

EVENWICHTSMETINGEN AAN BINAIRE
SYSTEMEN VAN ENKELE SULFATEN VAN
TWEewaARDIGE METALEN MET WATER
TOT IN HET KRITISCHE GEBIED

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DE GRAAD VAN DOCTOR IN DE
TECHNISCHE WETENSCHAPPEN AAN DE TECHNISCHE
HOGESCHOOL DELFT, OP GEZAG VAN DE RECTOR
MAGNIFICUS DR. IR. C. J. D. M. VERHAGEN, HOGLERAAR
IN DE AFDELING DER TECHNISCHE NATUURKUNDE,
VOOR EEN COMMISSIE UIT DE SENAAT TE VERDEDIGEN
OP WOENSDAG 25 JUNI 1969 TE 16.00 UUR

DOOR

PAUL MARIA ANTONIE BROERS

scheikundig ingenieur
geboren te Budel



DELFTSCHE UITGEVERS MAATSCHAPPIJ N.V. DELFT 1969

1214 7142
69-007021

Dit proefschrift is goedgekeurd door de promotor
PROF. DR. IR. G. A. M. DIEPEN.



Aan mijn moeder

Aan Joske

Mijn oprechte dank betuig ik aan allen die in welke vorm dan ook een bijdrage hebben geleverd aan het tot stand komen van dit proefschrift.

I N H O U D

Inleiding	7
Litteratuur	8
Hoofdstuk I	
DE RUIMTEFIGUUR VAN BINAIRE ZOUT-WATER-SYSTEMEN WANNEER HYDRAATVORMING OPTREEDT	
1. De meest voorkomende ruimtefiguur: de hydraten hebben incongruente smeltpunten	9
2. De ruimtefiguur wanneer de hydraat-vloeistof-gas-lijn de kritische lijn snijdt	14
Hoofdstuk II	
BEREIDING EN ZUIVERHEIDSCONTROLE VAN DE COMPONENTEN	
1. CuSO_4	17
2. MnSO_4	21
3. NiSO_4	21
4. CoSO_4	26
Litteratuur	27
Hoofdstuk III	
DE MEETMETHODEN	
1. De dilatometer	28
2. De tensimeter	30
3. De glasveer	31
Litteratuur	37
Hoofdstuk IV	
METINGEN AAN HET SYSTEEM $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	
1. Inleiding	38
2. Meetresultaten	40
3. Berekeningen	45
4. Vergelijking met de litteratuurwaarden	48
Litteratuur	51

Hoofdstuk V

METINGEN AAN HET SYSTEEM $\text{MnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$

1. Inleiding	52
2. Meetresultaten	52
3. Berekeningen	55
4. Vergelijking met de litteratuurwaarden	56
Litteratuur	59

Hoofdstuk VI

METINGEN AAN HET SYSTEEM $\text{NiSO}_4\text{-H}_2\text{O}$

1. Inleiding	60
2. Meetresultaten	60
3. Berekeningen	66
4. Vergelijking met de litteratuurwaarden	71
Litteratuur	77

Hoofdstuk VII

METINGEN AAN HET SYSTEEM $\text{CoSO}_4\text{-H}_2\text{O}$

1. Inleiding	78
2. Meetresultaten	79
3. Berekeningen	86
4. Vergelijking met de litteratuurwaarden	89
Litteratuur	98

Hoofdstuk VIII

VERGELIJKING VAN DE VIER ONDERZOCHE SYSTEMEN

1. De dampspanningen	99
2. De vorming van H_1 uit H_0	102
3. Conclusie	103
Litteratuur	104

Appendix

De fugaciteit	105
Litteratuur	108

Summary	109
---------	-----

INLEIDING

Wanneer men de litteratuur over de binaire systemen van zouten met water, waarbij hydraten als verbinding kunnen optreden, beschouwt, blijkt duidelijk dat er in het algemeen weinig fasenevenwichtsmetingen aan gedaan zijn. In veel gevallen is men het niet eens over de verbindingen (hydraten) die stabiel kunnen optreden en kan men niet nauwkeurig aangeven bij welke temperatuur het ene hydraat in het andere overgaat. In een aantal gevallen zijn deze overgangen gemeten met een differentieel thermische analyse-apparatuur, waarbij de te onderzoeken stof nooit in evenwicht kan komen met de andere fasen. Aan dampspanningsmetingen treft men slechts enkele meestal slecht met elkaar overeenstemmende waarden aan bij niet al te hoge temperaturen.

De reden van dit alles dient gezocht te worden in de dikwijls zeer langzame evenwichtsinstelling, vooral bij vast-gas-evenwichten en bij temperaturen beneden 100°C . Tevens maakt het optreden van één of meer metastabiele hydraten het geheel vaak zo onduidelijk, dat men meestal, en vooral bij evenwichten van twee vaste fasen naast gas, niet weet of men evenwichtsdrukken meet en zo ja van welk evenwicht. Aan de verbindingen met het laagste watergehalte die in de hier beschouwde systemen optreden zijn vrijwel nooit dampspanningsmetingen verricht, omdat het bijzonder moeilijk is deze verbindingen in zuivere vorm te bereiden.

Bij de sulfaten van de tweewaardige metalen NiSO_4 , CoSO_4 , MnSO_4 , CuSO_4 enz. treft men veel hydraten aan. Er treedt in deze groep van sulfaten een monohydraat op waarover maar zeer weinig gegevens bekend zijn. Een opmerkelijke eigenschap die deze monohydraten alle blijken te bezitten is, dat ze naar hogere temperaturen steeds slechter in water oplossen. Het water is zo hecht gebonden (de hydratatiewarmte is met een waarde van 5 - 7 kcal/mol H_2O ongeveer tweemaal zo groot als die van veel andere hydraten) dat de dampspanning van het driefasenevenwicht $1\text{aq}-0\text{aq}-\text{gas}$ ook bij 200 - 300°C nog laag is ten opzichte van die van zuiver water.

De naar hogere temperatuur steeds kleiner wordende oplosbaarheid doet de driefasenlijn 1aq-L-G steeds dichter tot het LG-evenwicht van water naderen. Hierdoor zal in de buurt van het kritisch punt van water (374°C en 218 atm.) een snijding van de vaste stof-vloeistof-gas-lijn met de kritische lijn kunnen optreden.

Verschillende auteurs hebben hierop gewezen^{1,2,3}. Zowel Smits¹ als Benrath² geven tevens aan dat bij dit kritisch eindpunt het hydraat met één mol kristalwater nog steeds aanwezig is. Dit zou dus naast fluïde fase kunnen bestaan.

Deze opmerking berust bij beide auteurs op een bestudering van de T-x-figuur van deze systemen in de buurt van het kritische punt van water, doch een experimenteel bewijs is door hen niet geleverd omdat ze de vaste fasen niet hebben geanalyseerd. Dit is begrijpelijk, omdat deze analyse grote moeilijkheden opgeleverd zou hebben.

Scheffer³ geeft aan dat dit verschijnsel zou kunnen optreden bij een aantal silicaten. Zekerheid omtrent deze bewering zou echter verkregen kunnen worden door het meten van de driefasenlijn 1aq-0aq-gas tot hogere temperaturen (voorbij het kritisch punt van water). Wil inderdaad in het kritisch eindpunt 1aq naast fluïde fase voorkomen dan mag de 1aq-0aq-gas lijn nergens de dicht onder de dampspanningslijn van water lopende driefasenlijn 1aq-vloeistof-gas snijden.

De opzet van het onderzoek was nu om de p-T-x-ruimtefiguren van een aantal sulfaten van tweewaardige metalen met water te onderzoeken en hierbij in het bijzonder aandacht te besteden aan de driefasenlijn 1aq-0aq-gas om zo tot een gefundeerde uitspraak te kunnen komen over het al of niet optreden van zouten met één mol kristalwater naast een sterk gecompriëerde stoomfase bij temperaturen boven het kritisch punt van water.

LITTERATUUR

1. Smits, A. Z. physik. Chem. 135, 63 (1928).
2. Benrath, A. Z. anorg. Chem. 247, 147 (1941).
3. Scheffer, F.E.C. Heterogene evenwichten in unaire en binaire stelsels, Delft 1960, pag. 142.

HOOFDSTUK I

DE RUIMTEFIGUUR VAN BINAIRE ZOUT-WATER-SYSTEMEN WANNEER HYDRAATVORMING OPTREEDT

I.1 DE MEEST VOORKOMENDE RUIMTEFIGUUR: de hydraten hebben incongruente smeltpunten.

De twee-, drie-, en vierfasenevenwichten die in een binair stelsel kunnen optreden kan men alle weergeven in een p-T-x ruimtefiguur, waarbij p de druk, T de temperatuur en x de samenstelling is. Zulk een ruimtefiguur, die karakteristiek is voor een bepaald systeem, kan met een p-T projectie in combinatie met een T-x projectie in het platte vlak worden weergegeven. Men heeft aan deze twee projecties voldoende gegevens om de gehele ruimtefiguur stap voor stap op te bouwen door het achter elkaar plaatsen van doorsneden.

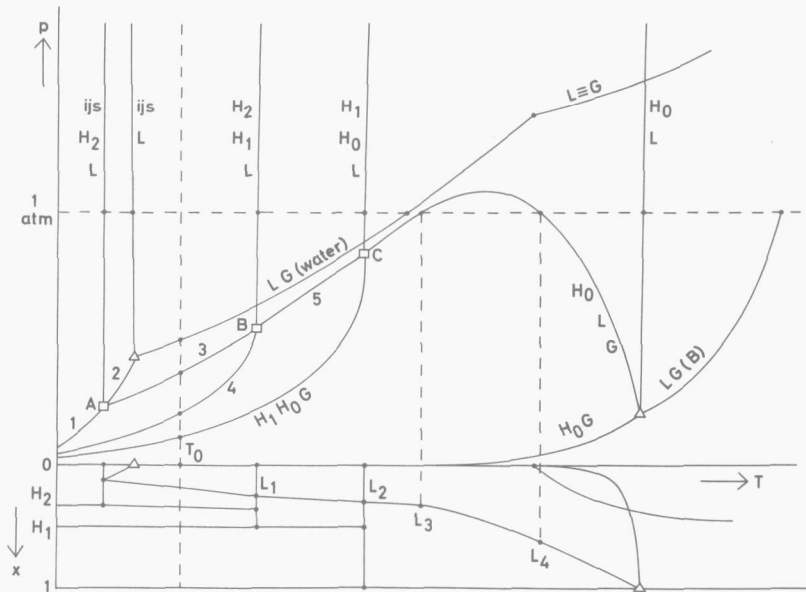
Wanneer men binaire zout-water-systemen beschouwt waarbij verbindingen (hydraten) optreden, dan heeft men in het algemeen te maken met twee componenten die veel in vluchtigheid schelen en die dissociërende verbindingen vormen. In de gasfase bevindt zich uitsluitend waterdamp, in de vloeistoffase bestaan de verbindingen doorgaans niet.

Figuur 1 geeft een p-T- en T-x-projectie aan van een zout-water systeem met de hydraten met één molecuul kristalwater (H_1^*) en met twee moleculen (H_2). Het vaste anhydrische zout wordt aangegeven met H_0 , de vloeistoffase met L, de gasfase met G.

De met Δ aangegeven punten zijn de tripelpunten (driefasenpunten) van de zuivere stoffen. De met \square aangegeven punten zijn quadrupelpunten (vierfasenpunten). In deze figuur is bij de laagste temperatuur het hydraat met het hoogste watergehalte aangegeven zoals in de praktijk meestal het geval is. Wanneer we de driefasenlijn H_2LG naar hogere temperatuur vervolgen komen we in punt B. Bij deze temperatuur valt het

* Zouten zonder kristalwater zullen in het vervolg worden aangeduid met H_0 ; wanneer één mol kristalwater aanwezig is met H_1 enz.

hydraat uiteen en geeft een lager hydraat (H_1) en een vloeistof die aan beide hydraten verzadigd is. Boven deze temperatuur kan het H_2 niet meer stabiel voorkomen, behalve wanneer de driefasenlijn H_2H_1L een positieve helling heeft. Aangezien deze lijn over het algemeen erg steil loopt moet men onder hoge druk werken om het H_2 enkele



Figuur 1. De p-T-en T-x-projectie van een zout-water systeem wanneer hydraatvorming optreedt.

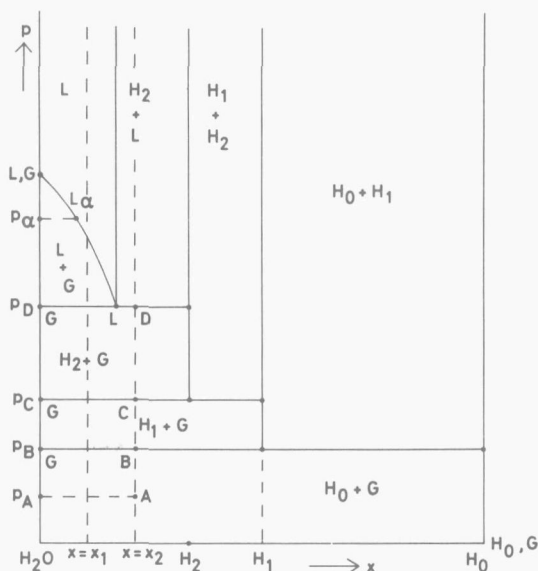
- | | |
|------------------------------|-----------------------------|
| 1. driefasenlijn ijs H_2 G | 4. driefasenlijn H_2H_1 G |
| 2. driefasenlijn ijsLG | 5. driefasenlijn H_1LG |
| 3. driefasenlijn H_2LG | |

graden hoger stabiel aan te treffen. Het "smelten" van het H_2 in punt B noemt men incongruent smelten omdat de hierbij ontstane vloeistof niet de samenstelling van het hydraat heeft maar méér water bevat. Bovendien ontstaat ernaast een nieuwe vaste fase (H_1).

Bij verdere temperatuurverhoging zal men de H_1LG -lijn volgen tot men tenslotte in punt C komt, waar het hydraat ook weer onder incongruente smelting zal overgaan in het waterrijke zout (H_0) en een vloeistof-fase L_2 (zie figuur 1, T-x projectie).

Boven dit quadrupelpunt C kunnen bij normale drukken geen hydraten meer stabiel voorkomen.

Een p - x doorsnede bij een temperatuur T_0 geeft de stabiliteitsgebieden van de hydraten goed aan (zie figuur 2).



Figuur 2. Een p - x doorsnede door de in fig. 1 geprojecteerde ruimtefiguur bij een temperatuur T_0 .

Wanneer men een vat vult met H_0 + waterdamp zodat men een samenstelling $x = x_2$ heeft bij een druk p_A (punt A in figuur 2) dan ziet men, wanneer bij constante temperatuur de druk omkeerbaar verhoogd wordt, het volgende gebeuren: Bij de eerste drukverhoging zal de gasfase dichter worden zonder dat er verandering in de vaste fase (H_0) komt. Zodra men bij B aankomt zal het H_0 reageren met de gasfase en de verbinding H_1 vormen. Tijdens deze reactie blijft de druk constant hoewel het gasvolume steeds kleiner wordt. Men heeft dan het driefasen-evenwicht H_1H_0G bereikt dat monovariant is zoals uit de fasenregel volgt. Omdat men de temperatuur gekozen heeft ligt de druk vast en blijft dezelfde waarde houden tot één van de fasen verdwenen is. In

dit geval zal dat de fase H_0 zijn. Vanaf dit moment zal de druk weer gaan oplopen en passeert men een gebied waar het hydraat H_1 stabiel voorkomt. De waterdampspanning boven het hydraat kan dan toenemen van p_B tot p_C zonder dat de samenstelling ervan verandert. Wanneer men bij drukverhoging in punt C is aangekomen heeft men voor het eerst te maken met het driefasenevenwicht H_2H_1G . Onder constant blijven van de druk zal nu dus het H_1 met de gasfase reageren tot het hydraat H_2 en pas als alle H_1 verdwenen is zal de druk kunnen oplopen. Het systeem doorloopt dan het gebied waar het hydraat H_2 stabiel naast waterdamp kan voorkomen, wanneer $p_C < p < p_D$ is. Bij de druk p_D van punt D zal voor het eerst vloeistof ontstaan doordat het H_2 met waterdamp reageert tot een oplossing L: het driefasenevenwicht H_2LG treedt op. Deze omzetting gaat zo lang door bij constante druk (p_D) totdat de gasfase geheel verdwenen is. Men bereikt dan het gebied waar het hydraat H_2 stabiel naast vloeistoffase kan voorkomen. De samenstelling van de vloeistof is in het algemeen weinig drukafhankelijk en wordt in figuur 2 door de van punt L uitgaande vrijwel verticale lijn voorgesteld.

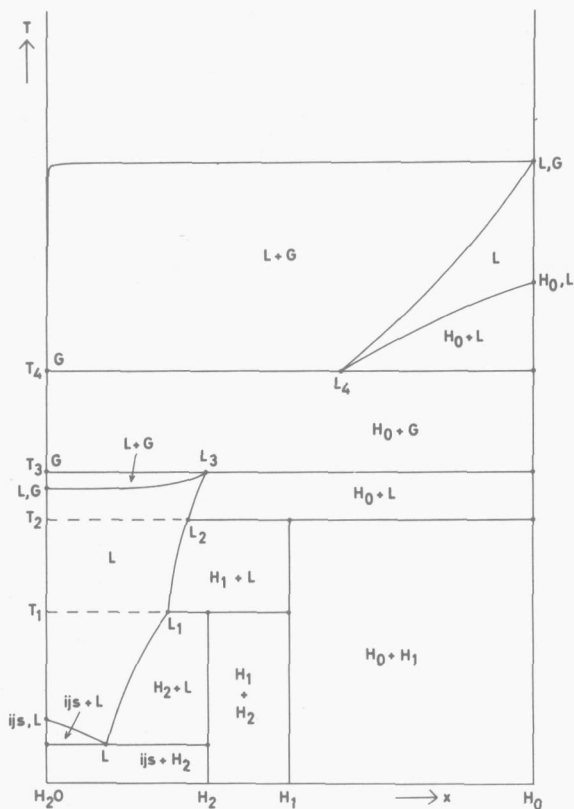
In figuur 2 is tevens te zien dat men, uitgaande van een samenstelling $x = x_1$, bij drukken boven p_D eerst in het vloeistof-gas gebied zou zijn aangekomen om vervolgens het gebied van de onverzadigde oplossingen te bereiken. Bij samenstellingen met een groter zoutgehalte dan die van $x = x_2$ kan men in het gebied van H_1 naast H_2 of H_1 naast watervrij zout komen.

Wanneer men zich voorstelt dat figuur 2 geldt voor kamertemperatuur en men legt het water vrije zout aan de lucht, die een waterdampspanning van $p = p_\alpha$ heeft, dan zal het zout eerst H_1 vormen, vervolgens H_2 en tenslotte gaan vervloeien, dat wil zeggen: het H_2 vormt met de waterdamp een verzadigde oplossing L. Men heeft dan het driefasenevenwicht H_2LG . De druk hiervan, p_D , is echter nog steeds lager dan die van de omringende lucht. Het H_2 zal dan ook volledig omgezet worden en de oplossing, die dan ontstaat, zal nog steeds verder water aantrekken totdat de onverzadigde oplossing L_α ontstaat die dezelfde waterdampspanning heeft als de omringende lucht.

Wil men weten hoe een hydraat zich gedraagt wanneer het bij constante druk verwarmd wordt, dan dient uit de p-T-en T-x-projecties een T-x

doorsnede gemaakt te worden. Figuur 3 geeft een voorbeeld van zulk een doorsnede, gemaakt bij een druk van 1 atm.

Wanneer men een vulling van bijvoorbeeld zuiver H_2 gaat verwarmen ziet men het volgende:



Figuur 3. Een T-x doorsnede door de in fig. 1 geprojecteerde ruimtefiguur bij $p = 1$ atm.

