgevuld, zoo dat alleen capillaire kanaaltjes overblijven, waar het gas doorheen kan, dan zullen, als aan de vaste stof een reactie plaats vindt, de concentraties in een volume-element, dat met den stroom mee beweegt, veranderen, alsof het element een afgesloten geheel was, zonder invloed te ondervinden van de aangrenzende gasruimte. Hebben de kanaaltjes allen dezelfde wijdde, dan zal in een doorsnede door de reactieruimte loodrecht op de stroomrichting, ieder volume-element een bepaalden tijd

met de vaste stof in aanraking geweest zijn, en dan zullen de concentraties van het gas in deze doorsnede met dezen reactietijd in overeenstemming zijn. Dit geval is bij de berekening van de reactie in hoofdstuk III aanwezig verondersteld, zooals meestal geschiedt bij het behandelen van snelheden van gasreacties aan vaste stoffen.

Maar wanneer we te maken hebben met een gasruimte, die slechts gedeeltelijk met een vaste stof gevuld is, en waar het gas langzaam doorheen stroomt, dan is er alle gelegenheid voor diffusie, en we krijgen als andere uiterste het geval, dat al door BODENSTEIN en WOLGAST ¹⁾ in 1908 beschreven is, n.l. het geval, dat de menging sneller gaat dan de reactie. We krijgen dan te maken met een ruimte, waarin, ondanks de optredende reactie, de concentraties door diffusie, strooming, enz. altijd overal gelijk zijn. Het gas, dat de ruimte binnenkomt, vermengt zich onmiddellijk met het aanwezige; we hebben dan dus een discontinuïteit op de plaats, waar het niet omgezette gas aangevoerd wordt. Het gas, dat op een andere plaats uit de ruimte stroomt, heeft, als zich een stationnaire toestand ingesteld heeft, dezelfde samenstelling als het gas binnen in de ruimte. Deze veronderstelling geeft aanleiding tot merkwaardige resultaten, wanneer we de door de reactie omgezette hoeveelheid stof berekenen als functie van den tijd. Stel, dat moleculen A aan de aanwezige vaste stof een reactie $A \rightarrow A'$ kunnen ondergaan, dan zal de in de tijds-eenheid omgezette hoeveelheid gelijk zijn aan een constante maal de concentratie van A in het reactievat, welke laatste onafhankelijk van den tijd is. Is in het aangevoerde gas deze concentratie a_1 en in het opgevangen gas a_2 , dan geldt voor de omgezette hoeveelheid per tijdseenheid, als v het volume van het doorgestroomde gas per tijdseenheid is: $(a_2 - a_1) \cdot v = k \cdot a_2$, waarbij k dan nog evenredig is met het oppervlak van de vaste stof. Voor een gegeven

vulling wordt $k = \frac{a_2 - a_1}{a_2} v$, of $a_2 = \frac{a_1}{1 - \frac{k}{v}}$; met een differentiaal-

vergelijking hebben we hier dus niet te maken.

BODENSTEIN heeft de voorwaarde, waaronder een soortgelijke

¹⁾ Z. physik. Chem. 61 422 (1908).

reactievergelijking toegepast kan worden, ook werkelijk voor een bepaald geval, n.l. de dissociatie van joodwaterstof, kunnen verwezenlijken. Het spreekt overigens vanzelf, dat men bij een willekeurige opstelling voor een gasreactie aan een vaste stof, meestal noch het eene, noch het andere uiterste geval zal hebben. In het algemeen zal het verloop bij heterogene reacties wel zoo zijn, dat het gas in de buis of de reactiekamer, voordat het bij de vaste stof komt, al wel eenigszins gemengd is met de producten, die bij de reactie aan de vaste stof ontstaan; terwijl de massa zich verder langs het vaste oppervlak voortbeweegt, gaat de reactie steeds verder, terwijl voortdurend door diffusie en warmtestrooming in meer of minder sterke mate menging met het gas in de omgeving plaats vindt. De berekening van de concentraties in het gas op een bepaalde plaats in de buis, uit den tijd, dien het gas met de stof in aanraking is geweest, gaat dan niet op, want ook door diffusie verandert de samenstelling in ieder volumelement voortdurend. Het resultaat is dus, dat in het algemeen wel de concentraties langs de vaste stof veranderen, doch minder sterk dan het geval zou zijn, wanneer geen diffusie zou optreden. Bij een buis, waarin een schuifje met vaste stof geplaatst is, kunnen we een min of meer volledige menging verwachten. De toestand in een reactiebuis, zooals die, welke in hoofdstuk III beschreven is, zal daarentegen wel niet veel van strooming door een capillair afwijken, zooals daar ook aangenomen is. Toepassing van een soortgelijke vergelijking als hierboven voor een monomoleculaire reactie is afgeleid, op de evenwichtsreactie in het derde hoofdstuk. tusschen CuCl_2 en lucht bij 408° , levert voor de heengaande reactie een veel te hoge evenwichtswaarde, welke met de waarnemingen van de teruggaande reactie volkomen in tegenspraak is.