Tot een temperatuur T_1 blijft de stof onveranderd. Dan ontstaat vloeistof doordat H_2 overgaat in H_1 onder vorming van een vloeistof met samenstelling L_1 . De temperatuur blijft dan zolang constant totdat alle H_2 omgezet is, omdat het monovariante evenwicht H_2H_1L optreedt waarvan men de druk op 1 atm. houdt. Zulk een omzetting gaat meestal met een positieve volumeverandering gepaard. Zodra alle H_2 verdwenen is stijgt de temperatuur regelmatig van T_1 tot T_2 waarbij de vaste stof niet van

samenstelling verandert terwijl de vloeistoffase van samenstelling L_1 naar L_2 gaat. Bij temperatuur T_2 bereikt men het monovariante evenwicht H_1H_0L : H_1 zal hier bij constante temperatuur volledig overgaan in H_0 en L_2 . Men heeft in T_2 de hoogste temperatuur bereikt waarbij, bij de gekozen druk, een hydraat stabiel kan voorkomen. Bij verdere temperatuurverhoging doorloopt men tot T_3 het gebied waar H_0 naast vloeistoffase voorkomt. In T_3 gaat de vloeistof met samenstelling L_3 over in H_0 en een gasfase die uit vrijwel zuiver waterdamp bestaat. Vervolgens passeert men het gebied van $H_0 + G$ om dan bij de veel hogere temperatuur T_4 , - in de buurt van het smeltpunt van het zout -, het merkwaardige verschijnsel te zien optreden dat $H_0 +$ gasfase weer een vloeistoffase (met samenstelling L_4) geven! Dit effect, tegengesteld aan dat wat bij T_3 optreedt, ontstaat doordat men in de p-T projectie tweemaal de H_0LG -lijn snijdt. Men noemt de temperatuur T_4 het tweede kookpunt van het systeem bij de gekozen druk omdat bij afkoeling bij deze temperatuur een vloeistoffase (L_4) onder afscheiding van een vaste stof (H_0) overgaat in gasfase (G). De temperatuur T_4 blijft constant tot alle H_0 verdwenen is waarna men in het L + G gebied komt.

Wanneer men H_1 als vulling gekozen had zou men ongeveer dezelfde effecten gevonden hebben behalve uiteraard bij T_1 (zie figuur 3). Bij een vulling van H_2 met water, waarbij de $x < x_{L_1}$, zouden de effecten bij T_1 en T_2 niet opgetreden zijn.

Men gebruikt deze T-x doorsnede bij $p = 1$ atm. dikwijls bij dilatometrische metingen zoals uit Hoofdstuk III blijkt.

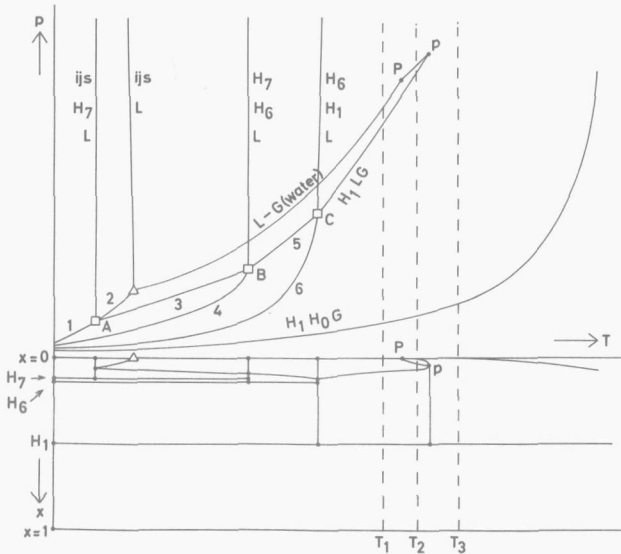
I.2 DE RUIMTEFIGUUR WANNEER DE HYDRAAT-VLOEISTOF-GAS-LIJN DE KRITISCHE LIJN SNIJDT.

Vrijwel alle hydraatvormende zouten zijn bij een temperatuur van 250 à 300°C alleen maar in de watervrije vorm aanwezig, maar een groep van de sulfaten van de tweewaardige metalen vormt hierop een uitzondering. De hier onderzochte systemen behoren alle tot deze groep. Bij temperatuurverhoging vormen zij een monohydraat, dat stabiel is tot zelfs boven het kritisch punt van water, zodat hier de driefasenlijn H_1LG in het eerste kritische eindpunt eindigt.

In figuur 4 zijn de p-T- en T-x-projectie van zulk een systeem

aangegeven. Hierbij is aangenomen dat als hydraten H_7 , H_6 en H_1 voorkomen, zoals dat bij CoSO_4 het geval is. In de p-T projectie zien we 3 quadrupelpunten optreden: A, B en C. In afwijking van de normale ruimtefiguur (figuur 1) eindigt hier de vanaf quadrupelpunt C naar hogere temperatuur lopende driefasenlijn H_1LG niet in een quadrupelpunt H_0H_1LG , maar nadert de H_1LG -lijn geleidelijk dichter tot de kooklijn van water doordat de oplosbaarheid van het H_1 afneemt, en snijdt zij tenslotte de van het kritisch punt van water P uitgaande kritische lijn in p. In het kritisch eindpunt p is dus H_1 in evenwicht met fluïde fase!

De driefasenlijnen H_7H_6G en H_6H_1G eindigen respectievelijk in de quadrupelpunten B en C. De driefasenlijn H_1H_0G echter ligt bij de temperatuur van deze quadrupelpunten nog zéér laag in druk en gaat pas bij hogere temperatuur steiler verlopen. Zoals figuur 4 laat zien loopt deze

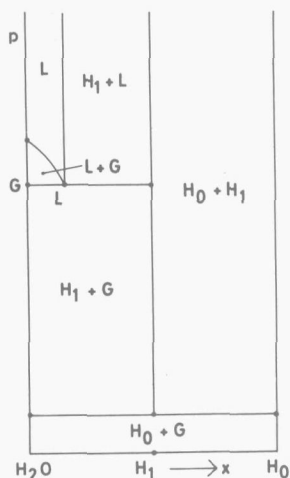


Figuur 4. De p-T-en T-x-projectie van het ruimtemodel van een zout-water systeem wanneer bij het kritisch eindpunt een hydraat naast fluïde fase voorkomt.

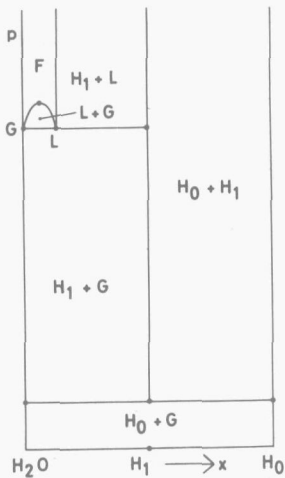
- | | |
|-----------------------------|----------------------------|
| 1. driefasenlijn ijs H_7G | 4. driefasenlijn H_7H_6G |
| 2. driefasenlijn ijsLG | 5. driefasenlijn H_6LG |
| 3. driefasenlijn H_7LG | 6. driefasenlijn H_6H_1G |

lijn als het ware onder het kritisch punt door en gaat geleidelijk over in de driefasenlijn H_1H_0F .

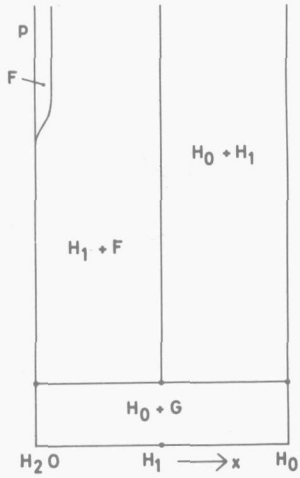
Bij zéér hoge temperatuur wordt het systeem ternair door het ontleden van de sulfaten; het kan zelfs quaternair worden doordat bij deze ontleding zuurstof vrijkomt. Er bestaat dus geen tripelpunt van het water-vrije zout en men kan geen tweefasenlijn H_0G aangeven.



Figuur 5.
p-x doorsnede bij $T = T_1$
(zie fig. 4).



Figuur 6.
p-x doorsnede bij $T = T_2$
(zie fig. 4).



Figuur 7.
p-x doorsnede bij
 $T = T_3$ (zie fig. 4).

In de figuren 5, 6 en 7 zijn achtereenvolgens de p-x doorsneden bij de temperaturen T_1 , T_2 en T_3 uit figuur 4 aangegeven. In figuur 6 ziet men een L + G gebied met een kritisch punt. Dit gebied wordt naar hogere temperatuur steeds kleiner om tenslotte tot een punt samen te trekken op de H_1LG -lijn. Bij verdere temperatuurverhoging valt de scheiding tussen de gebieden $H_1 + G$ en $H_1 + L$ weg en ontstaat één groot gebied van H_1 naast fluïde fase (figuur 7).

HOOFDSTUK II

BEREIDING EN ZUIVERHEIDSCONTROLE VAN DE COMPONENTEN

Er werd uitgegaan van in de handel verkrijgbare p.a.-stoffen van de merken Fluka, U.C.B. en Merck. Bij ieder systeem werden minstens twee verschillende producten gebruikt waarbij nooit enige systematische afwijking geconstateerd is. De verontreiniging aan kationen werd nagegaan door bepaling van het metaalgehalte, de anionen-verontreiniging door bepaling van het sulfaatgehalte. De hoeveelheid kristalwater werd gevonden door verhitten tot ca. 400°C tot constant gewicht. Meestal was van ieder zout slechts één hydraat verkrijgbaar. De andere hydraten werden hieruit bereid met de zogenaamde overstroommethode die in paragraaf 1 van dit hoofdstuk zal worden besproken.

II.1 CuSO_4 .

Gebruikt werden p.a. producten van Fluka en U.C.B., alle in de vorm van H_5 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

De resultaten van de analyses van het kopergehalte en sulfaatgehalte (uitgedrukt in gew. % van het 0 aq) zijn in tabel 1 vermeld. Hierbij is tevens het door verhitten gevonden gewichtspercentage water van het H_5 -product gegeven.

Tabel 1

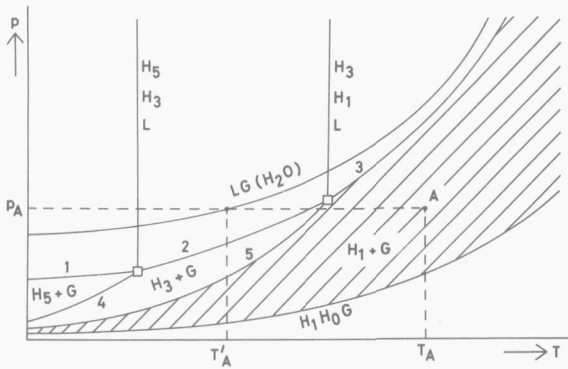
Gehalte	Fluka	U.C.B.	Theoretisch (volledig zuiver)
Cu	39,73	39,70	39,81
SO_4	60,18	60,14	60,19
H_2O	36,08	36,08	36,08

Het koper werd bepaald door electrolyse (litt. 1, pag. 63), het sulfaat als bariumsulfaat (litt. 1, pag. 88/89). Bij de bepaling van het water-

gehalte werd het product eerst enige tijd (bv. 24 uur) op ca 150°C gebracht om spatten bij 400°C te voorkomen.

Uitgaande van deze H₅-producten werd het H₁ gemaakt. In de literatuur vindt men meestal als bereidingsmethode van hydraten met een watergehalte lager dan dat van het uitgangspanduct een verhitting in een droogstoof of oven, al of niet met overleiden van warme lucht²⁻⁶ waarbij echter zelden één vaste fase ontstaat. Men krijgt zo namelijk een mengsel van hydraten dat volledig ongeschikt is voor het verrichten van dampspanningsmetingen.

Daarom werd door ons een andere methode gekozen, de zogenaamde over-stroommethode, die in een voorgaande publicatie⁷ uitvoerig is beschreven. Hierbij maakt men er gebruik van dat ieder hydraat een bepaald stabiliteitsgebied heeft waar het naast waterdamp kan voorkomen. In figuur 8 zijn in de schematische p-T projectie van het systeem CuSO₄-H₂O deze gebieden aangegeven.

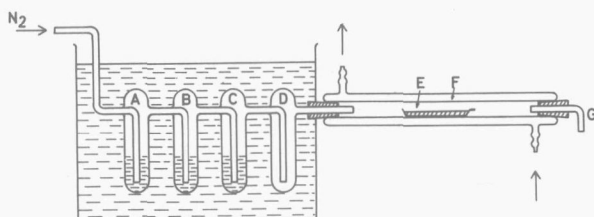


Figuur 8. Schematische p-T projectie van het systeem CuSO₄-H₂O.

- | | |
|------------------------------------|---|
| 1. driefasenlijn H ₅ LG | 4. driefasenlijn H ₅ H ₃ G |
| 2. driefasenlijn H ₃ LG | 5. driefasenlijn H ₃ H ₁ G. |
| 3. driefasenlijn H ₁ LG | |

Wanneer men, uitgaande van H₅ of H₀, een eindfase H₁ wil verkrijgen dan dient men het zout op een zodanige druk (waterdampspanning) en temperatuur te brengen dat het zich ergens in het in figuur 8 gearceerde gebied bevindt. Men zal dan in het algemeen bij niet te lage

temperatuur willen werken, omdat anders de omzettingssnelheid erg laag is. Heeft men zo de condities gekozen die met punt A in figuur 8 overeenkomen dan betekent dit, dat het hydraat bij een temperatuur T_A in contact gebracht wordt met waterdamp van een druk p_A . In figuur 9 is de apparatuur hiervoor geschetst.

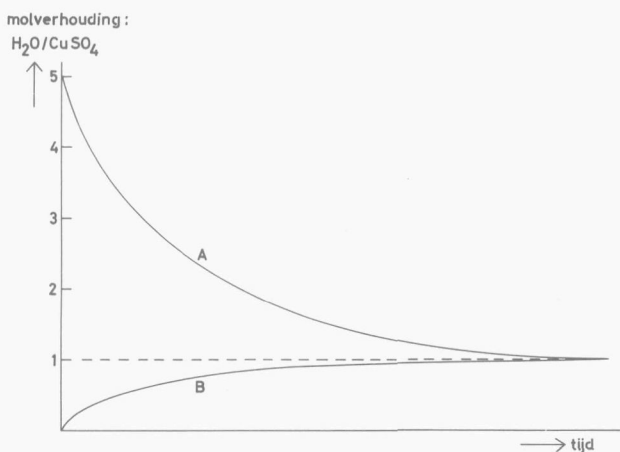


Figuur 9. Schets van de opstelling voor de bereiding van hydraten volgens de overstroommethode.

Het ingeleide stikstofgas passeert hierbij de wasflessen A, B en C, die met water gevuld zijn, waarbij het verzadigd raakt aan waterdamp van de gewenste druk (p_A). Deze druk wordt bereikt door de thermostaat waarin zich de wasflessen bevinden op de temperatuur T'_A (zie figuur 8) te houden. Wasfles D is leeg en dient om eventueel meegevoerde waterdruppels op te vangen. - Bij de proeven bleek, dat alleen de hoeveelheid water in wasfles A duidelijk afnam zodat we kunnen aannemen dat na het passeren van de derde wasfles de verzadigingsdruk zeker bereikt was.- Na de wasflessen komt het gasmengsel in de ruimte waarin zich het schuitje E, gevuld met hydraat, bevindt. Deze ruimte wordt op de gewenste temperatuur (T_A) gehouden doordat water of olie van die temperatuur door de dubbele wand F gepompt wordt. Na passeren van het schuitje stroomt het gas door G uit. Het schuitje wordt steeds na enkele uren gewogen. Om te voorkomen dat na plaatsen van het schuitje in de overstroomapparatuur condensatie van waterdamp op de, aanvankelijk nog koude, vulling plaatsvindt, wordt pas gasmengsel overgeleid zodra dit schuitje zich ca 10 minuten in de apparatuur bevindt.

Wanneer men de uit de gewichtsverandering berekende brutosamenstelling uitzet tegen de tijd krijgt men in het algemeen een curve van de

gedaante van een van de beide krommen, die in figuur 10 aangegeven zijn.



Figuur 10. Schematisch verloop van het watergehalte bij dehydratatie van $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (lijn A) en hydratatie van CuSO_4 (lijn B) bij toepassing van de overstroommethode.

Kurve A geeft de gewichtsafname van H_5 aan. Kurve B de gewichtstoename van H_0 . Uiteraard hangt de vorm van de kurven sterk af van de condities waaronder het H_1 wordt gevormd.

Aanvankelijk werd H_0 uit H_5 gemaakt door verhitting op ca 400°C gedurende 2×24 uur. Dit produkt werd dan bij een temperatuur $T_A = 90^\circ\text{C}$ en bij een waterdampspanning $p_A = 245$ mm (zie figuur 8) gerehydrateerd waarbij binnen 4 uur kwantitatief H_1 ontstond: na 4 uur 1,02 aq, na 70 uur 1,01 aq.

Onder dezelfde condities werd ook H_5 in de overstroom-apparatuur gebracht. Het duurde nu aanmerkelijk langer, namelijk ca 40 uur, voordat het product volledig omgezet was in H_1 . Het vervallen van de 0 aq bereiding en het ontstaan van een product dat zéér dicht bij de juiste samenstelling lag (namelijk 1,005 aq bij 10 verschillende charges) heeft ons echter doen besluiten om toch de bereiding rechtstreeks uit H_5 te kiezen.

II.2 MnSO_4 .

Gebruikt werden p.a. producten van Merck en U.C.B. beide in de vorm van H_1 .

In tabel 2 zijn de resultaten van de analyses van het mangaan- en sulfaatgehalte (uitgedrukt in gew. % van het H_0) vermeld. Tevens is hierbij het door verhitting gevonden gewichtspercentage water van het H_1 aangegeven.

Tabel 2

Gehalte	Merck	U.C.B.	Theoretisch (volledig zuiver)
Mn	36,33	36,31	36,38
SO_4	63,57	63,58	63,62
H_2O	10,63	10,62	10,66

Het Mn werd bepaald als $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (litt. 1, pag. 75), het sulfaat als BaSO_4 (litt. 1, pag. 88/89). Het H_1 , nodig voor het onderzoek, behoefde hier niet uit een ander hydraat gemaakt te worden maar was in zuivere vorm verkrijgbaar, omdat het bijzonder gemakkelijk uit H_5 ontstaat. Het stabiliteitsgebied van het H_1 naast oplossing is bij MnSO_4 namelijk veel groter dan bij de andere onderzochte sulfaten en begint reeds bij $24,5^\circ\text{C}^8$.

II.3 NiSO_4 .

Voor het onderzoek werden p.a. producten van Merck, Fluka en U.C.B. gebruikt, alle in de vorm H_6 .

In tabel 3 zijn de resultaten van de analyses van het nikkel- en sulfaatgehalte (uitgedrukt in gew. % van het H_0) vermeld. Het door verhitting gevonden gewichtspercentage water van het H_6 is hierbij eveneens aangegeven.

Tabel 3

Gehalte	Merck	Fluka	U.C.B.	Theoretisch (volledig zuiver)
Ni	37,86	37,93	37,85	37,93
SO ₄	62,04	62,00	62,01	62,07
H ₂ O	41,10	41,08	41,04	41,12

Het Ni werd bepaald met dimethylglyoxim (litt. 1, pag. 78), het sulfaat als BaSO₄ (litt. 1, pag. 88/89). De bereiding van het H₁ geschiedde weer met de overstroommethode zoals bij CuSO₄ (zie Hoofdstuk II.1) is beschreven. Aanvankelijk werd getracht om het H₁ rechtstreeks uit H₆ te maken. In tabel 4 zijn de gegevens verzameld van de dehydratatie van H₆ bij verschillende omstandigheden. T_A is hierin de temperatuur van het hydraat en p_A de partiële waterdampspanning in het waterdampstikstofmengsel, dat over het schuitje geleid werd (zie figuur 8).

Tabel 4

T _A	p _A	na	brutosamenstelling(aq)	na	brutosamenstelling(aq)
75°C	150 mm Hg	75 u	3,85		
95°C	200 mm Hg	1 $\frac{3}{4}$ u	3,95	115 u	1,24
		4 u	3,85	139 u	1,23
		21 u	3,28	184 u	1,19
		45 u	2,38		
90°C	350 mm Hg	23 u	4,38	729 u	2,37
		46 u	3,59	897 u	2,22
		76 u	3,38	1064 u	2,10
		140 u	3,16	1189 u	1,94
		187 u	3,10	1331 u	1,85
		307 u	2,80	1570 u	1,71
		450 u	2,65	1996 u	1,52
		610 u	2,50	2136 u	1,46

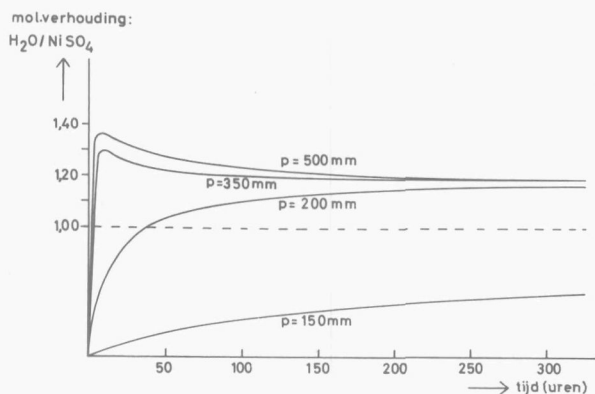
Het eerste dehydratatie-experiment leverde na 75 uur een product op dat nog nauwelijks water was verloren (samenstelling: NiSO₄·3,85 H₂O).