6. DE KOPERVERBINDINGEN IN DE REACTIERUIMTE BIJ HET DEACON-PROCES.

Ook bij het verloop van de Deaconreactie zal het van de vulling van de reactieruimte afhangen, hoe de concentraties langs den katalysator veranderen. Wanneer we daar altijd met algeheele menging te maken zouden hebben, zou onze opgave al voor een groot deel opgelost zijn. Immers, als dan het gas, dat de reactie-

ruimte verlaat, de samenstelling heeft van het evenwicht, zal door de geheele reactiekamer heen het gas deze zelfde samenstelling hebben, en we vinden dan het koper in de verbinding, die onder deze gassamenstelling bestendig is, dus onder de gebruikelijke condities als cuprichloride (S fig. 22). Zelfs zien we uit deze figuur, dat, ook als het evenwicht nog lang niet bereikt is, cuprichloride onder het afgevoerde gas stabiel is, ook wanneer we uitgaan van een gassamenstelling, die vrij ver van Q afwijkt.

Als zich het andere uiterste geval voordoet, zullen we in het algemeen in de reactieruimte den katalysator achtereenvolgens in verschillende verbindingen zien optreden, overeenkomstig de gebieden, welke de reactielijn, vanaf het punt, dat de gebruikte beginsamenstelling in fig. 22 aangeeft, tot aan de evenwichtslijn doorloopt.

In werkelijkheid krijgen we natuurlijk ook hier een toestand, die tusschen deze beide uitersten in ligt. Het is wel mogelijk, dat langs den katalysator nog een vrij groote verandering in de gassamenstelling optreedt, doch met het uiterste begingeval, n.l. wat bestendig is onder enkel zuurstof, of lucht, en zoutzuur, hoeven we ons niet bezig te houden; we kunnen volstaan met uit te maken, wat bestendig zal zijn onder zoutzuur, zuurstof, eventueel stikstof, en een weinig chloor en waterdamp. En we behoeven dus, zooals reeds opgemerkt is, (blz. 121), geen rekening te houden met eenzijdig liggende evenwichten, zooals die van het koperoxyde.

Gaan we nu uit van een gasmengsel van de samenstelling Q (fig. 22), dan zal het eerste gas, dat met den katalysator in aanraking komt, een samenstelling hebben binnen den driehoek $M-D-HCl$, waarin verschillende vaste stoffen voor de verschillende reacties bestendig zijn. Zoo kan in deze ruimte cuprichloride met zuurstof in oxychloride en chloor, en oxychloride met zoutzuur in cuprichloride en water omzetten; cuprichloride kan ontleden in cuprochloride en chloor, en cuprochloride kan met zuurstof en zoutzuur cuprichloride en water vormen, en tenslotte kan oxychloride zoowel door dissociatie als door reactie met zoutzuur cuprochloride leveren. Elk van deze zes omzettingen kunnen we bovendien nog als het verschil van twee tegengestelde reacties opvatten.