Een nieuwe serie, bij hogere temperatuur uitgevoerd, gaf wel een product dat ongeveer de gewenste samenstelling had, (na 184 uur 1,19 aq) doch het was door zijn kleiachtige vorm niet erg geschikt voor de metingen. Om dit te kunnen vermijden werd de dehydratatie enige malen bij een hogere waterdampspanning (350 mm Hg) uitgevoerd. Deze, minder snelle, dehydratatie leverde weliswaar een beter product op, doch de bereidingstijd was nu onaanvaardbaar lang. Daarom werd besloten om het H_1 via het H_0 te maken.

Het H_0 werd uit H_6 bereid door dit 2 x 24 uur op ca 400°C te brengen na het eerst enige uren bij ca 100°C in een droogstoof te hebben verhit. Het zo verkregen product was poedervormig en bleef dit ook na hydratatie.

Bij het vaststellen van de omstandigheden, waaronder het H_1 het gemakkelijkst wordt gevormd, bleek echter dat steeds een product ontstond dat meer dan 1 mol water per mol NiSO_4 bevatte. Dit verschijnsel werd uitvoerig bestudeerd aan de hand van proeven bij constante temperatuur van de te hydrateren stof en allerlei waterdampspanningen, en bij constante waterdampspanning en verscheidene stoftemperaturen.

In figuur 11 ziet men de invloed van de partiële druk van de overgevoerde waterdamp bij één temperatuur van het schuitje met H_0 (95°C). Iedere lijn is getrokken door tientallen meetpunten, die ter wille van de duidelijkheid niet in de figuur zijn aangegeven.



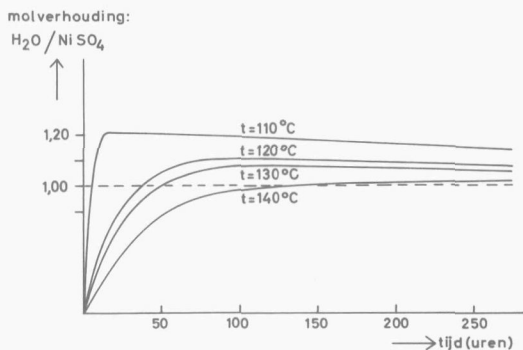
Figuur 11. Verloop van de hydratatie van NiSO_4 bij de aangegeven waterdampspanningen. $T = 95^\circ\text{C}$.

Uit de figuur blijkt zonder meer, dat bij een druk van 150 mm Hg de hydratatie-snelheid veel te klein is. Wanneer de waterdampspanning verhoogd wordt tot 200 mm Hg verloopt de hydratatie véél sneller, maar nu ontstaat een product, waarvan het watergehalte boven 1 aq ligt. Na ca 35 uur is de molverhouding $H_2O/NiSO_4$ 1,00 en na ca 100 uur 1,10; daarna treedt nog een zeer langzame stijging op naar 1,15 bij 250 uur. Omdat na 250 uur nog steeds een zekere stijging bleef optreden, werd een nieuwe hoeveelheid 0 aq gehydrateerd bij een partiaalspanning van de waterdamp van 350 mm en later een bij 500 mm Hg, om zo te kunnen nagaan waar de eindwaarde of waar een eventueel maximum zou liggen. Zoals figuur 11 aangeeft is bij $p_{H_2O} = 350$ mm Hg reeds na één uur de waarde 1,00 bereikt. Na aanvankelijk verder te stijgen, ziet men hier voor het eerst dat een maximum in het watergehalte optreedt. Nadat na ca 5 uur een waarde van 1,30 bereikt is, zet een langzame daling in: na ca 20 uur 1,25; na 250 uur 1,20. Bij een waterdampspanning van 500 mm Hg ontstaat ongeveer hetzelfde beeld, alleen ligt hier de maximumwaarde op 1,36 na 6 uur.

Er is dus inderdaad sprake van een maximumwaarde en deze waarde hangt van de waterdampspanning in het overgeleide gas af. Men zou uit deze metingen de conclusie kunnen trekken, dat er bij $NiSO_4$ in de vorm zoals die ontstaat bij $400^\circ C$ een sterke adsorptie optreedt, die bij het H_0 groter is dan bij het H_1 , zodat bij een hydratatie van H_0 tot H_1 na enige tijd een desorptie plaatsvindt zoals bij de hier beschreven proeven bij 350 en 500 mm Hg het geval was.

Men kan verwachten dat de adsorptiegraad bij constante temperatuur en verhoging van de waterdampspanning, toeneemt, hetgeen met de metingen in overeenstemming is.

Wanneer bij constante waterdampspanning de temperatuur van de te hydrateren stof gevarieerd wordt zal bij toenemende temperatuur de adsorptie teruglopen. Om dit na te gaan werd bij een waterdampspanning van 600 mm Hg de temperatuur gevarieerd van $110^\circ C$ - $140^\circ C$. De resultaten zijn in figuur 12 aangegeven.



Figuur 12. Verloop van de hydratatie van NiSO_4 bij een waterdampspanning van 600 mm Hg en variërende stoftemperatuur.

Inderdaad blijkt uit figuur 12 dat naar hogere temperatuur de eindwaarde van de molverhouding $\text{H}_2\text{O}/\text{NiSO}_4$ steeds minder ver boven de waarde 1,00 ligt: bij 110°C is de maximumwaarde nog 1,21 (na 15 uur) en wordt de waarde na 250 uur 1,15, terwijl bij 130°C het maximum 1,08 bereikt wordt na ca 100 uur, waarna een lichte daling optreedt tot 1,06 na 250 uur. Ook het resultaat van deze reeks experimenten pleit dus voor wateradsorptie.

Op grond hiervan werden voor de bereiding van het H_1 als condities gekozen: temperatuur van het schuitje met H_0 130°C en een waterdampspanning van 600 mm Hg. Na 30 uur heeft men reeds een product van 0,9 aq en aan het in figuur 12 aangegeven verloop van het watergehalte ziet men dat de wateradsorptie vrij klein is.

Een verdere bevestiging van de theorie, dat het optreden van een eindwaarde van de bruto-molverhouding $\text{H}_2\text{O}/\text{NiSO}_4$ boven 1,00 aan adsorptie van H_2O te wijten is, werd bij de dampspanningsmetingen aan het evenwicht $\text{H}_1\text{H}_0\text{G}$ verkregen. Voor deze dampspanningsmetingen werd namelijk een product met een brutosamenstelling $\text{NiSO}_4 \cdot 0,9$ aq gebruikt. Bracht men daarbij het systeem op een temperatuur van ca 250°C waar de ontledingssnelheid van het H_1 voldoende groot is om het evenwicht $\text{H}_1\text{H}_0\text{G}$ te kunnen meten, dan zag men eerst de druk tot bijna één atmosfeer boven de evenwichtsdruk oplopen en daarna langzaam dalen.

Dit verschijnsel herhaalde zich bij het eerste meetpunt van iedere nieuwe meetserie. Het kan verklaard worden uit de aanwezigheid van geadsorbeerd water bij het product dat voor de metingen gebruikt werd. Dit product, met een brutosamenstelling van 0,9 aq, bestaat dan uit H_0, H_1 en een zekere hoeveelheid geadsorbeerd water. Wanneer dit mengsel op $250^\circ C$ gebracht wordt zal dit water verdampen en zo een zekere waterdampspanning p geven. Aangezien de druk van het driefasenevenwicht $H_1 H_0 G$ bij deze temperatuur nog zeer laag is, zal de druk p meestal hoger zijn dan de evenwichtsdruk, waardoor de waterdamp onder drukkaling zal reageren met het nog aanwezige H_0 . Er is voldoende H_0 aanwezig om de gedesorbeerde waterdamp op te nemen omdat immers de bruto-molverhouding $H_2O/NiSO_4$ van het gebruikte product (met het geadsorbeerde water erbij) beneden 1,0 ligt.

Deze brutomolverhouding werd bij alle metingen aan de driefasenlijn $H_1 H_0 G$ van het systeem $NiSO_4 - H_2O$ tussen 0,9 en 1,0 gekozen.

II.4 $CoSO_4$.

Er werden p.a. producten van U.C.B. en Fluka gebruikt, beide in de vorm H_7 .

In tabel 5 zijn de resultaten van de analyses van het cobalt- en sulfaatgehalte (uitgedrukt in gew. % van het H_0) vermeld. Tevens vindt men hier het door verhitting gevonden gewichtspercentage water van het H_7 .

Tabel 5

Gehalte	U.C.B.	Fluka	Theoretisch (volledig zuiver)
Co	37,96	37,98	38,02
SO_4	61,83	61,87	61,98
H_2O	44,82	44,15	44,86

Het Co werd bepaald als $Co_2P_2O_7$ (litt. 1, pag. 60), het sulfaat als $BaSO_4$ (litt. 1, pag. 88/89). De bereiding van het H_1 was volkomen analoog aan die van het H_1 bij $NiSO_4$. Ook hier geeft de vorming rechtstreeks uit H_7 geen goede resultaten en ontstaat bij de bereiding uit H_0 een fase die meer water bevat dan overeenkomt met H_1 . De water-

adsorptie is alleen geringer dan bij NiSO_4 . Een molverhouding $\text{H}_2\text{O}/\text{CoSO}_4$ van 1,10 wordt nauwelijks bereikt, terwijl onder dezelfde omstandigheden bij NiSO_4 deze waarde oploopt tot 1,20. Bij een temperatuur van 115°C voor het schuitje, gevuld met hydraat en een waterdampspanning van 550 mm Hg in het overgeleide gas, ontstaat in 25 uur een product met een molverhouding $\text{H}_2\text{O}/\text{CoSO}_4$ van 1,0. Deze condities leken het meest geschikt en werden voor de bereiding gekozen.

LITTERATUUR

1. Metman, K.J. en Kleijn, H.F.W. Anorganische Analyse, Delftsche Uitgevers Maatschappij Delft, 2^e druk (1966).
2. Rakusin, M.A. Z. angew. Chem. 40, 967 (1927).
3. Pistorius, C.W.F.T. Bull. soc. chim. Belges 69, 570 (1960).
4. Kohler, K. en Zäske, P. Z. anorg. Chem. 331, 7 (1964).
5. Lóránt, B. Z. anal. Chem. 219, 256 (1966).
6. Krauss, F. en Gerlach, H. Z. anorg. Chem. 140, 61 (1924).
7. Broers, P.M.A. en van Oeveren, W.J. Rec. trav. chim. 81, 871 (1962).
8. Krepelka, J.H. en Rejha, B. Collection Czech. Chem. Commun. 5, 67 (1933).

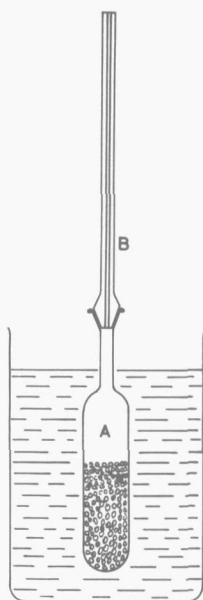
HOOFDSTUK III

DE MEETMETHODEN

De incongruente smeltpunten van de hydraten werden gemeten met een dilatometer, de dampdrukken, afhankelijk van de grootte, met een tensimeter of een glasveer. Deze laatste werd voor de hoogste drukken ingebouwd in een autoclaaf.

III.1 DE DILATOMETER.

Deze vindt men geschetst in figuur 13.



Figuur 13. De dilatometer.

In vaatje A wordt het te onderzoeken systeem gebracht met daar bovenop zoveel paraffineolie, dat deze bij kamertemperatuur enkele centimeters hoog in de capillaire stijgbuis B staat. A wordt in een thermostaatbad gebracht, waarna de temperatuur van dit bad langzaam wordt verhoogd.

Door de uitzetting van het te onderzoeken systeem en van de paraffineolie zal de stand van de olie in capillair B hoger worden. Wanneer men de stand van de oliemeniscus als functie van de temperatuur van het systeem uitzet, ontstaat er over een temperatuurtraject van enkele tientallen graden vrijwel een rechte lijn. Zodra nu in de te onderzoeken stof een eerste orde faseovergang optreedt, verandert het volume sprongsgewijze. Het teken van de verandering hangt af van het volumeverschil tussen de gevormde en verdwenen fase en komt bij het incongruent smelten van hydraten vrijwel steeds neer op volumevergroting.

Aangezien ook bij een zeer langzame temperatuurverhoging in veel gevallen een vertraging in de faseovergang optreedt, dient men na constatering van het volume-effect, de temperatuur langzaam te verlagen om na te gaan waar het omgekeerde effect optreedt. Bij een klein temperatuurverschil tussen de twee tegengestelde effecten kan het gemiddelde als temperatuur van het overgangspunt worden aangenomen.

Sommige faseovergangen verlopen zó traag dat het verschil tussen de twee volume-effecten wel enkele graden en soms zelfs tientallen graden bedraagt. Dit geval doet zich bij de door ons onderzochte overgang van de tetragonale naar de monokliene vorm van het $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ voor. Men dient dan te zorgen voor enten die als kiem van de fase die men bij een bepaalde temperatuur gevormd wil hebben, kunnen dienen. Dit wordt bereikt door met stappen van $\pm 5^\circ\text{C}$ de temperatuur te verhogen en de stand van de meniscus kort na de verhoging tegen de temperatuur uit te zetten. Zodra een vrij grote afwijking van de door de voorgaande meetpunten getrokken rechte wordt geconstateerd, dient men onmiddellijk de temperatuur $\pm 5^\circ\text{C}$ te verlagen om te voorkomen dat alles van de bij lagere temperatuur stabiele fase A wordt omgezet. Na deze verlaging observeert men de oliemeniscus goed; een stijging hiervan duidt erop dat men zich nog steeds boven het overgangspunt (fase A \rightarrow fase B) bevindt. De temperatuur wordt nu verder verlaagd, zolang tot men na instelling van het temperatuurevenwicht een daling van de meniscus constateert. Men heeft nu fase A en fase B naast elkaar en de nauwkeurige meting van het overgangspunt kan beginnen. Deze meting is verder eenvoudig en verloopt zoals in het begin van deze paragraaf beschreven.

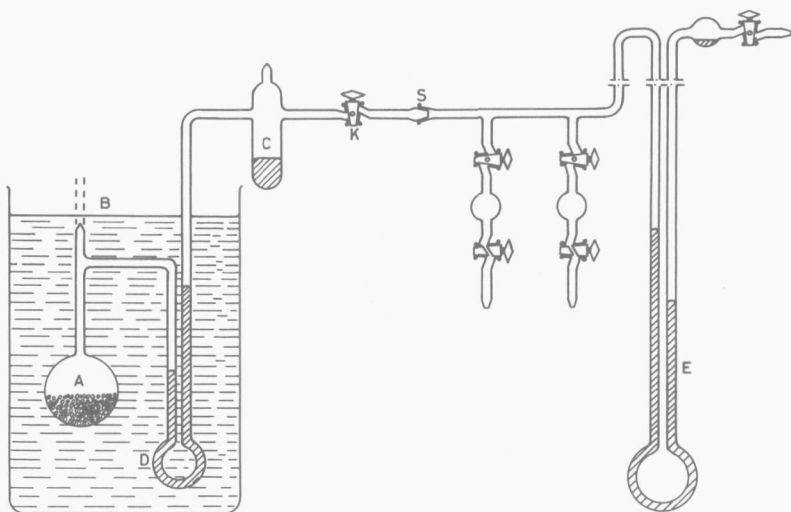
De methode kan met succes worden toegepast bij traagverlopende fase-

overgangen wanneer daarbij geen metastabiele tussentoestanden optreden.

De overgang $H_{6\alpha} \rightarrow H_{6\beta}$ bij NiSO_4 is op deze manier door ons tot op $0,1$ à $0,2^\circ\text{C}$ nauwkeurig bepaald¹. Pogingen om de met enorme vertraging optredende overgang van $H_{6\beta} \rightarrow H_1$ van ditzelfde systeem te meten mislukten omdat tussen deze twee fasen vier metastabiele fasen (H_5 , H_4 , H_3 en H_2) kunnen optreden zoals door Rohmer² beschreven is. Men krijgt in dit geval steeds $H_{6\beta}$ of H_1 naast één of meer metastabiele fasen zonder de toestand te bereiken van $H_{6\beta}$ naast H_1 , die voor een nauwkeurige bepaling van het overgangspunt noodzakelijk is.

III.2 DE TENSIMETER.

In figuur 14 is het type tensimeter met tegendrukapparaat geschetst dat bij de dampspanningsmetingen tot drukken van ca 4 atm. gebruikt werd. Het linkergedeelte van de geschetste opstelling, de tensimeter, is via slijpstuk S verbonden met een kwikmanometer voor het geven van tegendruk.



Figuur 14. De tensimeter.

Na vulling van bolletje A met het te onderzoeken mengsel wordt de tensimeter bij B afgesmolten waarna deze, onder koeling van A, met behulp van een kwikdiffusiepomp goed wordt geëvacueerd. Het kwik in C wordt

tijdens dit evacueren uitgekookt en na voldoende ontluchten van het te onderzoeken systeem overgestort in D, Kraan K wordt daarna gesloten en de tensimeter is klaar voor de metingen.

Tot drukken van 10 à 15 cm Hg kan men zonder tegendruk werken en geeft het niveauverschil van het kwik in D de druk aan. Daarboven dient de in figuur 14 geschetste tegendrukapparatuur via slijpstuk S aan de tensimeter gekoppeld te worden. De druk van het systeem is nu gelijk aan de barometerstand, vermeerderd met de door het kwik in D en E aangegeven drukverschillen, waarbij men rekening moet houden met het teken van deze verschillen (in figuur 14 is het drukverschil bij D positief, bij E negatief). De gemeten hoogteverschillen van het kwik dienen tevens teruggebracht te worden tot de verschillen die zouden optreden wanneer het kwik een temperatuur van 0°C zou hebben gehad. Men kan met zulk een tensimeter tot drukken van ca 4 atm. meten.

Hogere drukken werden gemeten met glasveren³ in verschillende uitvoeringen.

III.3 DE GLASVEER.

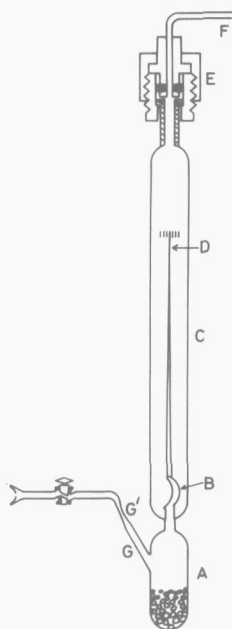
III.3.1 DE GLASVEER ZONDER STALEN MANTEL.

Een schets van het gebruikte type glasveer vindt men in figuur 15.

Hierin is A het vaatje waarin het te onderzoeken systeem wordt gebracht. De veer B staat in verbinding met A en is voorzien van een lange mas-sieve wijzer. De glazen mantel C die om de veer is aangebracht, is ver-vaardigd van dikwandig glas waardoor metingen tot drukken van ca 30 atm. mogelijk zijn. Bij E is een verbinding tussen het glas en een koperen drukleiding gemaakt.

Wanneer door dampspannings-verandering van het systeem het drukverschil op de veerwand verandert, zal het maantje een vervorming ondergaan, zo-dat de wijzer zal uitslaan. Om deze uitwijking te kunnen constateren is ter hoogte van D op de voor- en achterkant van de mantel een merkteken aangebracht, en wel zodanig, dat de wijzer bij een drukverschil 0 op de veerwand juist in één lijn valt met deze tekens.

Wanneer door oplopen van de druk van het systeem de wijzer naar rechts



Figuur 15. De glasveer.

uitwijkt, kan men deze weer in de nulstand brengen door via F stikstof in de mantel te brengen. Men kan dan op een manometer die met de leiding F is verbonden de druk van het systeem aflezen.

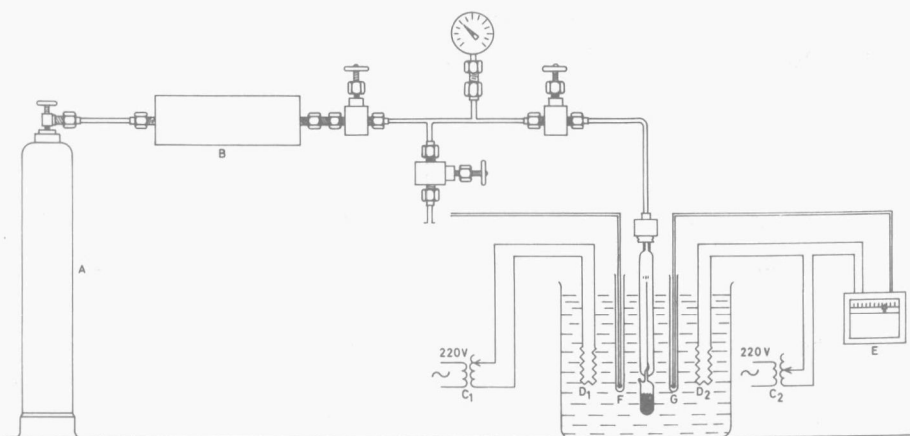
De vulling wordt via G in vaatje A gebracht, waarna bij G' een kraan met slijpstuk wordt aangesmolten voor evacuering. Na ontluchting van de stof en evacuering van de ruimte waarin zich het systeem bevindt wordt de glasveer bij G' afgesmolten. Tijdens het evacueren wordt de mantel C op dezelfde druk gehouden als vaatje A om beschadiging van de veer te voorkomen.

De glasveer is hierna gereed voor de metingen en wordt daartoe in een thermostaatbad gebracht. De gehele meetopstelling is geschetst in figuur 16.

Daar de metingen met glasveren zich vanaf ca 150°C naar hogere temperatuur uitstrekten was als thermostaatvloeistof hier het meest geschikt: een aequimoleculair mengsel van natriumnitriet en kaliumnitraat dat als

eutectisch mengsel bij een temperatuur van 140°C vloeibaar wordt. Vanaf deze temperatuur kan dit mengsel dus als thermostaatvloeistof gebruikt worden. De hoogste temperatuur waarbij het nog bruikbaar is zonder dat al te snelle ontleding optreedt is $\pm 525^{\circ}\text{C}^4$. Omdat bij deze temperatuur ook een begin van ontleding ontstaat van een van de door ons onderzochte sulfaten, namelijk het $\text{CuSO}_4^{5,6}$, is deze temperatuur als bovengrens voor onze metingen aangehouden.

De verwarming van het bad geschiedt met een tweetal verwarmingsspiralen, D_1 en D_2 (zie figuur 16) die via de twee regeltrafo's C_1 en C_2 worden gevoed en wel zodanig dat D_1 continu warmte geeft. D_2 is op één recorder E aangesloten. De spanning van de regelkoppelcombinatie G wordt op de recorder gezet, waardoor bij te hoge spanning, - dus te hoge badtemperatuur - via een kwikschakelaar de stroom door de verwarmingsspiraal D_2 wordt onderbroken. De regelkoppelcombinatie G bestaat uit een drietal chromel-alumel-koppels in serie waarvan de koude lassen in een thermostaat op constante temperatuur worden gehouden. Het geijkte chromel-alumel-koppel F dient, in combinatie met een nauwkeurige compensator, voor de bepaling van de badtemperatuur.



Figuur 16. Meetopstelling voor het meten met een glasveer.

- | | | | |
|------------|----------------------|---|-----------------------|
| A | stikstofbombe | E | recorder |
| B | buffervat | F | meetkoppel |
| C_1, C_2 | regeltransformatoren | G | regelkoppelcombinatie |
| D_1, D_2 | verwarmingsspiralen | | |

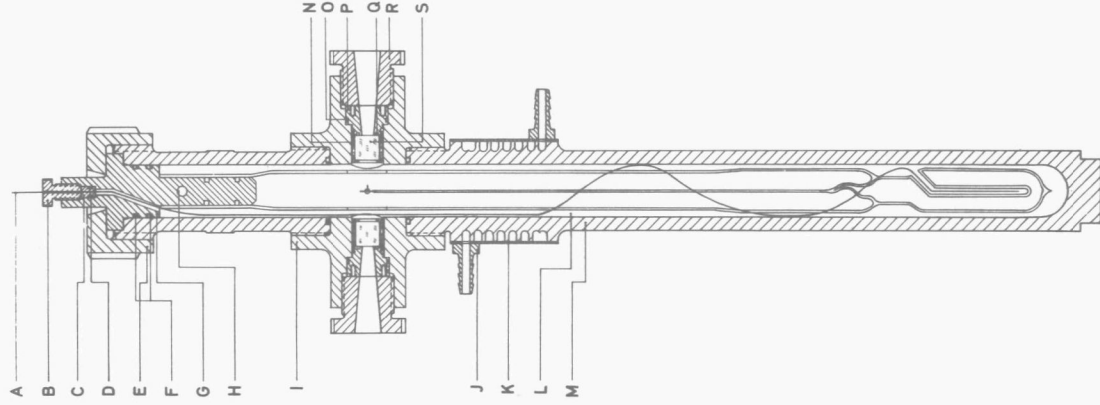
Met deze opstelling zijn metingen verricht tot ca 32 atm. Vanwege het explosiegevaar is boven deze druk gebruik gemaakt van een iets gewijzigd type glasveer dat in een autoclaaf werd ingebouwd (zie III.3.2).

III.3.1.1 DE MEETNAUWKEURIGHEID.

Voor de drukmeting zijn metalen Bourdon-manometers gebruikt, die met een drukbalans geijkt waren. Tot 20 atm. werd de nauwkeurigheid van de drukmeting bepaald door de instelnaauwkeurigheid van de glasveren, die een uitslag gaven van 6-8 mm per atmosfeer. Boven 20 atm. was de afleesnaauwkeurigheid van de manometer bepalend. Met de hier beschreven opstelling is een nauwkeurigheid van de temperatuurmeting bereikt van $0,3^{\circ}\text{C}$ en van de drukmeting tot 20 atm. van $0,03$ atm., daarboven een van $0,05$ atm.

III.3.2 DE GLASVEER MET AUTOCLAAF.

In figuur 17 vindt men een schets van de glasveer in combinatie met een autoclaaf zoals die steeds voor metingen boven 30 atm. gebruikt werd. Wat de glasveer betreft is het verschil met de in paragraaf 3.1 beschrevene, dat het vaatje met het te onderzoeken systeem van de "autoclaaf-glasveer" een diepe instulping heeft waarin een meetkoppel werd gebracht. Dit meetkoppel is een geijkt thermocoax-koppel met een diameter van 1 mm dat door de schroefnippel B en nippel C (zie figuur 17) heen in de autoclaafruimte komt. Het is aan nippel C vastgesoldeerd. In tegenstelling tot die, beschreven in paragraaf 3.1, heeft deze glasveer een mantel die slechts dienst doet als bescherming van het maantje en voor ophanging van de veer aan de stop G van de autoclaaf. De wand behoeft geen drukverschil te kunnen opvangen omdat de autoclaafwand hiervoor zorgt, zodat de veerwand open dient te zijn. Hierdoor is het mogelijk ter hoogte van de in de autoclaaf aanwezige vensters (S in figuur 17) twee uitsparingen in de glaswand aan te brengen zodat bij het kijken door deze vensters geen vertekening door deze wand optreedt. De nippel C waardoorheen het meetkoppel is gebracht wordt door de schroefnippel B in de stop G van de autoclaaf gedrukt, waarbij de O-ring D voor afdichting zorgt. Deze O-ring van viton, een kunstrubber, kan tot een temperatuur van 200°C gebruikt worden. De stop wordt door de overwerpmoer E in het autoclaaf-



Figuur 17. De combinatie van glasveer
en autoclaaf.

huis gedrukt waarbij de afdichting eveneens tot stand komt door 2 viton O-ringen, F. De vensters van de autoclaaf bestaan uit planparallel-geslepen kunstsaffieren cylindertjes met een diameter van 12 mm en een dikte van eveneens 12 mm. Deze vensters (S in figuur 17) bevinden zich in een schroefbus N waarin een vensterbasis P is geschroefd. De afdichting tussen vensterbasis en venster komt tot stand door een teflon afdichtring Q. Het geheel bevindt zich in het autoclaaf-middenstuk I waarbij de afdichting door viton O-ringen O tot stand komt. De schroefdop R tenslotte vangt de druk op het venster op. Het onderste gedeelte van de autoclaaf bevindt zich tijdens de metingen in het thermostaatbad gevuld met vloeibaar zout. De legering K-Monel waaruit de autoclaaf vervaardigd is bleek goed bestand tegen het zout. Om te voorkomen dat het bovenstuk van de autoclaaf, waarin zich de O-ringen bevinden, te warm wordt is een koelmantel K aangebracht waardoor het mogelijk is bij een badtemperatuur van 525°C het gedeelte boven de koelmantel beneden 175°C te houden. Om een betere temperatuursverdeling in het onderste gedeelte te verkrijgen wordt 25 cc vloeibaar zout ($\text{KNO}_3\text{-NaNO}_2$) in de autoclaaf gebracht. Tevens wordt er zoveel van dit zout in de glasveermantel gebracht dat het veertje zich onder het vloeibare zout bevindt. Hierdoor ondervindt het maantje minder invloed van de turbulentie van de stikstof die in de autoclaaf en dus ook in de glasveermantel geperst wordt om de naald van de glasveer in de nulstand te brengen (zie ook paragraaf 3.1). Omdat de stikstof boven in de autoclaafruimte veel kouder is dan beneden treedt, vooral bij hogere drukken een sterke stroming op waardoor de glasveernaald gaat trillen; dit trillen wordt aanzienlijk minder door het vloeibare zout in de glasveermantel. De glasveer is bij H met een pen aan de stop G van de autoclaaf bevestigd; de lengte van de wijzer is zodanig dat de punt, die uit een stukje wolfraamdraad bestaat, juist voor de vensters van de autoclaaf komt.

De druk- en temperatuurmeting en de regeling van het thermostaatbad geschiedt op dezelfde wijze als bij de glasveer zonder stalen mantel (zie paragraaf 3.1).

III.3.2.1 DE MEETNAUWKEURIGHEID.

In verband met de niet bijzonder snelle evenwichtsinstelling was het noodzakelijk zeer ongevoelige glasveren te gebruiken met een uitwijking

van $\frac{1}{4}$ - $\frac{1}{2}$ mm/atm. Hierdoor werd de nauwkeurigheid van de drukmeting sterk beïnvloed en deze werd dan ook: bij drukken beneden 100 atm. 0,5 atm. en boven 100 atm. 1,0 atm. De nauwkeurigheid van de temperatuurmeting bedroeg ook hier $0,3^{\circ}\text{C}$.

LITTERATUUR.

- | | |
|--|---|
| 1. de Roo, J.L. en Broers, P.M.A. | Z. anorg. Chem. (in druk). |
| 2. Rohmer, R. | Ann. chim. (11) <u>11</u> , 611 (1939). |
| 3. Jackson, C.G. | J. Chem. Soc. <u>99</u> , 1066 (1911). |
| 4. Oswald, M. | Ann. chim. (9) <u>1</u> , 32 (1914). |
| 5. Reinders, W. en Goudriaan, F. | Z. anorg. Chem. <u>126</u> , 85 (1923). |
| 6. Neumann, B., Kröger, C. en
Iwanowski, R. | Z. Elektrochem. <u>41</u> , 821 (1935). |

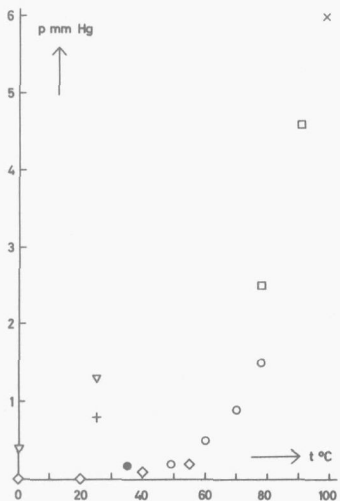
HOOFDSTUK IV

METINGEN AAN HET SYSTEEM $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{O}$

IV.1 INLEIDING.

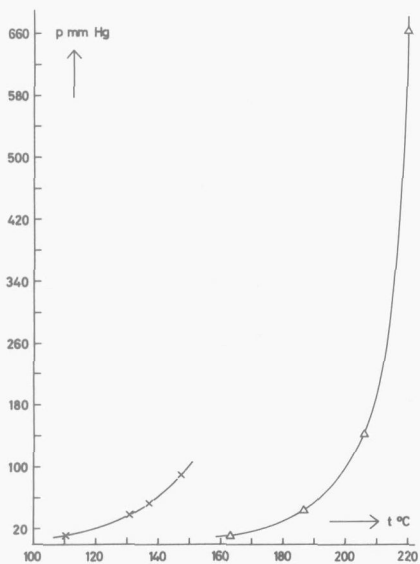
Door het groot aantal publicaties over dit systeem¹⁻¹⁸ krijgt men een uitstekend beeld van de ligging van de driefasenlijnen in de p-T projectie tot een temperatuur van ca 125°C, met uitzondering van de $\text{H}_1\text{H}_0\text{G}$ -lijn. Om deze reden is uitsluitend de driefasenlijn $\text{H}_1\text{H}_0\text{G}$ gemeten, waarvan slechts enkele, onderling slecht overeenstemmende, waarden beneden 220°C bekend zijn, zoals de figuren 18 en 19 duidelijk aangeven.

Bij 25°C geven Foote en Scholes³ voor dit evenwicht een druk op van 0,8 mm Hg, Dover en Marden⁵ 1,3 mm Hg en Crockford en Warrick¹⁷ 0,01 mm Hg. Deze vaak grote onderlinge verschillen ontstaan waarschijnlijk doordat het evenwicht $\text{H}_1 \rightleftharpoons \text{H}_0 + \text{H}_2\text{O}_G$ zich bij temperaturen beneden 250°C slechts uiterst langzaam instelt. Dit instellen kan enige weken duren terwijl er beneden 100°C nauwelijks sprake is van een evenwichtsinstelling. Bij temperaturen lager dan 100°C is de dampspanning vaak een gevolg van toeval- lige omstandigheden zoals een kleine hoeveelheid water die zich aan de buitenkant van de kristallen bevindt, nog niet geheel in H_1 overgegangene kristallen van een hoger hydraat, enz. Vooral dit laatste komt zeer veel voor bij de gebruikelijke manier van bereiding van het H_1 , namelijk dehydrateren in een op een bepaalde temperatuur verhitte oven. Het hangt dan van de waterdampafvoer af tot hoe hoog de waterdampspanning in de omgeving van het te dehydrateren hydraat oploopt en deze waterdampspanning bepaalt in hoeverre aan de buitenzijde van de kristallen H_0 in plaats van H_1 kan ontstaan terwijl zich binnenin de kristallen nog een hydraat hoger dan H_1 bevindt. Aangezien men bij deze methode vrijwel uitsluitend uit het gewicht de samenstelling bepaalt kan men op een zeker moment de indruk hebben, dat men zuiver H_1 heeft terwijl het in werkelijkheid een mengsel van hydraten en Oaq is. Dit mengsel is uiteraard volkomen ongeschikt voor dampspanningsmetingen, vooral bij temperaturen waarbij men slechts lage drukken kan verwachten. Er kan immers nooit



Figuur 18.
Dampspanningsmetingen aan het evenwicht H_1H_0G .
Litteratuurgegevens tot $100^{\circ}C$.

- Schottky²
- + Foote en Scholes³
- × Siggel⁴
- Logan¹¹
- Kohler en Zäske¹⁵
- ◇ Crockford en Warrick¹⁷
- ▽ Dover en Marden⁵



Figuur 19.
Dampspanningsmetingen aan het evenwicht H_1H_0G .
Litteratuurgegevens boven $100^{\circ}C$.

- △ Lescoeur¹
- × Siggel⁴

evenwicht ontstaan zolang meer dan twee hydraten aanwezig zijn. In het hier beschreven geval zal dus het hydraat met een watergehalte hoger dan H_1 eerst moeten ontleden, waardoor een dampspanning ontstaat hoger dan de evenwichtsdruk van $H_1 + H_0$. Vervolgens zal de waterdamp moeten reageren met het nog aanwezige H_0 totdat de druk de juiste waarde heeft gekregen. In de gevallen waarin het watergehalte van het hydraatmengsel boven dat van H_1 ligt, kan nooit evenwicht bereikt worden omdat er te weinig H_0 aanwezig is om het water van de hogere hydraten op te nemen. Wanneer het watergehalte beneden dat van H_1 ligt moet theoretisch de evenwichtsdruk bereikt kunnen worden, doch in de praktijk blijkt dat de vorming van H_1 uit H_0 bij lage temperatuur zó langzaam verloopt, dat men vrijwel nooit de evenwichtsdruk meet.

Om deze langzame evenwichtsinstelling te vermijden hebben wij uitsluitend metingen verricht boven 235°C . De druk van het driefasenevenwicht $H_1 \rightleftharpoons H_0 + H_2\text{O}_G$ bedraagt dan ca 2 atm. en wordt na enkele dagen bereikt. Doordat onze bereidingswijze van het H_1 (zie Hoofdstuk II.1) dit hydraat onder evenwichtsomstandigheden laat ontstaan is de kans op optreden van kleine hoeveelheden van een hoger of lager hydraat praktisch uitgesloten en men behoeft dan ook tijdens de metingen geen vertraging door extra omzettingen in de vaste stof te verwachten.

IV.2 DE MEETRESULTATEN.

In tabel 6 treft men de metingen aan het driefasenevenwicht H_1H_0G aan. De metingen zijn grafisch verwerkt in figuur 20 (druk P tegen temperatuur t) en figuur 21 (de logarithme van de fugaciteit tegen de reciproke waarde van de absolute temperatuur).

In figuur 20 bevinden zich een aantal met x aangeduide punten, die niet tot het driefasenevenwicht H_1H_0G behoren; in tabel 6 zijn deze meetpunten met een "x" achter de meettemperatuur aangegeven (veer 14A).

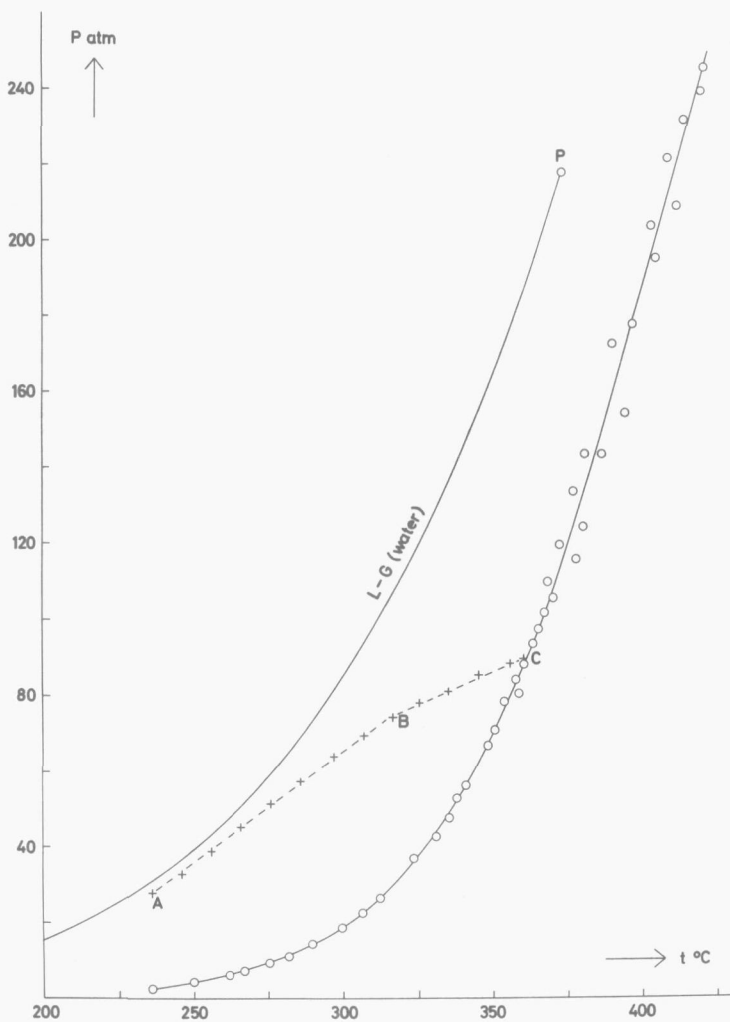
TABEL 6.