Het is natuurlijk niet mogelijk, om van te voren te zeggen,

wat nu het resultaat voor de vaste stof zal zijn, als we een mengsel van deze samenstelling over cuprichloride leiden; alleen zien we, dat, hoe ook de vaste phase verandert, alle reacties behalve de vijfde (de dissociatie van oxychloride) een omzetting in het gas zullen geven, die de samenstelling er van wijzigt in de richting van het Deaconevenwicht. Wanneer de snelheid van deze vijfde reactie niet overweegt, zal dus het resultaat zijn, dat het gas zich naar zijn evenwicht beweegt; gaat de vijfde echter veel sneller dan de andere, dan zal in het gas, zoolang er nog oxychloride is, het zuurstofgehalte toenemen.

Denken we ons een reactiebuis, waardoor zoutzuur en zuurstof stroomt over den katalysator, en nemen we een doorsnede door de buis loodrecht op de stroomrichting, dan zal, wanneer de toestand stationnair is geworden, het gas, dat door deze doorsnede gaat, weer steeds een zelfde samenstelling hebben. Evenals vroeger, zullen we ook hier moeten aannemen, dat de snelheden, waarmee alle mogelijke reacties verlopen, alleen afhankelijk zijn van de samenstelling van de gasphase, en niet van die van de vaste stof; wel zal de snelheid van iedere reactie afzonderlijk met het totale oppervlak evenredig zijn. Tusschen deze doorsnede en een daaraan evenwijdige doorsnede op een zeer kleinen afstand zal volgens iedere reactie een bepaalde hoeveelheid gas omgezet worden; als de vaste stof aanvankelijk uit CuCl_2 bestond, kan na eenigen tijd daaruit bijvoorbeeld CuCl en/of Cu_2OCl_2 gevormd zijn, afhankelijk er van, welke van de bijeenhoorende reacties per tijdseenheid de meeste vaste stof omzet. Dan zal het resultaat zijn, dat de vaste stof steeds meer overgaat, en na langen tijd geheel is omgezet, in die vaste phase, die van de drie mogelijke stoffen het langzaamst verdwijnt. Er is dus tenslotte op ieder punt in de buis maar één vaste phase aanwezig, de moleculen van de andere vaste stoffen worden onmiddellijk weer omgezet, zoodra ze gevormd zijn. En daar dan de vaste phase niet meer verandert, zal, daar de ζ van het geheel moet dalen, als de druk en temperatuur constant gehouden worden, de gasphase door deze reacties alleen maar kunnen veranderen in de richting van het evenwicht.

Van den tijd, die noodig is, om een vaste stof op deze wijze geheel in een andere vaste stof om te zetten, is ons natuurlijk niets bekend; evenmin als we zullen kunnen voorspellen, welke

vaste stof nu op een bepaald punt zal overblijven, zoolang we niet de snelheden kennen, waarmee de afzonderlijke reacties verlopen. Wel is het zeker, dat deze snelheden afhangen van de concentraties van de componenten in de gasphase. En daaruit volgt met groote waarschijnlijkheid, dat dicht bij de grens van de gebieden, waar een bepaalde vaste stof voor alle reacties stabiel is, deze ook buiten dit gebied nog wel met de kleinste snelheid ontleden zal.

7. EXPERIMENTEELE GEGEVENS.

Teneinde na te gaan, in hoeverre de hier gevonden conclusies met de feiten in overeenstemming zijn, heb ik eenige proeven gedaan, waarbij een zoutzuur-lucht mengsel over enkele schuitjes met cuprichloride geleid werd, met een snelheid van ongeveer 100 cm³ per uur. De totaal druk van de vier gassen, waarbij ik gewerkt heb, bedroeg daarbij niet $\frac{1}{2}$ atm., doch ongeveer $\frac{1}{4}$ atm.; dit heeft het voordeel, dat de evenwichten minder eenzijdig komen te liggen, zoodat dus, ook wanneer in de gasmassa gedeeltelijke menging optreedt, de kans op het waarnemen van een verschil in samenstelling aan het begin en aan het eind van den katalysator vergroot wordt.