Veer no*	Molfractie zout (bruto)	t °C	P atm	θ	f atm**	log f	1000/T (°K ⁻¹)
1	0,50	250,0	4,28	0,986	4,22	0,6254	1,9115
		281,9	11,10	0,970	10,77	1,0321	1,8016
		301,2	19,12	0,954	18,24	1,2611	1,7411
		312,7	26,0	0,942	24,5	1,3889	1,7069
		319,7	31,1	0,933	29,0	1,4628	1,6867
2A	0,50	340,9	56,2	0,894	50,2	1,7011	1,6285
		353,5	78,1	0,863	67,4	1,8289	1,5958
		360,2	90,1	0,849	76,5	1,8834	1,5789
		367,1	99,5	0,840	83,5	1,9219	1,5619
		375,6	108,6	0,834	90,5	1,9569	1,5414
3A	0,38	386,6	142,4	0,796	113,4	2,0547	1,5157
		394,7	153,4	0,791	121,4	2,0841	1,4973
4	0,50	261,9	6,19	0,981	6,07	0,7835	1,8689
		278,9	10,22	0,972	9,93	0,9971	1,8114
		289,8	14,37	0,963	13,84	1,1410	1,7763
		299,7	18,57	0,955	17,73	1,2488	1,7456
		305,3	21,8	0,949	20,7	1,3157	1,7287
		312,4	26,4	0,941	24,8	1,3951	1,7078
5	0,50	236,2	2,42	0,992	2,40	0,3802	1,9632
		267,1	7,14	0,979	6,99	0,8445	1,8510
		275,5	9,38	0,974	9,13	0,9606	1,8226
		285,8	12,72	0,966	12,29	1,0896	1,7890
		294,6	16,22	0,959	15,56	1,1920	1,7613
		306,5	22,6	0,947	21,4	1,3307	1,7251
6A	0,50	315,2	28,0	0,938	26,3	1,4195	1,6996
		330,9	42,6	0,915	39,0	1,5907	1,6555
		335,4	47,7	0,907	43,3	1,6362	1,6432
		347,8	64,4	0,884	56,9	1,7551	1,6104
7A	0,50	316,9	31,0	0,932	28,9	1,4609	1,6947
		325,4	37,9	0,922	34,9	1,5432	1,6707
		348,0	66,6	0,880	58,6	1,7678	1,6099
		355,1	79,6	0,862	68,6	1,8365	1,5917
		359,5	87,1	0,853	74,3	1,8710	1,5806
		367,2	101,0	0,837	84,6	1,9272	1,5616
8A	0,50	323,4	36,9	0,923	34,0	1,5321	1,6763
		360,3	87,6	0,853	74,7	1,8734	1,5786
		363,3	93,1	0,846	78,8	1,8966	1,5712
		380,1	123,4	0,816	100,7	2,0032	1,5308

* Wanneer achter het veernummer een A geplaatst is, betekent dit dat de veer zich in een autoclaaf bevond (zie Hoofdstuk III.3.2).

** De fugaciteitsberekening is in een appendix na het laatste hoofdstuk opgenomen.

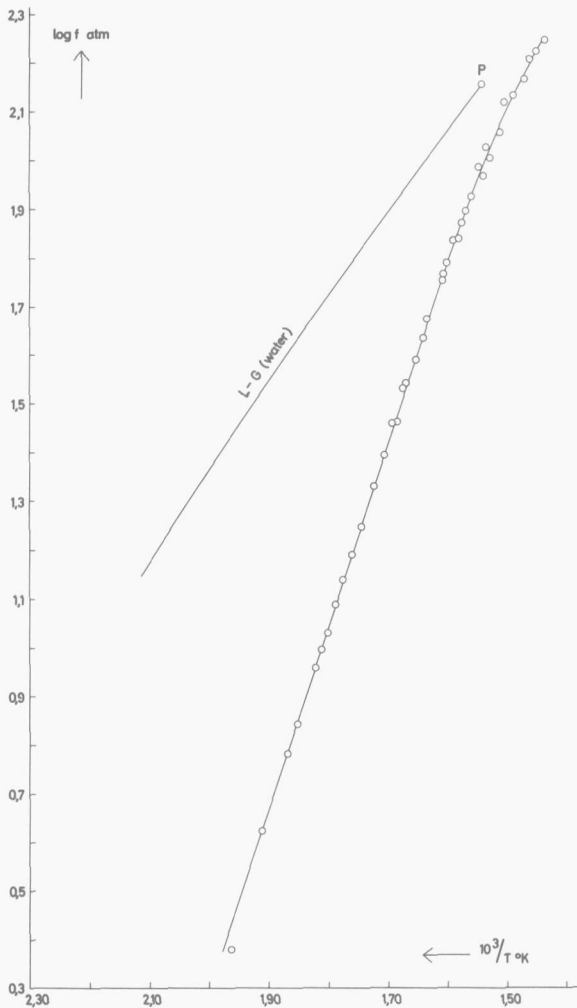
Veer no	Molfractie zout (bruto)	t °C	P atm	θ	f atm	log f	1000/T (°K ⁻¹)
9A	0,50	323,0	36,5	0,923	33,7	1,5277	1,6774
		337,8	52,8	0,899	47,4	1,6762	1,6368
		350,3	70,7	0,874	61,8	1,7910	1,6040
		357,4	83,7	0,857	71,7	1,8557	1,5859
		365,1	96,8	0,842	81,5	1,9112	1,5668
		370,1	104,9	0,834	87,5	1,9419	1,5546
		375,6	112,3	0,828	93,0	1,9685	1,5414
10A	0,40	354,0	71,6	0,875	62,7	1,7971	1,5945
		358,5	80,1	0,864	69,2	1,8403	1,5831
		364,9	92,3	0,849	78,4	1,8943	1,5673
		371,1	103,7	0,837	86,8	1,9384	1,5522
		377,8	115,0	0,826	95,0	1,9779	1,5362
11A	0,33	390,4	171,9	0,760	130,6	2,1159	1,5070
		394,7	182,3	0,751	137,0	2,1366	1,4973
		399,3	191,0	0,746	142,5	2,1538	1,4871
		404,0	203,2	0,737	149,8	2,1756	1,4768
12A	0,29	399,0	192,8	0,743	143,3	2,1562	1,4877
		404,3	205,7	0,734	151,1	2,1792	1,4761
		409,8	220,9	0,724	160,0	2,2040	1,4642
		415,1	230,9	0,721	166,4	2,2211	1,4529
		421,9	244,9	0,715	175,2	2,2435	1,4387
13A	0,33	397,3	177,0	0,762	134,9	2,1301	1,4915
		405,3	194,7	0,750	146,1	2,1645	1,4739
		412,6	208,4	0,744	155,1	2,1905	1,4582
		420,1	223,1	0,738	164,6	2,2165	1,4425
		428,0	238,7	0,732	174,8	2,2425	1,4262
14A	0,40	236,2 x	28,1	0,890	25,0	1,3983	1,9632
		246,1 x	33,0	0,879	29,0	1,4627	1,9258
		256,0 x	39,0	0,866	33,8	1,5286	1,8898
		266,1 x	45,4	0,855	38,8	1,5891	1,8544
		276,0 x	51,5	0,847	43,6	1,6398	1,8210
		285,9 x	57,4	0,841	48,3	1,6839	1,7887
		296,9 x	63,8	0,837	53,4	1,7275	1,7542
		306,9 x	69,3	0,835	57,9	1,7623	1,7240
		316,3 x	74,1	0,834	61,8	1,7912	1,6965
		325,4 x	77,7	0,837	65,0	1,8130	1,6707
		335,0 x	80,7	0,841	67,9	1,8316	1,6443
		345,1 x	84,9	0,843	71,6	1,8548	1,6174
		355,7 x	87,9	0,848	74,5	1,8724	1,5902
		360,1 x	89,1	0,850	75,8	1,8794	1,5791
		365,6	99,6	0,838	83,5	1,9215	1,5655
		368,2	110,8	0,822	91,1	1,9596	1,5592
		368,4	109,1	0,825	90,0	1,9545	1,5587
372,3	118,8	0,814	96,8	1,9857	1,5493		
377,0	132,6	0,799	106,0	2,0251	1,5381		
381,0	142,4	0,789	112,4	2,0508	1,5287		



Figuur 20. De driefasenlijn H_1H_0G van het systeem $CuSO_4-H_2O$.

De meting van deze punten geschiedt op de volgende wijze:

Wanneer men van een vulling van uitsluitend H_1 uitgaat, dan zal bij temperatuurverhoging steeds meer H_1 in H_0 omgezet worden om de gasfase in evenwicht met de vaste fasen te houden. Er zal dan een temperatuur bereikt worden waarbij nog juist een spoortje H_1 aanwezig is. Dit is het laatste echte meetpunt, want bij verdere temperatuurverhoging zal het H_1 volledig verdwijnen en heeft men het bivariate evenwicht van H_0 naast



Figuur 21. De driefasenlijn $\text{H}_1\text{H}_0\text{G}$ van het systeem $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{O}$.

gasfase gekregen. Meting ervan heeft geen betekenis omdat bij één temperatuur H_0 met waterdamp van allerlei drukken in evenwicht kan zijn. Men constateert spoedig dat men de $\text{H}_1\text{H}_0\text{G}$ -lijn verlaten heeft, doordat de insteltijd dan plotseling sterk afneemt omdat er geen vaste fase meer behoeft te ontleden. Bovendien wordt de helling van de lijn door de meetpunten kleiner. Om het $\text{H}_1\text{H}_0\text{G}$ -evenwicht naar hogere temperatuur en druk te vervolgen moet men een vulling maken die meer water bevat dan met H_1 overeenkomt door aan het H_1 vloeibaar water of een hoger

hydraat toe te voegen. Dit betekent echter dat men, vanwege het kleine gasvolume van de glasveer (ca 20 ml) bij lagere drukken niet het H_1H_0G -, maar het H_1LG -evenwicht meet (lijn AB in figuur 20). Bij temperatuurverhoging zal de hoeveelheid oplossing (L) steeds verder afnemen om tenslotte geheel te verdwijnen, (punt B in figuur 20). Dan heeft men het bivariante evenwicht van H_1 naast waterdamp gekregen. Bij temperatuurverhoging doorloopt men de lijn BC om in punt C de driefasenlijn H_1H_0G te bereiken. Men constateert dat men het H_1H_0G -evenwicht meet, doordat de evenwichtsinstelling vele malen langer duurt. Bovendien sluit BC onder een hoek op de driefasenlijn aan. Door achtereenvolgens bij het vullen steeds grotere hoeveelheden water aan het H_1 toe te voegen kan men de H_1H_0G -lijn steeds verder vervolgen.

IV.3 BEREKENINGEN.

Op de hier beschouwde driefasenlijn H_1H_0G treedt het evenwicht op:



H_1 en H_0 zijn beide vaste fasen.

Wanneer de waterdamp zich als ideaal gas gedraagt, hetgeen bij drukken beneden 1 atm. wel aan te nemen is, volgt bij evenwicht uit de gelijkheid van de molaire thermodynamische potentiaal van de stoffen links en rechts van het evenwichtsteken het verband tussen druk en temperatuur:

$$\log P = - \frac{\Delta H^\circ}{2,303 RT} + \frac{\Delta S^\circ}{2,303 R} \quad (IV, 2)$$

Hierin is:

- P, de waterdampspanning in atm.
- T, de temperatuur in $^\circ K$.
- R, de gasconstante in cal/mol,graad
- ΔH° , het enthalpie-verschil bij constante druk (1 atm.) tussen de fasen rechts en links van het evenwichtsteken voor het evenwicht (IV, 1).
- ΔS° , het entropie-verschil bij constante druk (1 atm.) tussen de fasen rechts en links van het evenwichtsteken voor het evenwicht (IV, 1).

Wanneer het gas zich niet ideaal gedraagt, zoals bij onze metingen vaak het geval was, treedt de fugaciteit in de plaats van de druk (zie hiervoor ook de appendix na het laatste hoofdstuk). De betrekking (IV,2) verandert dan in

$$\log f = - \frac{\Delta H^{\circ}}{2,303 RT} + \frac{\Delta S^{\circ}}{2,303 R} \quad (\text{IV, 3})$$

waarin f de fugaciteit in atmosferen is. ΔH° en ΔS° zijn nu de enthalpie-respectievelijk entropie-verschillen bij constante fugaciteit ($f = 1 \text{ atm}$). Beide zijn temperatuurfuncties.

Wanneer ΔH° bij een bepaalde temperatuur T_1 bekend is en men wil deze bij een temperatuur T_2 berekenen, dan dient men de soortelijke warmte van de bij het evenwicht (IV,1) betrokken stoffen te kennen. Het verband tussen $\Delta H_{T_1}^{\circ}$ en $\Delta H_{T_2}^{\circ}$ is namelijk:

$$\Delta H_{T_2}^{\circ} = \Delta H_{T_1}^{\circ} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta c_p dT \quad (\text{IV, 4})$$

waarin Δc_p het verschil in soortelijke warmte van de stoffen rechts en links van het evenwichtsteken is. Het verband tussen $\Delta S_{T_2}^{\circ}$ en $\Delta S_{T_1}^{\circ}$ wordt gegeven door:

$$\Delta S_{T_2}^{\circ} = \Delta S_{T_1}^{\circ} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta c_p}{T} dT \quad (\text{IV, 5})$$

De betrekkingen (IV, 4) en (IV, 5) gelden uitsluitend als in het beschouwde temperatuurtraject geen warmte-effecten optreden.

Bij het door ons bestudeerde evenwicht tussen H_1 en H_0 ontbreekt het vooral aan thermodynamische gegevens betreffende het H_1 . Over de temperatuurafhankelijkheid van c_p is niets bekend. Wanneer Δc_p uit de betrekkingen (IV, 4) en (IV, 5) constant wordt verondersteld, kan men deze betrekkingen in (IV, 3) invullen en de integralen oplossen:

$$\begin{aligned} \log f &= - \frac{1}{2,303 RT} \left(\Delta H_{T_1}^{\circ} + \int_{T_1}^T \Delta c_p dT \right) + \frac{1}{2,303 R} \left(\Delta S_{T_1}^{\circ} + \int_{T_1}^T \frac{\Delta c_p}{T} dT \right) = \\ &= - \frac{\Delta H_{T_1}^{\circ}}{2,303 RT} - \frac{\Delta c_p (T-T_1)}{2,303 RT} + \frac{\Delta S_{T_1}^{\circ}}{2,303 R} + \frac{\Delta c_p \log T/T_1}{R} \end{aligned}$$

Na uitwerking ontstaat:

$$\log f = \frac{\Delta S_{T_1}^{\circ} - \Delta c_p - 2,303 \Delta c_p \log T_1}{2,303 R} + \frac{-\Delta H_{T_1}^{\circ} + \Delta c_p T_1}{2,303 R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta c_p}{R} \log T \quad (\text{IV, 6a})$$

of

$$\log f = \alpha + \frac{\beta}{T} + \gamma \log T \quad (\text{IV, 6b})$$

De α , β en γ uit (IV, 6b) zijn constanten omdat zij uitsluitend zijn opgebouwd uit de constanten $\Delta H_{T_1}^{\circ}$, $\Delta S_{T_1}^{\circ}$, Δc_p , T_1 en R . Voor T_1 kiest men meestal kamertemperatuur ($298,16^{\circ}\text{K}$). R , de gasconstante, is $1,9872 \text{ cal/mol,}^{\circ}\text{K}$.

Wanneer men nu aan de hand van de waarnemingen het verband (IV, 6b) tussen de fugaciteit en de temperatuur opstelt en zo de constanten α , β en γ bepaalt, volgt daaruit de waarde van $\Delta H_{T_1}^{\circ}$, $\Delta S_{T_1}^{\circ}$ en Δc_p . Voor het bepalen van deze betrekking (IV, 6b) is alleen gebruik gemaakt van de waarnemingen tot een temperatuur van 625°K , omdat dit de meest nauwkeurige zijn.

De berekeningen, uitgevoerd met de TR4 rekenautomaat, leverden de betrekking:

$$\log f_{\text{atm}} = 7,1398 - \frac{3750,6}{T} + 0,2389 \log T \quad (\text{IV, 6c})$$

waaruit volgt voor de reactie $\text{H}_1 \rightarrow \text{H}_0 + \text{H}_2\text{O}_G$:

$$\Delta H_{298,16}^{\circ} = 17,3 \pm 0,2 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta S_{298,16}^{\circ} = 35,8 \pm 0,4 \text{ cal/mol,graad}$$

$$\Delta c_p = 0,47 \pm 0,04 \text{ cal/mol,graad}$$

Betrouwbaarheidsinterval 99%.

Uit de $\Delta H_{298,16}^{\circ}$ kan men de enthalpieverandering berekenen die optreedt wanneer H_0 met vloeibaar water tot H_1 gehydrateerd wordt:



$$\Delta H = H(\text{H}_1) - H(\text{H}_0) - H(\text{H}_2\text{O}_L) \text{ bij } 298,16^\circ\text{K} \quad (\text{IV}, 8)$$

Wanneer men voor de verdampingsenthalpie van water bij $298,16^\circ\text{K}$ de waarde $-10,520$ kcal/mol van Rossini¹⁹ aanhoudt, vindt men met behulp van de uit betrekking (IV, 6c) berekende $\Delta H_{298,16}^\circ$: $\Delta H = -17,3 + 10,520 = -6,8 \pm 0,2$ kcal/mol.

Deze ΔH , voorzien van een min-teken, noemt men de hydratatiewarmte. Dus de hydratatiewarmte: $\text{H}_0 + \text{H}_2\text{O}_L \rightarrow \text{H}_1$ bij $298,16^\circ\text{K}$ is $6,8 \pm 0,2$ kcal/mol.

IV.4 VERGELIJKING MET DE LITTERATUURWAARDEN.

Aangezien er in het algemeen meer en nauwkeuriger thermodynamische gegevens van het H_0 dan van het H_1 in de literatuur voorkomen zijn die van het H_0 als basis voor de berekening aangehouden. Met behulp van onze metingen aan het $\text{H}_1\text{H}_0\text{G}$ evenwicht zijn de thermodynamische grootheden van het H_1 berekend.

IV.4.1 DE ΔH -WAARDEN.

Voor de $\Delta H_{f, 298,16}^\circ(\text{H}_0)$, dus de vormingswarmte van H_0 uit de elementen onder standaardcondities bij $298,16^\circ\text{K}$, wordt door Ishikawa en Murooka²⁰ een waarde van $-182,172$ kcal/mol opgegeven. Kelley²¹ berekende uit metingen van twee auteurs respectievelijk: $-182,430$ en $-184,300$ kcal/mol. Door Randall, Nielsen en West²² is een $\Delta G_{f, 298,16}^\circ$ opgegeven, die, gecombineerd met de door Ishikawa en Murooka²⁰ berekende $\Delta S_{f, 298,16}^\circ$ een $\Delta H_{f, 298,16}^\circ = -181,48$ kcal/mol levert. Als gemiddelde waarde kan men aannemen:

$$\Delta H_{f, 298,16}^\circ(\text{H}_0) = -183 \pm 2 \text{ kcal/mol.}$$

Wanneer men de beschikking heeft over gegevens betreffende het verloop van de driefasenlijn $\text{H}_1\text{H}_0\text{G}$ kan men voor de berekening van $\Delta H_{f, 298,16}^\circ(\text{H}_1)$ gebruik maken van de relatie:

$$\Delta H_f^\circ(\text{H}_0) + \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}_G) - \Delta H_f^\circ(\text{H}_1) = \Delta H^\circ, \text{bij } 298,16^\circ\text{K} \quad (\text{IV}, 9)$$

$\Delta H^\circ = 17,3 \pm 0,2$ kcal/mol, zoals in paragraaf 3 uit betrekking (IV, 6c) is berekend. Wanneer men voor $\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}_G)$ de waarde van $-57,7979$ kcal/mol van Rossini¹⁹ aanhoudt volgt hieruit:

$$\Delta H_f^\circ{}_{298,16}(\text{H}_1) = -258 \pm 2 \text{ kcal/mol.}$$

Deze waarde is in vrij goede overeenstemming met de door Rossini¹⁹ opgegeven $-259,00$ kcal/mol. Het is niet duidelijk waarop hij deze waarde baseert.

Een aantal auteurs geven een $\Delta H_{298,16}^\circ$ -waarde van de reactie $\text{H}_1 \rightarrow \text{H}_0 + \text{H}_2\text{O}_G$ op, waaruit dan met behulp van betrekking (IV, 9) de $\Delta H_f^\circ{}_{298,16}(\text{H}_1)$ berekend kan worden. Alleen deze $\Delta H_f^\circ{}_{298,16}(\text{H}_1)$ zal hier worden vermeld. Zo komt men door de publicatie van Kelley²¹ tot de waarde van -258 kcal/mol en door die van Randall, Nielsen en West²² tot -258 kcal/mol, in uitstekende overeenstemming met de door ons berekende -258 ± 2 kcal/mol. De uit de metingen van Kohler en Zäske¹⁵ berekende -256 kcal/mol lijkt te laag.

IV.4.2 DE S-WAARDEN.

Voor de $S_{298,16}^\circ(\text{H}_0)$, de entropie van het H_0 onder standaardcondities bij $298,16^\circ\text{K}$, vindt men in de litteratuur de volgende waarden: Ishikawa en Murooka²⁰ publiceerden $29,1$ cal/mol,graad, Kireev²³ daarentegen $25,3$ cal/mol,graad en Rossini¹⁹ $27,1$ cal/mol,graad. De gemiddelde waarde 27 ± 2 cal/mol,graad zal voor de berekening van $S_{298,16}^\circ(\text{H}_1)$ worden aangehouden. Analoog aan betrekking (IV, 9) kan men hier de relatie tussen $S^\circ(\text{H}_1)$ en $S^\circ(\text{H}_0)$ bij $298,16^\circ\text{K}$ opstellen:

$$S^\circ(\text{H}_0) + S^\circ(\text{H}_2\text{O}_G) - S^\circ(\text{H}_1) = \Delta S^\circ, \text{bij } 298,16^\circ\text{K} \quad (\text{IV}, 10)$$

ΔS° is de omzettingSENTROPIE van de reactie $\text{H}_1 \rightarrow \text{H}_0 + \text{H}_2\text{O}_G$ en deze kan met betrekking (IV, 6c) berekend worden: $\Delta S^\circ = 35,8$ cal/mol,graad. Voor $S^\circ(\text{H}_2\text{O}_G)$ kan de waarde $45,106$ cal/mol,graad¹⁹ worden aangehouden. Invullen in betrekking (IV, 10) levert:

$$S_{298,16}^{\circ}(H_1) = 36 \pm 2 \text{ cal/mol,graad.}$$

Deze waarde wijkt vrij veel af van de 33,0 cal/mol,graad van Kireev²³ maar is in goede overeenstemming met de waarde 35,8 cal/mol,graad van Rossini¹⁹, waarvan ook nu weer de herkomst niet duidelijk is.