In een hardglazen buis, welke in een 80 cm langen electrischen oven geplaatst was, bracht ik vier schuitjes met watervrij cuprichloride, elk ruim 10 cm lang. Naast de schuitjes bevond zich in een nauwe, eveneens hardglazen buis, het thermokoppel, waarmee de temperatuur ter hoogte van elk schuitje gemeten kon worden. Ondanks het feit, dat de reactiebuis door een koperen buis omgeven was, bestond er nog een temperatuurverschil van 10° tusschen het einde van de buitenste schuitjes en het midden van den oven; de opgegeven temperaturen geven ongeveer een gemiddelde voor den geheelen oven aan. Tijdens de duur van een proef varieerde ook deze temperatuur soms 20° à 30°. Het is daarom moeilijk te zeggen, of het ontwijkende gas, gedurende een bepaald tijdsverloop opgevangen, de samenstelling had van het evenwicht; bij proef I, III en IV was dit zeker niet, bij de overigen bij benadering wel het geval.

De resultaten van de analyses van wat in de schuitjes was achtergebleven, zijn in tabel XXIV (blz. 129) no. I—IV opgegeven.

Uit deze vier proeven volgt al wel, dat we, zooals reeds gezegd is, bij deze schuitjes met vrij volledige menging in de gasphase te maken hebben; na de eerste proef heb ik de schuitjes door asbestproppen van elkaar gescheiden, desondanks blijft het verschil in de samenstelling van den inhoud der vier schuitjes gering. Bij proef I zijn we blijkbaar over de geheele lengte van de buis in het gebied van cuprichloride. Bij de hoogere temperatuur van II ligt het evenwichtspunt nog in het gebied van de cuprochloride-smelt, de lijnen van fig. 22 zijn dan zoodanig verschoven, dat III de evenwichtslijn niet meer snijdt; het gehalte van deze smelt aan cuprichloride wordt bepaald door den partieelen chloordruk in het gasmengsel, dat er over heen stroomt. Het verschil tusschen de vier analyses van II moet wellicht verklaard worden uit het temperatuurverschil van de schuitjes.

Bij III vond ik, bij een lagere temperatuur en een grooter zuurstofgehalte, weer zuiver cuprichloride in alle schuitjes; bij IV was, in tegenstelling met I, de massa voor een klein deel omgezet in cuprochloride. Hier is ook het zoutzuurgehalte van het begingas lager, waardoor de reactielijn bij dezen totaal druk slechts voor een klein deel door het eigenlijke stabiliteitsgebied van cuprichloride loopt.

Om nu nog eens te trachten, een grooter verschil in samenstelling tusschen het begin en het eind van den katalysator te vinden, heb ik de buis op andere wijze gevuld. Bij proef V heb ik de buis over een lengte van ongeveer 25 cm met cuprichloride op scherven hardglas opgevuld; over deze lengte was de temperatuur van den oven vrijwel constant. Het was te verwachten, dat de katalysator zoo een grootere variatie in samenstelling zou geven, daarentegen werd het nu veel moeilijker, om monsters van den katalysator te nemen van verschillende plaatsen in de buis. Na afloop van de proef was duidelijk te zien, dat de massa voor in de buis gesmolten was geweest, terwijl achteraan het cuprichloride schijnbaar onveranderd was gebleven; de analyse wees echter uit, dat de massa daar toch nog ± 12 mol % cuprochloride bevatte. Een volgende proef (VI), werd gedaan in een kwartsbuis, met cuprichloride op stukjes kwarts, daar het hardglas door de smelt eenigszins werd aangetast; hier was de katalysator nergens gesmolten of zichtbaar samengesinterd. Toch bevatte ook hier

het cuprichloride volgens de analyse $\pm 10\%$ cuprochloride. Blijkbaar werd op deze wijze geen oxychloride verkregen; daarom heb ik proef VII gedaan met nog geringer zoutzuur-gehalte, en weer met cuprichloride op kwarts in een kwartsbuis. En hier bleek dan ook tenslotte in het begin van de buis oxychloride te ontstaan, als een zwarte, kristallijne massa, terwijl aan het eind op het oog onveranderd cuprichloride aanwezig was. Hier was het evenwicht, voor zoover dit nagegaan kon worden, vrijwel bereikt, terwijl de analyse voor het laatste deel ook op enkel cuprichloride wees. Blijkbaar was in het deel, waaruit het eerste monster werd genomen, nog slechts 70% van het cuprichloride in oxychloride omgezet; en bovendien wijst de analyse op 12% omzetting in cuprochloride.