IV.4.3 DE ΔG -WAARDEN.

Men kan uit de ΔG° bij 298,16^oK van het bestudeerde driefasenevenwicht in combinatie met de $\Delta G_f^{\circ}{}_{298,16}(H_0)$ en $\Delta G_f^{\circ}{}_{298,16}(H_2O_G)$ uit de literatuur de $\Delta G_f^{\circ}{}_{298,16}(H_1)$ berekenen.

Beschouw daartoe het evenwicht (IV, 1) bij kamertemperatuur (298,16^oK)

$$\Delta G^{\circ} = - RT \ln K_p = - RT \ln P_{H_2O} = - 4,575 \cdot T \log P_{H_2O}.$$

Uit betrekking (IV, 6c) volgt voor $\log P_{H_2O}$ bij 298,16^oK: - 4,8483.

Dus:

$$\Delta G^{\circ} = + 4,575 \cdot 298,16 \cdot 4,8483 = 6613 \text{ cal/mol} = 6,6 \text{ kcal/mol.}$$

$$\Delta G^{\circ} = \Delta G_f^{\circ}(H_0) + \Delta G_f^{\circ}(H_2O_G) - \Delta G_f^{\circ}(H_1) \text{ bij } 298,16^{\circ}\text{K} \quad (\text{IV, 11a})$$

of

$$\Delta G_f^{\circ}(H_1) = \Delta G_f^{\circ}(H_0) + \Delta G_f^{\circ}(H_2O_G) - 6,6 \text{ kcal/mol} \quad (\text{IV, 11b})$$

Uit de literatuur¹⁹ volgt voor $\Delta G_f^{\circ}(H_0) = - 158,2 \text{ kcal/mol}$
 voor $\Delta G_f^{\circ}(H_2O_G) = - 54,6357 \text{ kcal/mol}$,
 alle waarden bij kamertemperatuur.

Ingevuld in betrekking (IV, 11b) levert dit:

$$\Delta G_f^{\circ}{}_{298,16}(H_1) = - 219,4 \text{ kcal/mol.}$$

Deze waarde is in uitstekende overeenstemming met de - 219,2 kcal/mol van Rossini¹⁹.

LITTERATUUR.

1. Lescoeur, J.P., Ann. chim. phys. (6) 21, 511 (1890).
2. Schottky, H. Z. physik. Chem. 64, 415 (1908).
3. Foote, H.W. en Scholes, S.R. J. Am. Chem. Soc. 33, 1309 (1911).
4. Siggel, A. Z. Elektrochem. 19, 340 (1913).
5. Dover, M.V. en Marden, J.W. J. Am. Chem. Soc. 39, 1609 (1917).
6. Wilson, R.E. J. Am. Chem. Soc. 43, 704 (1921).
7. Carpenter, C.D. en Jette, E.R. J. Am. Chem. Soc. 45, 578 (1923).
8. Partington, J.R. en Huntingford, D.B. J. Chem. Soc. 123, 160 (1923).
9. Schumb, W.C. J. Am. Chem. Soc. 45, 342 (1923).
10. Menzies, A.W.C. en Hitchcock, C.S. J. Phys. Chem. 35, 1660 (1931).
11. Logan, T.S. J. Phys. Chem. 36, 1035 (1932).
12. Diesnis, M. Bull. soc. chim. France (5), 2, 1901 (1935).
13. Collins, E.M. en Menzies, A.W.C. J. Phys. Chem. 40, 379 (1936).
14. Sano, K. Science Repts. Tôhoku Imp. Univ. I, 24 719 (1936).
15. Kohler, K. en Zäske, P. Z. anorg. Chem. 331, 7 (1964).
16. Pistorius, C.W.F. en Clark, J.B. Z. physik. Chem. n. Folge 55, 79 (1967).
17. Crockford, H.D. en Warrick, L.E. J. Phys. Chem. 34, 1064 (1930).
18. Bachelet, M. en Huguet, J. Compt. rend. C. 262, 1308 (1966).
19. Rossini, F.D. et al. Selected values of chemical thermodynamic properties I. Nat. Bur. of Stand. 1952, Circ. 500, Part I.
20. Ishikawa, F. en Murooka, T. Science Repts. Tôhoku Imp. Univ. I, 22, 138 (1933).
21. Kelley, K.K. Contributions to the data on theoretical Metallurgy, Bull. 406, U.S. Bureau of Mines 1937, pag. 81/89.
22. Randall, M., Nielsen, R.F. en West, G.H. Ind. Eng. Chem. 23, 388 (1931).
23. Kireev, V.A. Zhur. Fiz. Khim. 22, 847 (1948).

HOOFDSTUK V

METINGEN AAN HET SYSTEEM $\text{MnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$

V.1 INLEIDING

De gedegen studie van de oplosbaarheidsfiguur door een vrij groot aantal onderzoekers¹⁻⁶ geeft ons een goed inzicht in het stabiel of metastabiel voorkomen van de hydraten in dit systeem: H_7 , H_5 en H_1 kunnen stabiel optreden, H_4 en H_2 uitsluitend metastabiel.

Dampspanningsmetingen aan de door ons onderzochte driefasenlijn $\text{H}_1\text{H}_0\text{G}$ treft men in de litteratuur niet aan, met uitzondering van de zeer dubieuze waarde van 0,3 mm Hg bij 22°C van Perreu⁷. Van de ligging van de overige driefasenlijnen in de p-T projectie krijgt men aan de hand van de litteratuur⁷⁻¹² een bevredigend beeld. Het is daarbij van ondergeschikt belang dat de metingen zich slechts van 0 - 65°C uitstrekken omdat bij 65°C als enige verbinding nog het H_1 kan bestaan. Aangezien de oplosbaarheid van het H_1 in water naar hogere temperatuur afneemt³, zal de H_1LG -lijn steeds dichterbij tot de LG-lijn van water naderen. Bij een temperatuur van 170°C is reeds de waarde van ca 0,8 g per 100 g oplossing (0,1 mol %) bereikt⁶. Door ons uitgevoerde metingen aan deze lijn bij ca 330°C leverden drukken die samenvielen met die van zuiver water bij de betreffende temperatuur.

Evenals bij het systeem $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ het geval is, stelt zich de druk van het driefasenevenwicht $\text{H}_1\text{H}_0\text{G}$, vooral bij temperaturen beneden 200°C, zeer langzaam in. Bij temperaturen beneden 100°C is de evenwichtsdruk zo laag dat de gemeten druk vaak afhankelijk is van toevallige omstandigheden (zie ook Hoofdstuk IV.1). Besloten werd om 220°C als laagste meettemperatuur aan te houden. De druk heeft dan een waarde van ca 3 atm. bereikt.

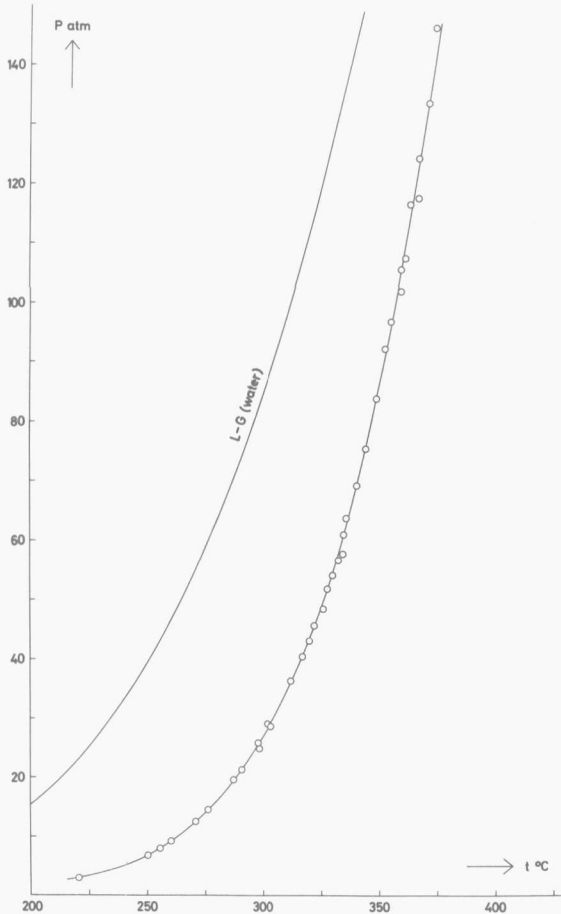
V.2 MEETRESULTATEN

In tabel 7 vindt men de metingen aan het driefasenevenwicht $\text{H}_1\text{H}_0\text{G}$.

TABEL 7

Veer no	Molfractie zout (bruto)	t °C	P atm	θ	f atm	log f	1000/T (°K ⁻¹)
1	0,50	251,8	7,21	0,977	7,04	0,8476	1,9049
		270,8	12,47	0,964	12,02	1,0797	1,8384
		287,9	19,85	0,948	18,81	1,2744	1,7823
		290,6	21,3	0,945	20,1	1,3037	1,7738
		298,3	24,8	0,939	23,3	1,3670	1,7499
		301,8	29,0	0,930	27,0	1,4308	1,7393
2	0,50	220,3	2,98	0,988	2,94	0,4690	2,0265
		250,2	6,68	0,978	6,53	0,8152	1,9107
		260,2	9,16	0,972	8,90	0,9494	1,8749
		276,3	14,47	0,959	13,88	1,1423	1,8200
		280,1	16,61	0,954	15,85	1,2000	1,8075
		287,1	19,61	0,948	18,59	1,2693	1,7849
		290,5	21,4	0,944	20,2	1,3056	1,7741
		294,8	24,0	0,939	22,5	1,3530	1,7607
		297,5	25,8	0,936	24,1	1,3828	1,7524
		301,3	28,7	0,930	26,7	1,4265	1,7408
		3A	0,50	255,5	7,92	0,975	7,72
276,8	14,31			0,960	13,73	1,1378	1,8183
303,2	28,6			0,932	26,6	1,4256	1,7350
311,9	36,4			0,918	33,4	1,5238	1,7092
321,8	45,7			0,903	41,3	1,6155	1,6808
4A	0,50	295,8	23,3	0,941	21,9	1,3412	1,7576
		316,7	40,4	0,911	36,8	1,5661	1,6953
		319,9	43,0	0,908	39,0	1,5913	1,6862
		327,2	51,8	0,893	46,3	1,6654	1,6657
		335,3	63,7	0,875	55,8	1,7463	1,6435
5A	0,50	332,2	56,7	0,887	50,3	1,7015	1,6519
		344,0	75,4	0,860	64,8	1,8119	1,6203
		354,5	96,8	0,831	80,5	1,9056	1,5932
6A	0,50	296,4	23,3	0,942	21,9	1,3413	1,7557
		308,6	31,3	0,928	29,0	1,4629	1,7189
		325,9	48,4	0,900	43,5	1,6390	1,6693
		359,6	107,5	0,818	88,0	1,9442	1,5804
		366,6	124,3	0,799	99,3	1,9968	1,5631
		371,4	133,6	0,790	105,6	2,0235	1,5514
7A	0,50	295,5	22,6	0,943	21,3	1,3288	1,7585
		334,0	57,7	0,886	51,1	1,7087	1,6470
		349,5	83,2	0,851	70,8	1,8499	1,6060
		358,6	101,9	0,827	84,2	1,9255	1,5829
		372,3	133,7	0,791	105,8	2,0244	1,5493
8A	0,50	327,4	51,8	0,894	46,3	1,6655	1,6651
		341,6	74,6	0,859	64,1	1,8069	1,6267
		350,6	91,3	0,837	76,4	1,8832	1,6032
		361,0	107,5	0,820	88,1	1,9451	1,5769

Veer no	Molfractie zout (bruto)	t °C	P atm	θ	f atm	log f	1000/T (°K ⁻¹)
9A	0,50	321,8	45,8	0,903	41,3	1,6164	1,6808
		348,3	83,8	0,848	71,1	1,8518	1,6091
		367,9	115,4	0,815	94,0	1,9732	1,5599
10A	0,39	329,8	54,1	0,891	48,2	1,6829	1,6585
		340,0	69,1	0,869	60,0	1,7783	1,6309
		351,7	92,2	0,836	77,1	1,8872	1,6004
		366,6	117,6	0,810	95,2	1,9787	1,5631
11A	0,39	343,8	75,4	0,860	64,8	1,8118	1,6209
		353,6	95,9	0,832	79,8	1,9018	1,5955
		363,4	116,6	0,807	94,1	1,9737	1,5709
12A	0,39	334,3	61,0	0,880	53,7	1,7297	1,6462
		359,0	105,6	0,821	86,7	1,9379	1,5819
		374,0	146,3	0,774	113,2	2,0539	1,5452

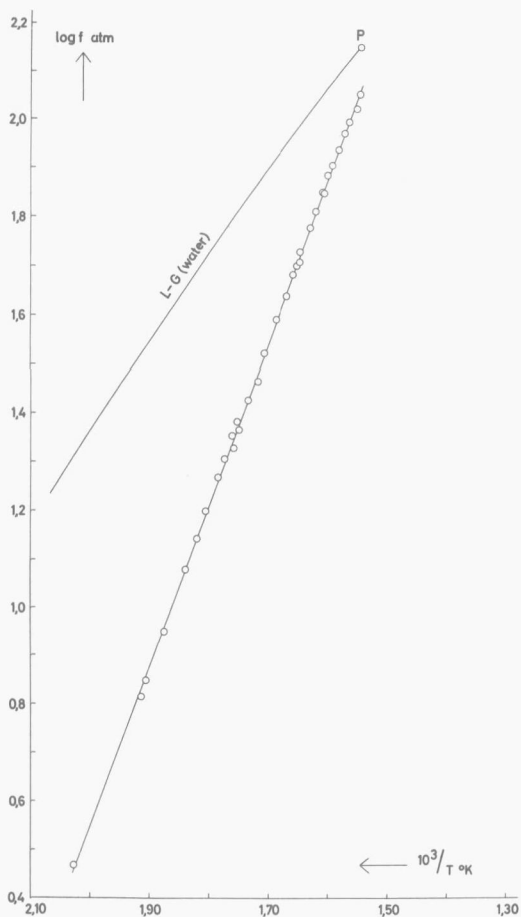


Figuur 22. De driefasenlijn $\text{H}_2\text{O}-\text{MnSO}_4$ van het systeem $\text{MnSO}_4-\text{H}_2\text{O}$.

De metingen zijn bijeengebracht in de figuren 22 en 23.

V.3 BEREKENINGEN

Het hier beschouwde driefasenevenwicht is van hetzelfde type als hetgeen in Hoofdstuk IV is besproken. Men kan voor de berekeningen dan ook gebruik maken van de in dat hoofdstuk aangegeven betrekkingen. Het verband tussen de fugaciteit van het driefasenevenwicht en de temperatuur kan weer worden weergegeven door betrekking (IV, 6a). Voor de berekeningen zijn de meetresultaten tot een temperatuur van 360°C gebruikt omdat dit de meest nauwkeurige zijn.



Figuur 23. De driefasenlijn $\text{H}_2\text{H}_2\text{O}$ van het systeem $\text{MnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$.

Verwerking van deze resultaten in betrekking (IV, 6a) levert:

$$\log f_{\text{atm}} = 6,9505 - \frac{3283,0}{T} + 0,0656 \log T \quad (\text{V}, 1)$$

waaruit volgt voor:

$$\Delta H_{298,16}^{\circ} = 15,1 \pm 0,3 \text{ kcal/mol.}$$

$$\Delta S_{298,16}^{\circ} = 32,7 \pm 0,6 \text{ cal/mol, graad.}$$

$$\Delta c_p = 0,13 \pm 0,02 \text{ cal/mol, graad.}$$

Betrouwbaarheidsinterval 99%.

Volkomen analoog aan de berekeningen in Hoofdstuk IV.3 kan men uit $\Delta H_{298,16}^{\circ}$ de hydratatiewarmte, dus de negatieve waarde van de reactie-enthalpie ΔH van de reactie $H_0 + H_2O_L \rightarrow H_1$, berekenen:

$$\Delta H = -15,1 + 10,520 = -4,6 \pm 0,3 \text{ kcal/mol, bij } 298,16^{\circ}\text{K.}$$

Dus de hydratatiewarmte: $H_0 + H_2O_L \rightarrow H_1$ bij $298,16^{\circ}\text{K}$ is $4,6 \pm 0,3$ kcal/mol.

V.4 VERGELIJKING MET DE LITTERATUURWAARDEN

Er zijn, met name van het H_1 , zo weinig thermodynamische gegevens in de literatuur te vinden dat er nauwelijks sprake kan zijn van vergelijking van de door ons berekende thermodynamische grootheden met die uit de literatuur.

Het lijkt daarom beter om de thermodynamische grootheden van het H_0 te combineren met de door ons berekende waarden voor het driefasenevenwicht $H_1H_0^G$ om zo tot thermodynamische gegevens over het H_1 te komen.

V.4.1 DE ΔH -WAARDEN

De $\Delta H_f^{\circ}{}_{298,16}(H_0)$, dus de vormingswarmte van H_0 uit de elementen onder standaard-condities bij $298,16^{\circ}\text{K}$, wordt door een aantal auteurs opgegeven:

$$\text{door Thomsen}^{13} - 249,730 \text{ kcal/mol}$$

$$\text{door Berthelot}^{14} - 249,400 \text{ kcal/mol.}$$

Meer recente metingen van Southard en Shomate¹⁵ leverden als waarde

- 254,180 \pm 0,250 kcal/mol.

De meest betrouwbare waarde lijkt die van Southard en Shomate en deze zal dan ook gebruikt worden voor berekening van $\Delta H_f^{\circ}{}_{298,16}(H_1)$. Ook Rossini¹⁶ en Kubachewski¹⁷ houden deze waarde aan.

Met betrekking (IV, 9) vindt men nu:

$$\Delta H_f^{\circ}{}_{298,16}(H_1) = - 327,1 \pm 0,4 \text{ kcal/mol.}$$

Deze waarde stemt vrij goed overeen met de - 328,5 kcal/mol die Rossini¹⁶ opgeeft. Het is niet duidelijk van welke auteur deze waarde afkomstig is. De door Thomsen aangegeven waarde van - 313,5 kcal/mol is veel te laag.

V.4.2 De S-WAARDEN

Vergelijking van door ons gevonden $\Delta S^{\circ}{}_{298,16}$ van de driefasenreactie met waarden uit de literatuur is in het geheel niet mogelijk omdat van het H_1 geen S° -waarde bekend is.

Voor $S^{\circ}{}_{298,16}(H_0)$ vindt men één literatuurwaarde en wel 26,8 \pm 0,3 cal/mol,graad van Moore en Kelley¹⁸. Deze waarde is ook door Rossini¹⁶ en Kubachewski¹⁷ overgenomen. Uitgaande van deze waarde kan men met betrekking (IV, 10) de $S^{\circ}{}_{298,16}(H_1)$ berekenen:

$$S^{\circ}(H_1) = S^{\circ}(H_0) + S^{\circ}(H_2O_G) - \Delta S^{\circ}, \text{ bij } 298,16^{\circ}\text{K.}$$

$$\Delta S^{\circ}{}_{298,16} = 32,7 \pm 0,6 \text{ cal/mol, graad (uit betrekking (V, 1)),}$$

dus

$$S^{\circ}{}_{298,16}(H_1) = 39,2 \pm 0,7 \text{ cal/mol, graad.}$$

V.4.3 DE ΔG -WAARDEN

Men kan, uitgaande van de literatuurwaarde voor $\Delta G_f^{\circ}{}_{298,16}(H_0)$, met betrekking (IV, 11a) de $\Delta G_f^{\circ}{}_{298,16}(H_1)$ berekenen.

Voor $\Delta G_{F, 298,16}^{\circ}(H_0)$ wordt door Southard en Shomate¹⁵ een waarde van - 228,380 kcal/mol opgegeven. Kelley¹⁹ berekende uit o.a. de door Marchal²⁰ gemeten ontledingsdrukken van $MnSO_4$ een waarde van - 228,020 kcal/mol. Rossini¹⁶ geeft - 228,48 kcal/mol op zonder bronvermelding. Voor de berekening van $\Delta G_{F, 298,16}^{\circ}(H_1)$ zal de waarde van Southard en Shomate gebruikt worden.