Samenvattende kunnen we dus zeggen, dat de waarnemingen in overeenstemming zijn met wat we volgens het bovenstaande

TABEL XXIV.

No.	Temp. °C.	Duur uren.	O ₂ : HCl begin	Analyse
I	425—455	6	1 : 1	CuCl ₂
II	510—475	5	1 : 1	$\frac{\text{Cl}}{\text{Cu}} = 1,26 \ 1,21 \ 1,18 \ 1,24$
III	400—410	4	2 : 1	CuCl ₂
IV	425—450	12	2 : 1	$\frac{\text{Cl}}{\text{Cu}} = 1,93 \ 1,93 \ 1,95 \ 1,90$
V	465—485	12	2 : 1	$\frac{\text{Cl}}{\text{Cu}} = 1,40 \ 1,89 \ 1,87$
VI	425—455	11	2 : 1	$\frac{\text{Cl}}{\text{Cu}} = 1,90^5 \ 1,90$
VII	440—450	13	4 : 1	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\text{Cl}}{\text{Cu}} = 1,18 \ 1,90 \ 1,98 \\ \frac{\text{O}}{\text{Cu}} = 0,35 \ 0,10 \ 0. \end{array} \right.$

verwachten konden, we vinden in den katalysator achtereenvolgens verschillende stoffen, afhankelijk van het uitgangsgas en van de temperatuur; alleen het herhaaldelijk voorkomen van een mengsel van cuprichloride met $\pm 10\%$ cuprochloride, waar we óf zuiver cuprichloride zouden verwachten, óf cuprochloride met hoogstens een gehalte aan cupriverbinding als met de oplosbaarheid in de smelt zou overeenkomen, behoeft een nadere verklaring. Dit zou daarin kunnen liggen, dat bij deze temperaturen ook vast cuprichloride met cuprochloride mengkristallen kan vormen, tot een maximum van ongeveer 10% cupro. Een andere verklaring zou zijn, dat de omzetting in de vaste massa zoo langzaam verloopt, dat ook bij de proeven, welke twaalf uur hebben geduurd, de ontleding van het cuprichloride nog niet verder gevorderd is; of we zouden moeten aannemen, dat we ons daar telkens toevallig op de grens van de twee gebieden hebben bevonden.

Uit bepaling VII volgt, dat ook oxychloride na twaalf uur nog slechts voor 70% gevormd is. Maar als het een tijds kwestie was, zou bij de hogere temperatuur van V de omzetting in CuCl veel grooter geweest moeten zijn, dan bij VI. Daarom lijkt de eerste verklaring mij de meest waarschijnlijke.

8. DE WERKING VAN DEN KATALYSATOR.

De thermodynamische stelling, dat bij constante p en T , ζ een minimum moet zijn, wanneer eenige componenten met elkaar in evenwicht zijn, leidt, zooals bekend, voor gassen en verdunde oplossingen tot de voorwaarde $\sum n \log c = \text{constant}$, als c de concentratie en n het aantal moleculen in de reactievergelijking van elk der reageerende stoffen voorstelt. Hieraan ligt alleen ten grondslag de geldigheid van de eerste en de tweede hoofdwet.

Verder kan men de hypothese aannemen, dat altijd naast iedere reactie ook de tegengestelde reactie verloopt, zoodat elke bruto-reactie de superpositie is van de twee deelreacties, en dat voor de snelheid van deze twee afzonderlijke reacties geldt: $v = k c^n$, waarbij k alleen afhankelijk is van de temperatuur en van het medium. Dan moeten natuurlijk in het evenwicht de snelheden van de beide tegengestelde reacties gelijk worden, waarmee de

verhouding van de snelheidsconstanten voor de heen- en teruggaande reactie bepaald is.