Voor de beschouwde driefasenreactie volgt uit betrekking (V, 1) met een berekening zoals in Hoofdstuk IV. 4.3 is aangegeven:

$$\Delta G_{298,16}^{\circ} = 5,3 \text{ kcal/mol.}$$

Voor $\Delta G_{F, 298,16}^{\circ}(H_2O_G)$ geeft Rossini¹⁶ - 54,6357 kcal/mol op.

Met behulp van betrekking (IV, 11a) vindt men nu:

$$\Delta G_{F, 298,16}^{\circ}(H_1) = - 288,3 \text{ kcal/mol.}$$

Kelley¹⁹ berekende aan de hand van metingen van Carpenter en Jette¹⁰ een ΔG° -waarde voor de reactie $H_1 \rightarrow H_0 + H_2O_G$. Deze waarde is echter onjuist omdat de berekening ervan berust op een foutieve interpretatie van de gegevens van Carpenter en Jette. Men kan uit hun metingen geen $\Delta G_{F, 298,16}^{\circ}(H_1)$ berekenen. Een vergelijking van de door ons gevonden waarde met de literatuur is dan ook niet mogelijk.

LITTERATUUR

1. Cottrell, F.G. J. Phys. Chem. 4, 637 (1900).
2. Richards, T.W. Am. Chem. J. 26, 77 (1901).
3. Krepelka, J.H. en Rejha, B. Collection Czechoslov. Chem. Commun. 5, 67 (1933).
4. Rohmer, R. Compt. rend. 209, 315 (1939).
5. Benrath, A. Z. anorg. Chem. 247, 147 (1941).
6. Eddy, R.D., Macheiner, P.E. en Menzies, A.W.C. J. Phys. Chem. 45, 908 (1941).
7. Perreu, J. Compt. rend. 209, 167 (1939).
8. Lescoeur, J.P. Ann. chim. phys. (7) 4, 213 (1895).
9. Bolte, H. Z. physik. Chem. 80, 338 (1912).
10. Carpenter, C.D. en Jette, E.R. J. Am. Chem. Soc. 45, 578 (1923).
11. Voskresenska, N.K. J. Gen. Chem. (U.S.S.R.) 2, 630 (1932).
12. Diesnis, M. Bull. soc. chim. France (5) 2, 1901 (1935).
13. Thomsen, J. Thermochemische Untersuchungen, Barth, Leipzig 1882-86.
14. Berthelot, Ann. chim. phys. (5) 4, 189 (1875).
15. Southard, J.C. en Shomate, C.H. J. Am. Chem. Soc. 64, 1770 (1942).
16. Rossini, F.D. et al. Selected values of chemical thermodynamic properties I. Nat. Bur. of Stand. 1952 Circ. 500, Part I.
17. Kubachewski, O. en Evans, E.Ll. Metallurgical Thermochemistry 3^e druk, London 1958.
18. Moore, G.E. en Kelley, K.K. J. Am. Chem. Soc. 64, 2949 (1942).
19. Kelley, K.K. Contributions to the data on theoretical Metallurgy. Bull. 406, U.S. Bureau of Mines 1937, pag. 101/02.
20. Marchal, G. J. chim. phys. 22, 559 (1925).

HOOFDSTUK VI

METINGEN AAN HET SYSTEEM $\text{NiSO}_4\text{-H}_2\text{O}$

VI.1 INLEIDING.

In de litteratuur vindt men tamelijk veel artikelen¹⁻⁷ over de in dit systeem voorkomende verbindingen, waaruit blijkt dat de hydraten H_1 , $\text{H}_{6\alpha}$, $\text{H}_{6\beta}$ en H_7 stabiel voorkomen. Het H_4 wordt van alle metastabiele hydraten (H_2 , H_3 en H_4) het gemakkelijkst gevormd⁶. De meest uitgebreide en nauwkeurige studie van de verbindingen die in dit systeem voorkomen is gemaakt door Rohmer⁶ aan de hand van een uitgebreid oplosbaarheidsonderzoek en toepassing van de restanalyse van Schreinemakers in het ternaire stelsel $\text{NiSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$.

Wanneer men echter de litteratuurgegevens over de dampspanningsmetingen beschouwt blijkt dat het kleine aantal metingen dat gedaan is onderling slecht overeenstemt. Dit heeft ons doen besluiten om bij dit systeem niet uitsluitend het $\text{H}_1\text{H}_0\text{G}$ -evenwicht doch ook de andere driefasenevenwichten met uitzondering van de weinig drukafhankelijke evenwichten van twee hydraten naast vloeistof te onderzoeken. In een vorige publicatie⁸ zijn de metingen aan deze driefasenlijnen, met uitzondering van de $\text{H}_1\text{H}_0\text{G}$ -lijn, vermeld. De metingen aan het driefasenevenwicht H_1LG zijn slechts tot een temperatuur van 150°C voortgezet omdat, vanwege de naar hogere temperatuur sterk afnemende oplosbaarheid van het H_1 in water, de driefasenlijn steeds dichter tot de LG-lijn van water nadert.

VI.2 DE MEETRESULTATEN.

VI.2.1 DE DRIEFASENEVENWICHTEN $\text{H}_{6\alpha}\text{LG}$ EN $\text{H}_{6\beta}\text{LG}$.

De metingen zijn verzameld in respectievelijk de tabellen 8 en 9. De evenwichtsdrukken werden snel bereikt; de metingen werden in viervoud uitgevoerd en bleken goed reproduceerbaar.

Tabel 8

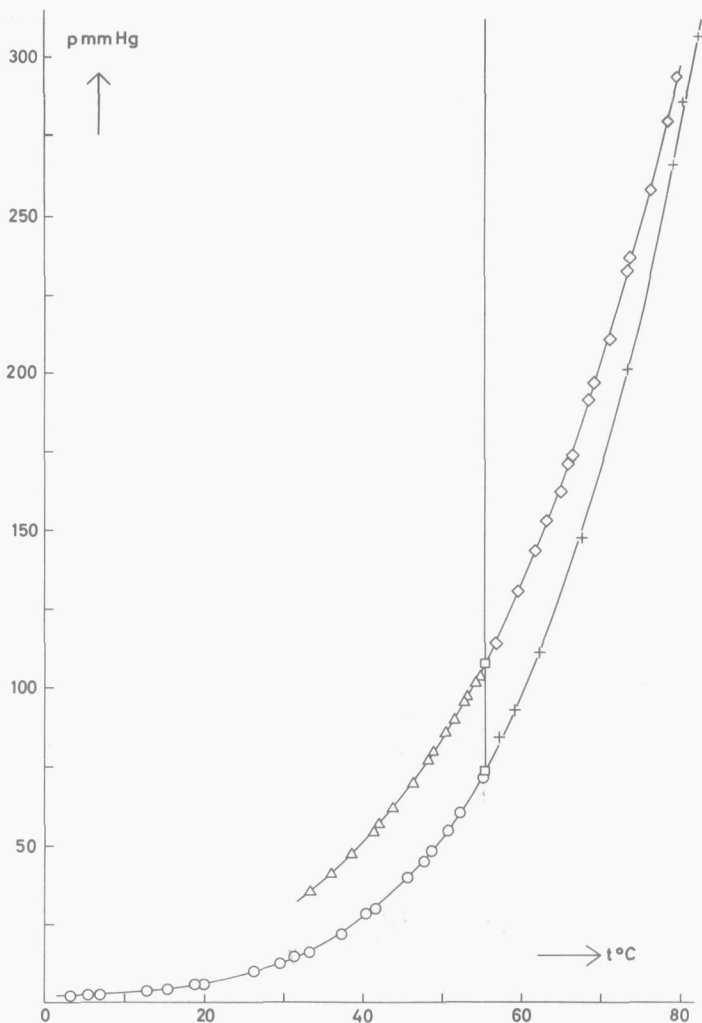
t °C	p mm Hg*	t °C	p mm Hg	t °C	p mm Hg
33,3	34,8	42,1	56,6	50,4	85,4
33,3	35,1	43,8	61,7	50,4	85,9
36,0	40,9	46,3	69,8	51,5	89,8
38,6	46,8	46,3	70,0	52,8	95,3
38,6	47,0	46,4	70,3	53,1	97,1
38,7	47,4	48,3	77,1	54,2	101,3
41,3	54,1	48,9	79,8	54,7	103,3
42,1	56,3				

Tabel 9

t °C	p mm Hg*	t °C	p mm Hg	t °C	p mm Hg
55,6	108,6	66,4	173,7	75,9	258,0
56,7	113,8	68,4	191,6	78,0	280,0
59,6	130,5	69,0	195,3	79,0	294,3
59,8	130,1	69,1	197,1	82,4	333,3
61,7	143,3	71,1	211,0	83,0	342,6
63,2	153,0	73,4	232,6	84,2	356,9
64,9	162,2	73,7	136,8	85,5	378,5
65,8	171,1				

In de figuren 24 en 25 zijn de metingen weergegeven.

* mm Hg betekent mm Hg van 0°C.



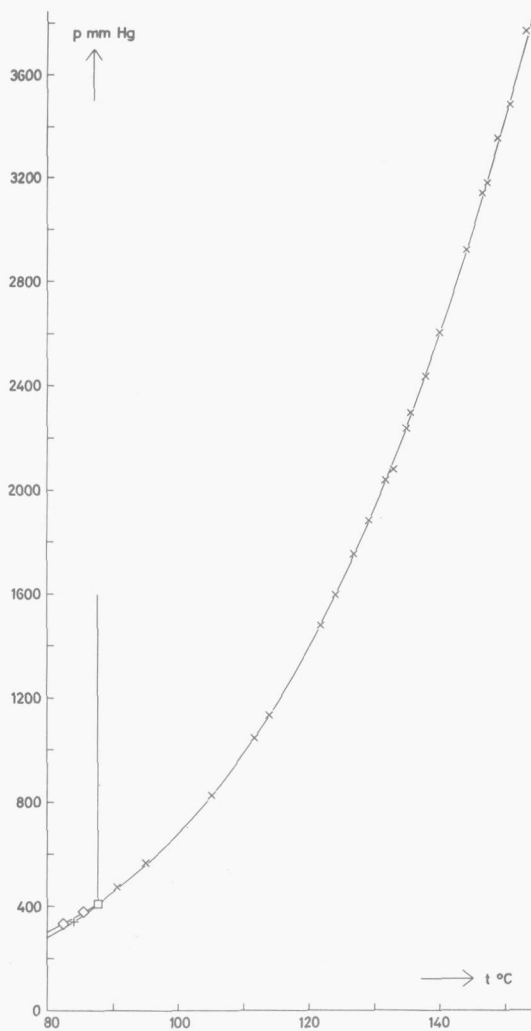
Figuur 24.

△ driefasenlijn $H_{6\alpha}LG$ ○ driefasenlijn $H_{6\alpha}H_1G$
 ◇ driefasenlijn $H_{6\beta}LG$ + driefasenlijn $H_{6\beta}H_1G$.

VI.2.2 HET DRIEFASENEVENWICHT H_1LG .

De metingen zijn verzameld in tabel 10.

De evenwichtsinstelling was in het algemeen erg langzaam omdat de vorming van H_1 uit $H_{6\beta}$ via allerlei metastabiele tussentoestanden verloopt en het uiteindelijk gevormde H_1 bij de meettemperatuur nog erg



Figuur 25.

- ◇ driefasenlijn $H_{6\beta}LG$ + driefasenlijn $H_{6\beta}H_1G$.
- × driefasenlijn H_1LG

weinig actief is. Vlak boven het quadrupelpunt $H_{6\beta}H_1LG$ ($\pm 90^\circ C$) verloopt de vorming van H_1 uit $H_{6\beta}$ zo langzaam dat men maanden zou moeten wachten op de evenwichtsinstelling. Men dient daarom eerst naar $120^\circ C$ te gaan om het H_1 te laten ontstaan. De driefasenlijn werd met vier verschillende tensimeteravullingen onderzocht. De onderlinge overeenstemming was goed.

Tabel 10

t°C	p mm Hg	t°C	p mm Hg	t°C	p mm Hg
90,5	476,2	126,6	1759	139,7	2607
94,9	569,8	128,9	1890	143,7	2926
105,0	829,9	131,4	2044	146,1	3139
111,5	1053,4	132,7	2087		3146
113,8	1137,7	134,6	2242	146,8	3184
121,6	1481	135,2	2301	148,4	3359
121,9	1474	137,5	2440	150,2	3488
123,8	1602			152,7	3775

De metingen zijn weergegeven in figuur 25.

VI.2.3 DE DRIEFASENEVENWICHTEN $H_{6\alpha}H_1G$ EN $H_{6\beta}H_1G$.

De metingen zijn verzameld in respectievelijk de tabellen 11 en 12. De instelling van beide evenwichten was uiterst langzaam en duurde meestal 2 à 3 weken. De druk werd pas als evenwichtsdruk beschouwd als deze minstens 5 dagen constant was.

Figuur 24 en een deel van figuur 25 geven de metingen grafisch weer.

Tabel 11

t°C	p mm Hg	t°C	p mm Hg	t°C	p mm Hg
3,2	2,1	18,8	5,6	40,4	28,2
5,4	2,2	20,0	5,7	41,6	29,7
7,0	2,6	26,3	9,8	45,6	39,8
7,7	2,4	29,6	12,4	47,7	44,8
10,0	3,0	31,4	14,5	48,7	48,1
12,8	3,7	33,1	15,8	50,7	54,5
14,1	3,7	37,0	21,3	52,3	60,3
15,4	4,2	37,3	21,5	55,2	71,3

Tabel 12

t°C	p mm Hg	t°C	p mm Hg	t°C	p mm Hg
57,2	84,3	73,4	201,1	84,0	342,6
59,1	93,0	78,7	266,0	84,8	354,9
62,2	111,2	79,8	286,5	87,4	404,7
67,6	147,6	81,6	307,1		

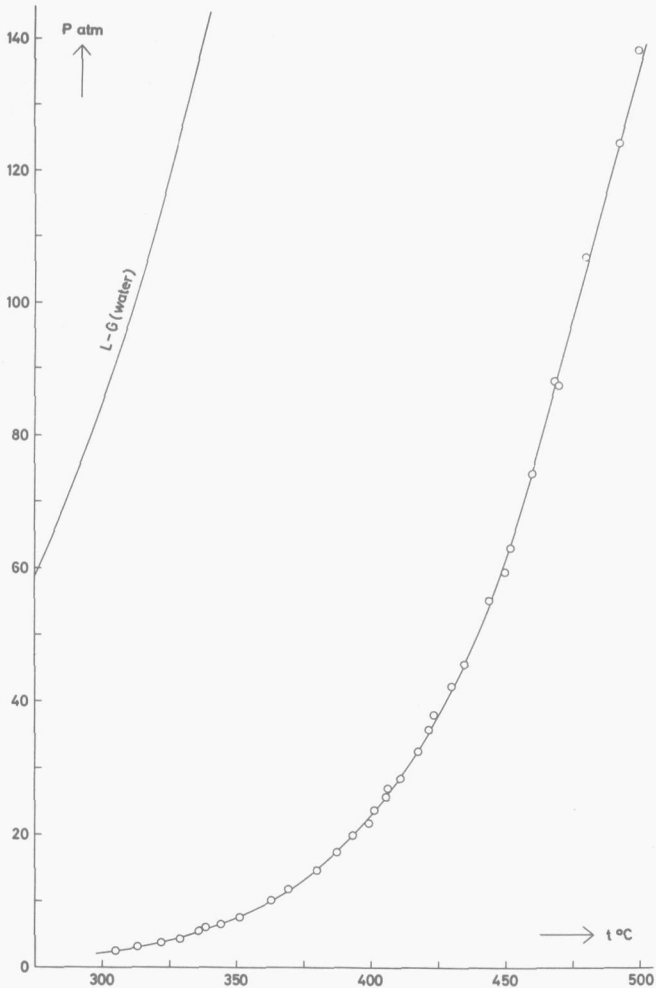
VI.2.4 HET DRIEFASENEVENWICHT H_1H_0G .

Evenals bij een vroegere publicatie over het systeem $CoSO_4 \cdot H_2O^9$ werd aangegeven, was ook bij het hier onderzochte systeem de reactiviteit van het H_1 beneden $200^\circ C$ zó klein dat het onmogelijk was dampspanningsmetingen te verrichten. De metingen zijn verzameld in tabel 13.

TABEL 13

Veer no	Molfractie zout (bruto)	t °C	P atm	θ	f atm	log f	1000/T (°K ⁻¹)
1	0,50	304,8	2,41	0,995	2,40	0,3797	1,7302
		328,6	4,35	0,991	4,31	0,6347	1,6618
		351,2	7,58	0,987	7,48	0,8739	1,6016
2	0,53	312,9	3,11	0,993	3,09	0,4898	1,7063
		336,0	5,48	0,990	5,42	0,7342	1,6416
		369,1	11,83	0,981	11,61	1,0649	1,5570
		381,5	15,43	0,977	15,08	1,1785	1,5275
		387,2	17,34	0,975	16,91	1,2283	1,5143
		398,9	21,6	0,971	21,0	1,3218	1,4880
410,5	28,3	0,964	27,3	1,4361	1,4627		
3	0,57	293,4	1,81	0,996	1,80	0,2558	1,7650
		321,7	3,73	0,992	3,70	0,5684	1,6811
		344,3	6,52	0,988	6,44	0,8091	1,6195
		362,7	10,19	0,983	10,02	1,0009	1,5727
		379,7	14,65	0,978	14,33	1,1563	1,5317
		393,0	19,80	0,973	19,26	1,2847	1,5011
4A	0,50	338,7	6,06	0,989	5,99	0,7775	1,6344
		400,6	23,6	0,969	22,9	1,3591	1,4842
		405,8	26,8	0,965	25,9	1,4129	1,4728
		422,9	37,8	0,956	36,1	1,5578	1,4367
		429,4	42,1	0,952	40,1	1,6031	1,4234
5A	0,53	405,1	25,6	0,967	24,8	1,3936	1,4744
		434,1	45,4	0,950	43,1	1,6347	1,4139
		451,3	62,9	0,937	58,9	1,7702	1,3803
		469,2	87,4	0,920	80,4	1,9053	1,3471
		492,0	124,0	0,900	111,6	2,0475	1,3069
6A	0,53	417,0	32,4	0,961	31,1	1,4931	1,4489
		449,3	59,3	0,940	55,7	1,7460	1,3842
		467,8	88,1	0,919	80,9	1,9082	1,3496
		479,3	106,7	0,908	96,8	1,9861	1,3290
		501,5	131,7	0,898	118,3	2,0731	1,2909
7A	0,50	400,2	23,9	0,968	23,1	1,3644	1,4851
		421,2	35,6	0,958	34,1	1,5327	1,4402
		443,4	55,0	0,942	51,8	1,7145	1,3956
		459,4	74,1	0,929	68,8	1,8376	1,3651
		479,7	106,8	0,908	96,9	1,9865	1,3283
		499,3	138,0	0,893	123,2	2,0906	1,2946

In de figuren 26 en 27 vindt men de metingen grafisch weergegeven.

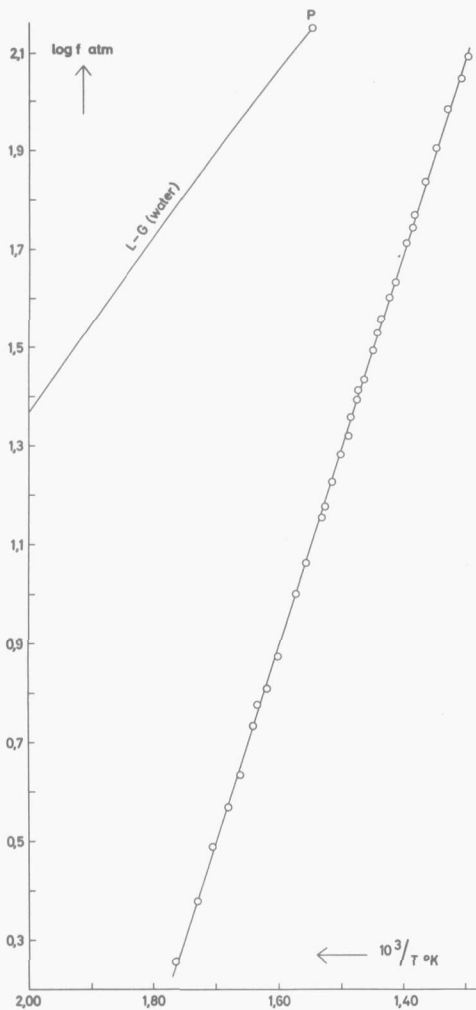


FIGUUR 26. De driefasenlijn $\text{H}_1\text{H}_2\text{G}$ van het systeem $\text{NiSO}_4\text{-H}_2\text{O}$.