Voor verschillende evenwichtsreacties, o. a. de joodwaterstofdissociatie, die door BODENSTEIN gemeten is, is deze hypothese in zeer goede overeenstemming met de gemeten reactiesnelheden. Maar in den laatsten tijd heeft BAUR¹⁾ er de aandacht op gevestigd, dat het voldoen van een reactieverloop aan deze hypothese een grensgeval schijnt te zijn. Veel gegevens over het snelheidsverloop van een reactie aan beide zijden van het evenwicht zijn er niet bekend; BAUR vermeldt nu, naast een aantal reacties, waar het snelheidsverloop in overeenstemming is met wat we volgens GULDBERG en WAAGE verwachten zouden, een aantal reacties in vloeistoffen, waarvoor dit niet het geval is, waar integendeel het evenwicht, van den eenen kant komende, veel sneller bereikt wordt, dan van den anderen kant.

Dit komt overeen met het gedrag van de reactie, die ik in hoofdstuk III beschreven heb. Wel hebben we daar met een oppervlakte-reactie te maken, wat altijd complicaties geeft, maar toch blijft het merkwaardig. De reacties, die BAUR als voorbeeld geeft, zijn alle van één type, het zijn overgangen van verschillende isomeren in de evenwichtsmengsels. Deze zouden dus allen mono $\rightleftharpoons$ monomoleculair moeten verlopen. Evenals bij de door mij gemeten reactie, kan ook hier het reactieverloop worden verklaard door de aanname, dat de snelheid van de brutoreactie op ieder moment evenredig is met den afstand tot het evenwicht, maar zonder dat er verband bestaat tusschen de snelheden van de heen- en de teruggaande reactie.

We komen dus tot de slotsom, dat we, als deze waarnemingen ook voor andere typen van reacties bevestigd zullen worden, óf de hypothese van twee tegengestelde reacties zullen moeten laten varen, óf zullen moeten verklaren, waarom deze twee reacties aan de eene zijde van het evenwicht plotseling zooveel sneller gaan loopen, dan aan de andere zijde.

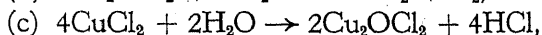
Dat in het evenwicht in het geheel geen omzetting meer zou plaats vinden, lijkt mij niet waarschijnlijk; voorloopig zullen we wel moeten aannemen, dat iedere reactie uit twee deelreacties

¹⁾ Z. physik. Chem. A 137 63 (1928).

bestaat, welke in het evenwicht elkaar opheffen, maar dat ons van de grootte van de snelheden van deze twee deelreacties overigens zeer weinig bekend is. Bij gasreacties aan of met vaste stoffen, waar we ook met adsorptie te maken krijgen, is dit laatste zeer zeker het geval.

Het is ook juist met behulp van deze deelreacties, dat we de katalytische werkzaamheid van de koperverbindingen voor de Deaconreactie bij die gassamenstellingen kunnen verklaren, waar zoo'n verbinding voor alle reacties stabiel is.

Uit het thermodynamische principe, dat de ζ van het totale systeem alleen maar dalen kan, volgt, zooals reeds op blz. 114 gezegd is, dat daar alleen die brutoreacties kunnen optreden, waarbij de gassamenstelling zich naar het evenwicht beweegt. Nemen we nu aan, dat naast iedere reactie ook de tegengestelde reactie optreedt, dan wil dit zeggen, dat bijvoorbeeld in het CuCl_2 -gebied bij de vier reacties



niet alleen (b) en (d) samen het gevormde oxychloride onmiddellijk omzetten, maar dat ook (d) sneller verloopt dan (b), als (a) en (c) van dezelfde orde van grootte zijn; zoodat het resultaat is, daar het gevormde oxychloride voor het grootste deel met zoutzuur reageert, dat er zuurstof en zoutzuur verdwijnen, en chloor en water gevormd worden. Ook voor de reacties met cuprichloride en cuprochloride vinden we een dergelijk resultaat.

Terwijl we tot nu toe alleen met de mogelijkheid gerekend hebben, dat we hier met een katalyse met tusschenproducten te maken zouden hebben, mogen we niet buiten beschouwing laten, dat — in de nomenclatuur van BÖESEKEN¹⁾ — naast of in plaats van deze chemische katalyse ook nog physische katalyse zou kunnen optreden.

We zouden immers ook kunnen aannemen, dat in het hierboven behandelde geval, waar onder de gassamenstelling CuCl_2 voor alle reacties bestendig is, de instelling van het gasevenwicht niet

¹⁾ Rec. trav. chim 46 574 (1927).

meer over oxychloride of cuprochloride verloopt, maar dat de reactie tusschen zuurstof en zoutzuur, die in de gasphase vrijwel niet plaats vindt, wel kan verlopen, wanneer de vereischte moleculen botsen in de nabijheid van het katalysatoroppervlak. Wanneer we nog niet in het CuCl_2 -gebied zijn, is het zeker, dat het gas met de vaste stof reageert, maar ook daar zou daarnaast een oppervlaktereactie kunnen plaats grijpen, die niet met een chemische reactie aan den katalysator verbonden is. Het is heel moeilijk uit te maken, of dit al of niet het geval is. Dat dit verschijnsel in geringe mate zal optreden, is lang niet onwaarschijnlijk, andere oppervlakken, zooals dat van het puimsteen en een glaswand, geven ook in een zoutzuur-luchtstroom wel een, hoewel zeer geringe, omzetting. Maar dat we hier toch in hoofdzaak met een reactie, waaraan de vaste stof deelneemt, te maken hebben, ligt dunkt mij voor de hand, als we letten op de overeenkomstige chemische eigenschappen van de andere chloriden, die nog als katalysator voor dit proces gebruikt kunnen worden. Zoo is bijv. MgCl_2 , dat bij deze temperaturen zoowel met zuurstof als met waterdamp kan reageeren, ook een zeer bruikbare katalysator.

9. SLOTBESCHOUWING.

Samenvattende kunnen we dus zeggen, dat een mengsel van zuurstof en zoutzuur, dat over cuprichloride stroomt, aanvankelijk met deze vaste stof op verschillende wijzen kan reageeren, terwijl uit de vaste stoffen, die daarbij ontstaan, volgens andere reacties weer cuprichloride teruggevormd kan worden. Nemen we aan, dat de snelheid van een reactie onafhankelijk is van de aanwezige hoeveelheid van de vaste stoffen, die er bij verdwijnen en gevormd worden, dan moet de conclusie zijn, dat op ieder punt van de buis slechts één vaste phase zal overblijven; de heterogene reacties, waarbij deze stof verdwijnt, verlopen met eindige snelheid; de reacties, waardoor de hierbij gevormde producten weer omgezet worden, verlopen echter sneller, zoodat de gasphase verandert, en wel in de richting van het gasevenwicht, de samenstelling van de vaste stof op den duur echter niet meer. Onder de normale omstandigheden voor het Deaconproces zal wellicht bij den gas-

aanvoer cuprochloride met opgelost cuprichloride in de reactieruimte kunnen voorkomen, terwijl verderop zeker cuprichloride de bestendige verbinding is; tusschen deze twee moet dan een scherpe scheiding voorkomen.

Voor iedere vaste phase is er echter een gebied aan weerszijden van het evenwicht, waar deze ten opzichte van alle mogelijke reacties stabiel is, zoodat dergelijke kringprocessen daar niet kunnen voorkomen. De evenwichtssamenstelling, die in de praktijk verkregen werd, ligt binnen het CuCl_2 -gebied. Vatten we nu elke reactie op als de som van twee deelreacties, dan geeft het verschil in snelheid van alle mogelijke deelreacties hier een eenvoudige verklaring voor de veranderingen in de gasphase.

De reactieschema's, die door verschillende schrijvers ter verklaring van de katalytische werking van cuprichloride gegeven zijn, zijn blijkbaar in het algemeen onvolledig geweest. De oorspronkelijke aanname van DEACON eischte daarentegen te veel: ook als een chloride alleen maar een oxyverbinding kan geven, of chloor kan ontwikkelen, zou het in analogie met het bovenstaande als katalysator moeten kunnen fungeeren, wanneer slechts tevens met voldoende snelheid in het eerste geval het oxychloride met zoutzuur, of in het tweede geval het cuprochloride met zuurstof en zoutzuur reageert. Het feit, dat zoowel magnesiumchloride als platinachloride en chloriden van de zeldzame aarden hier ook als katalysator gebruikt kunnen worden, is daarvoor al een bevestiging.

Wellicht zijn ook koperzouten daarom zulke goede katalysatoren, omdat ze op deze beide wijzen werkzaam kunnen zijn.

STELLINGEN.

I.

De optimumtemperatuur voor een exotherme gasreactie is bij een bepaalden katalysator afhankelijk van de stroomsnelheid van het gas.

NEUMANN. Z. angew. Chem. 35 130 (1922).

II.

Ten onrechte maken LEWIS en RANDALL bij het berekenen van de vrije energie geen gebruik van de reactiewarmten, welke uit evenwichtsmetingen afgeleid kunnen worden.

Thermodynamics 1923. Hoofdstuk XXIII e. v.

III.

Wanneer bij een gekatalyseerde gasreactie het gas, dat langs den katalysator stroomt, er niet aan geadsorbeerd wordt, zal het rendement van den katalysator grooter zijn, naarmate het gas minder gelegenheid heeft voor diffusie.

Proefschrift. Hoofdstuk VI.

IV.

Wanneer een waargenomen grootheid een rechte lijnige functie van een variabele is, is een van de twee noodzakelijke voorwaarden, waaraan de meest waarschijnlijke rechte moet voldoen, deze, dat de algebraïsche som van de afwijkingen gelijk nul is.

Proefschrift. Hoofdstuk III.

V.

De bezwaren, die VERSCHUUR aanvoert tegen de methode van MOESVELD ter berekening van reactieconstanten, zijn door Mej. DE MEESTER niet voldoende weerlegd.

Diss. Utrecht 1928.

VI.

Uit zijn proeven trekt BAUER ten onrechte de conclusie, dat triglyceriden niet trapsgewijs zouden verzeepen.

BAUER. Z. angew. Chem. **38** 832 (1925).

TREUB. Rec. trav. chim. **45** 328 (1926).

VII.

De aanname van een grenswaarde voor de adsorptie van een gas aan een vaste stof, is over het algemeen niet gerechtvaardigd.

HINSHELWOOD, Kinetics of Chemical Change
in Gaseous Systems. Oxfor 19d20, blz. 143.

VIII.

BAGDASARIAN geeft op blz. 156 van de Trans. Am. El. Soc. **51** (1927) een onjuiste toepassing van den fasenregel.

IX.

Naarmate de gegevens beter bekend worden, geven de toetsingen voor het Warmtetheorema van NERNST een gunstiger resultaat.

X.

De methode van FAJANS voor de titratie van halogenen met kleurstoffen, bijv. fluoresceïne, is over het algemeen niet aan te bevelen.

Z. anorg. allgem. Chem. **137** 22 (1924).

XI.

Tusschen de beide aannamen, die BÖESEKEN en LANGEDIJK geven voor den activeeringstijd van aromatische ketonen, kunnen experimenteele gegevens een beslissing brengen.

Rec. trav. chim. **46** 725 (1927).

XII.

De reactie met een verzadigde K_2PtCl_6 -oplossing op Rb en Cs naast elkaar en eventueel naast K, zooals BEHRENS aangeeft, is niet geschikt om deze elementen met zekerheid naast elkaar te herkennen.

BEHRENS-KLEY, Mikrochemische Analyse 1915, blz. 28 en 237.

XIII.

De beschouwingen, die ZWIKKER geeft over het verloop van de dampdrukken van metalen en zouten afhankelijk van de temperatuur, leveren een bevestiging voor deze gevallen van den regel van DE FORCRAND.

Physica 8 241 (1928).

Ann. Chim. Phys. [VII] 28 418 (1903).

XIV.

Bij het toepassen van de methode van VAN RAALTE voor de identificatie van vetten zal rekening gehouden moeten worden met de voorgeschiedenis van het vet, wil men tot cijfers komen, die onderling vergelijkbaar zijn.

BOKHORST. Diss. Amsterdam 1915.

v. RAALTE. Rec. trav. chim. 48 1058 (1929).