VI.3 BEREKENINGEN.

VI.3.1 HET DRIEFASENEVENWICHT $\text{H}_1\text{H}_2\text{G}$.

De drukken van dit evenwicht zijn dermate laag (maximaal 0,1 atm.) dat men het gas wel als ideaal kan beschouwen. Het temperatuurtraject waarover het driefasenevenwicht is bestudeerd ligt rond kamertemperatuur en is bovendien zo klein (ca 50°) dat het invoeren van een Δc_p -waarde zoals in Hoofdstuk IV.3 weinig zin heeft. Men kan dus gebruik maken van de vereenvoudigde formule (IV, 2). Berekening van het verband tussen druk en



Figuur 27. De driefasenlijn H_1H_0G van het systeem $NiSO_4-H_2O$.

temperatuur levert:

$$\log p_{\text{mm Hg}} = 10,878 - \frac{2960,0}{T} \quad (\text{VI, 1a})$$

of

$$\log p_{\text{atm}} = 7,997 - \frac{2960,0}{T} \quad (\text{VI, 1b})$$

waaruit volgt voor de driefasenreactie $H_{6\alpha} \rightarrow H_1 + 5H_{2G}$:

$$\Delta H_{298,16}^{\circ} = 67,7 \pm 0,6 \text{ kcal/mol } H_{6\alpha}$$

$$\Delta S_{298,16}^{\circ} = 183 \pm 2 \text{ cal/mol } H_{6\alpha}, \text{ graad.}$$

Betrouwbaarheidsinterval 95%.

Volkomen analoog aan de berekening in Hoofdstuk IV.3 volgt hieruit vóór de hydratatiwarmte, dus de reactiewarmte van:



Uit betrekking (VI, 1b) kan men tevens het verband tussen

$\Delta H_f^{\circ} 298,16(H_{6\alpha})$ en $\Delta H_f^{\circ} 298,16(H_1)$ halen:

$$\Delta H^{\circ} = \Delta H_f^{\circ}(H_1) + 5\Delta H_f^{\circ}(H_2O_G) - \Delta H_f^{\circ}(H_{6\alpha}), \text{ bij } 298,16^{\circ}\text{K} \quad (\text{VI, 2a}).$$

ΔH° is de ΔH -waarde van de hier beschouwde driefasenreactie, dus $67,7 \pm 0,6$ kcal/mol. Wanneer men voor $\Delta H_f^{\circ}(H_2O_G)$ de waarde van $-57,7979$ kcal/mol uit Rossini¹⁰ aanhoudt en in betrekking (VI, 2a) invult ontstaat het gezochte verband:

$$\Delta H_f^{\circ}(H_{6\alpha}) = \Delta H_f^{\circ}(H_1) - 356,7 \pm 0,6 \text{ kcal/mol, bij } 298,16^{\circ}\text{K} \quad (\text{VI, 2b}).$$

Op dezelfde wijze kan men de relatie tussen $S_{298,16}^{\circ}(H_{6\alpha})$ en $S_{298,16}^{\circ}(H_1)$ opstellen:

$$\Delta S^{\circ} = S^{\circ}(H_1) + 5 S^{\circ}(H_2O_G) - S^{\circ}(H_{6\alpha}) \text{ bij } 298,16^{\circ}\text{K} \quad (\text{VI, 3a}).$$

Invullen voor $\Delta S^{\circ} = 183 \pm 2$ cal/mol $H_{6\alpha}$, graad en $S^{\circ}(H_2O_G) = 45,106$ cal/mol,graad¹⁰ levert de betrekking:

$$S^{\circ}(H_{6\alpha}) = S^{\circ}(H_1) + 43 \pm 2 \text{ cal/mol, graad, bij } 298,16^{\circ}\text{K} \quad (\text{VI, 3b}).$$

VI.3.2 HET DRIEFASENEVENWICHT $H_{6\beta}H_1G$.

Ook voor dit evenwicht geldt dat de drukken laag zijn ($< 0,6$ atm.) en dat de metingen zich slechts over een klein temperatuurtraject

uitstrekken (ca 30°), een traject dat maar weinig boven kamertemperatuur ligt. Het gas kan men dan nog als ideaal beschouwen en de Δc_p -waarde kan 0 gesteld worden, zoals bij het $H_{6\alpha}H_1G$ -evenwicht. Men kan gebruik maken van de vereenvoudigde formule (IV, 2). Als verband tussen druk en temperatuur vindt men dan:

$$\log p_{\text{mm}} = 10,083 - \frac{2696,1}{T} \quad (\text{VI, 4a})$$

of

$$\log p_{\text{atm}} = 7,202 - \frac{2696,1}{T} \quad (\text{VI, 4b}).$$

Waaruit volgt voor de driefasenreactie $H_{6\beta} \rightarrow H_1 + 5H_2O_G$:

$$\Delta H_{298,16}^{\circ} = 61,7 \pm 0,7 \text{ kcal/mol } H_{6\beta}$$

$$\Delta S_{298,16}^{\circ} = 165 \pm 2 \text{ cal/mol } H_{6\beta}, \text{ graad.}$$

Betrouwbaarheidsinterval 95%.

Voor de hydratatiewarmte bij 298,16°K, dus de warmte van de reactie $H_1 + 5H_2O_L \rightarrow H_{6\beta}$ vindt men, met een berekening zoals in Hoofdstuk IV.3 uitgevoerd:

$$9,1 \pm 0,7 \text{ kcal/mol } H_{6\beta}$$

De relatie tussen $\Delta H_f^{\circ} 298,16 (H_{6\beta})$ en $\Delta H_f^{\circ} 298,16 (H_1)$ die uit betrekking (VI, 4b) volgt kan men formuleren als:

$$\Delta H^{\circ} = \Delta H_f^{\circ}(H_1) + 5\Delta H_f^{\circ}(H_2O_G) - \Delta H_f^{\circ}(H_{6\beta}) \text{ bij } 298,16^{\circ}\text{K} \quad (\text{VI, 5a})$$

of, na invullen van de bekende grootheden, $\Delta H^{\circ} = 61,7 \pm 0,7 \text{ kcal/mol}$ en $\Delta H_f^{\circ}(H_2O_G) = -57,7979 \text{ kcal/mol}^{10}$:

$$\Delta H_f^{\circ}(H_{6\beta}) = \Delta H_f^{\circ}(H_1) - 350,7 \pm 0,7 \text{ kcal/mol, bij } 298,16^{\circ}\text{K} \quad (\text{VI, 5b}).$$

Op overeenkomstige wijze kan men het verband tussen

$S_{298,16}^{\circ}(H_{6\beta})$ en $S_{298,16}^{\circ}(H_1)$ opstellen:

$$\Delta S^{\circ} = S^{\circ}(H_1) + 5 S^{\circ}(H_2O_G) - S^{\circ}(H_{6\beta}) \text{ bij } 298,16^{\circ}\text{K} \quad (\text{VI, 6a})$$

ΔS° is weer de ΔS van de driefasenreactie, dus 165 ± 2 cal/mol,graad, $S^\circ(\text{H}_2\text{O}_G) = 45,106$ cal/mol,graad¹⁰.

Ingevuld in vergelijking (VI, 6a) levert dit de gezochte betrekking:

$$S^\circ(\text{H}_{6\beta}) = S^\circ(\text{H}_1) + 61 \pm 2 \text{ cal/mol,graad bij } 298,16^\circ\text{K} \quad (\text{VI, 6b})$$

VI.3.3 HET DRIEFASENEVENWICHT $\text{H}_1\text{H}_0\text{G}$.

Voor dit evenwicht, waarvan de metingen zich over een groot temperatuur- en druk-traject uitstrekken dient men de uitgebreide formule (IV, 6a) uit Hoofdstuk IV te gebruiken. De berekeningen verlopen volkomen analoog aan die, welke in Hoofdstuk IV.3 zijn beschreven. Uit de meetresultaten (zie tabel 13) volgt als relatie tussen fugaciteit en temperatuur voor het hier beschouwde driefasenevenwicht:

$$\log f_{\text{atm}} = 5,7418 - \frac{3845,8}{T} + 0,4672 \log T \quad (\text{VI, 7})$$

Waaruit volgt voor de reactie $\text{H}_1 \rightarrow \text{H}_0 + \text{H}_2\text{O}_G$:

$$\Delta H_{298,16}^\circ = 17,9 \pm 0,3 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta S_{298,16}^\circ = 32,5 \pm 0,4 \text{ cal/mol,graad}$$

$$\Delta c_p = 0,93 \pm 0,04 \text{ cal/mol,graad.}$$

Betrouwbaarheidsinterval 99%.

Uit de $\Delta H_{298,16}^\circ$ kan men weer de hydratatiwarmte berekenen.

Men vindt voor de hydratatiwarmte, dus het warmteeffect van de reactie:



Op de wijze waarop men in het vorige paragraafonderdeel de betrekking (VI, 5b) bepaalde kan men hier het verband tussen $\Delta H_F^\circ(\text{H}_1)$ en $\Delta H_F^\circ(\text{H}_0)$ respectievelijk $S^\circ(\text{H}_1)$ en $S^\circ(\text{H}_0)$, bij $298,16^\circ\text{K}$ opstellen:

$$\Delta H_F^\circ(\text{H}_1) = \Delta H_F^\circ(\text{H}_0) - 75,7 \pm 0,3 \text{ kcal/mol bij } 298,16^\circ\text{K} \quad (\text{VI, 8})$$

en

$$S^{\circ}(H_1) = S^{\circ}(H_0) + 12,6 \pm 0,4 \text{ cal/mol,graad bij } 298,16^{\circ}\text{K} \quad (\text{VI, } 9)$$

VI.4 VERGELIJKING MET DE LITTERATUURWAARDEN.

Men vindt in de litteratuur over het hier beschouwde systeem $\text{NiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wel thermodynamische gegevens betreffende een aantal van de hydraten doch het is niet mogelijk hieruit een compleet overzicht van de ΔH_f° -, ΔG_f° - en S° -waarden van alle in dit systeem voorkomende verbindingen te vormen. Daarom kan men wellicht het beste uitgaan van de in de litteratuur voorkomende ΔH_f° -, ΔG_f° - en S° -waarde van het H_0 en met behulp van eigen meetresultaten de overeenkomstige waarden van de hydraten H_1 , $\text{H}_{6\alpha}$ en $\text{H}_{6\beta}$ berekenen. Waar mogelijk, worden deze waarden met die uit de litteratuur vergeleken.

Aangezien de nauwkeurigheid van de in de litteratuur voorkomende thermodynamische gegevens van het H_0 vrijwel nooit bekend is, is het niet mogelijk de mogelijke fout in de door ons daaruit afgeleide thermodynamische gegevens van de hydraten op te geven.

VI.4.1 DE DAMPSPANNINGEN.

VI.4.1.1 HET DRIEFASENEVENWICHT $\text{H}_{6\alpha}$ LG.

Onze metingen liggen over het algemeen iets hoger in druk dan die van Wiedemann¹¹ en lager dan die van Kohler en Zäske¹². De nauwkeurigheid van de metingen van laatstgenoemde auteurs is klein. Zij geven een betrekking tussen p en T op voor de "verzadigde oplossing" zonder aanduiding van de vaste fase. Het opgegeven temperatuurtraject ($30\text{--}45^{\circ}\text{C}$) doet vermoeden dat zij de $\text{H}_{6\alpha}$ LG-lijn bedoelen.

VI.4.1.2 DE DRIEFASENEVENWICHTEN $\text{H}_{6\beta}$ LG EN H_1 LG.

Wat het evenwicht $\text{H}_{6\beta}$ LG betreft vallen onze metingen over vrijwel het gehele traject samen met die van Wiedemann¹¹. De metingen van Lescoeur¹³ liggen veel te hoog in druk. Het vermoeden bestaat dat Lescoeur te snel gemeten heeft waardoor de oplossing niet verzadigd bleef aan $\text{H}_{6\beta}$. Bovendien ligt één van de door hem opgegeven punten boven het LG-evenwicht

van water. Zijn metingen kan men dan ook beter buiten beschouwing laten.

Over het H_1LG -evenwicht vindt men in de litteratuur geen gegevens.

VI.4.1.3 DE DRIEFASENEVENWICHTEN $H_{6\alpha}H_1G$ EN $H_{6\beta}H_1G$.

Van deze evenwichten vindt men eigenlijk geen metingen in de litteratuur. Kohler en Zäske¹² geven wel p-T-relaties van diverse evenwichten van twee hydraten naast gasfase zoals H_6H_4G , H_4H_2G en H_2H_1G doch de hierin optredende H_4 en H_2 zijn metastabiele verbindingen. Zoals reeds in een vorige publicatie¹⁴ is aangegeven is er veel kritiek op hun artikelen^{12,15} te leveren. Uit hun publicatie blijkt in het geheel niet dat zij geconstateerd hebben dat bij het meten van de drie door hen opgegeven driefasenevenwichten één of meer metastabiele fasen aanwezig waren.

VI.4.1.4 HET DRIEFASENEVENWICHT H_1H_0G .

Door de uiterst langzame evenwichtsinstelling bij lagere temperaturen kon dit evenwicht beneden 200°C niet gemeten worden. Kohler en Zäske¹² zijn de enige auteurs die in een publicatie melding maken van dit evenwicht. Zij zijn niet in staat geweest bij hun metingen reproduceerbare waarden te krijgen en twijfelen om die reden aan het bestaan van H_1 . Het water zou bij een brutosamenstelling tussen H_0 en H_1 slechts door adsorptie, dus fysisch, gebonden zijn. Deze onjuiste uitspraak is ontstaan doordat zij het driefasenevenwicht bij veel te lage temperaturen hebben onderzocht.

Onze metingen hebben plaatsgevonden bij temperaturen van $300 - 500^\circ\text{C}$.

VI.4.2 DE ΔH -WAARDEN.

VI.4.2.1 DE $\Delta H_{F\ 298,16}^\circ$ VAN HET H_1 .

De $\Delta H_{F\ 298,16}^\circ(H_0)$, de vormingswarmte van H_0 uit de elementen onder standaard-condities bij $298,16^\circ\text{K}$, is door Kelley¹⁶ berekend uit de dampspanningsmetingen van Marchal¹⁷ waarbij hij komt tot de waarde van $-213,590$ kcal/mol. Rossini¹⁰ geeft $-213,0$ kcal/mol op, eveneens

gebaseerd op de metingen van Marchal. Het verschil in waarde is vrijwel volledig te verklaren wanneer men bedenkt dat bij de berekening van $\Delta H_f^{\circ}(H_0)$ uit de door Marchal bepaalde ontledingsdrukken van H_0 een $\Delta H_f^{\circ}(\text{NiO})$ gebruikt dient te worden. Kelley nam hiervoor - 58,900 kcal/mol, afkomstig van Roth en Müller¹⁸, terwijl Rossini de op veel recentere gegevens van diverse auteurs gebaseerde waarde van - 58,4 kcal/mol gebruikte. Voor verdere berekening zal voor $\Delta H_f^{\circ}{}_{298,16}(H_0)$ de waarde - 213,0 kcal/mol van Rossini worden genomen.

Met betrekking (VI, 8) vindt men nu:

$$\Delta H_f^{\circ}{}_{298,16}(H_1) = - 288,7 \text{ kcal/mol.}$$

Door Goldberg c.s.¹⁹ wordt voor $\Delta H_f^{\circ}{}_{298,16}(H_1) - 283,9$ kcal/mol opgegeven, in redelijke overeenstemming met onze waarde van - 288,7 kcal/mol. Goldberg bepaalde calorimetrisch de oploswarmte van zuiver $H_{6\alpha}$ en van hydraatmengsels met een brutowaarde die overeenkwam met ongeveer 5 aq. Hieruit berekende hij de $\Delta H_f^{\circ}{}_{298,16}(H_1)$ en $\Delta H_f^{\circ}{}_{298,16}(H_{6\alpha})$ waarbij hij aannam dat het hydraatmengsel uitsluitend uit de stabiele fasen $H_{6\alpha}$ en H_1 was opgebouwd. Onze ervaring is echter dat men vooral het optreden van het metastabiele H_4 moeilijk kan voorkomen. Het is dan ook niet duidelijk welke waarde aan hun opgave van ΔH_f° moet worden toegekend.

VI.4.2.2 DE $\Delta H_f^{\circ}{}_{298,16}$ VAN HET $H_{6\beta}$.

Gebruik makend van onze $\Delta H_f^{\circ}{}_{298,16}(H_1)$ kan men, met behulp van betrekking (VI, 5b) $\Delta H_f^{\circ}{}_{298,16}(H_{6\beta})$ berekenen:

$$\Delta H_f^{\circ}{}_{298,16}(H_{6\beta}) = - 639,4 \text{ kcal/mol.}$$

Door Rossini¹⁰ wordt opgegeven - 644,98 kcal/mol hetgeen in vrij goede overeenstemming is met onze waarde.

VI.4.2.3 DE $\Delta H_f^{\circ}{}_{298,16}$ VAN HET $H_{6\alpha}$.

De $\Delta H_f^{\circ}{}_{298,16}(H_{6\alpha})$ kan men berekenen door in betrekking (VI, 2b) de in paragraaf 4.2.1 voor $\Delta H_f^{\circ}{}_{298,16}(H_1)$ gevonden waarde van - 288,7 kcal/mol

in te vullen. Dit levert:

$$\Delta H_f^{\circ}{}_{298,16}(\text{H}_{6\alpha}) = -645,4 \text{ kcal/mol.}$$

De overeenstemming met de waarde - 640,6 kcal/mol van Goldberg c.s.¹⁹ die calorimetrisch is bepaald, is vrij goed. Rossini¹⁰ geeft - 642,5 kcal/mol op.

VI.4.3 DE S-WAARDEN.

VI.4.3.1 DE $S_{298,16}^{\circ}$ VAN HET H_1 .

Voor $S_{298,16}^{\circ}(\text{H}_0)$, de entropie van H_0 in de standaardtoestand, wordt door Rossini¹⁰ een waarde van 18,6 cal/mol,graad opgegeven terwijl Kelley¹⁶ 23,2 cal/mol,graad vermeldt. Beide auteurs maakten bij hun berekeningen gebruik van de dampspanningsmetingen aan NiSO_4 van Marchal¹⁷ omdat geen andere gegevens beschikbaar waren. Het grote verschil is ontstaan doordat Kelley voor $\Delta S_f^{\circ}{}_{298,16}(\text{NiO})$ de waarde - 17,4 cal/mol,graad, afkomstig van FeO, gebruikte bij gebrek aan gegevens over NiO. Rossini kon gebruik maken van de enige jaren later gepubliceerde metingen van Seltz, DeWitt en McDonald²⁰ waaruit de waarde van - 22,6 cal/mol,graad voor $\Delta S_f^{\circ}{}_{298,16}(\text{NiO})$ volgde. Aangezien vrij recente metingen van King²¹ vrijwel dezelfde waarde leverden zal voor $S_{298,16}^{\circ}(\text{H}_0)$ de door Rossini opgegeven 18,6 cal/mol,graad worden aangehouden.

Invullen van $S_{298,16}^{\circ}(\text{H}_0) = 18,6 \text{ cal/mol,graad}$ in betrekking (VI, 9) levert:

$$S_{298,16}^{\circ}(\text{H}_1) = 31,2 \text{ cal/mol,graad.}$$

In de literatuur vindt men hierover geen gegevens.

VI.4.3.2 DE $S_{298,16}^{\circ}$ VAN HET $H_{6\beta}$.

De hierboven aangegeven $S_{298,16}^{\circ}(\text{H}_1)$ geeft bij invullen in betrekking (VI, 6b) een waarde voor $S_{298,16}^{\circ}(\text{H}_{6\beta})$: $S_{298,16}^{\circ}(\text{H}_{6\beta}) = 92 \text{ cal/mol,graad.}$

Er zijn geen literatuurgegevens beschikbaar.

VI.4.3.3 DE $S_{298,16}^{\circ}$ VAN HET $H_{6\alpha}$.

Invullen van $S_{298,16}^{\circ}(H_1) = 31,2$ cal/mol,graad in betrekking (VI, 3b) levert:

$$S_{298,16}^{\circ}(H_{6\alpha}) = 74 \text{ cal/mol,graad.}$$

Deze waarde stemt uitstekend overeen met de door Rossini¹⁰ opgegeven 73,1 cal/mol,graad. Het is echter niet duidelijk van welke auteur deze waarde afkomstig is. Calorimetrisch werd door Stout c.s.²² een waarde van 79,935 cal/mol,graad gevonden die vrij veel van onze waarde afwijkt. Het is mogelijk dat de door ons gebruikte $S_{298,16}^{\circ}(H_0)$ die afkomstig is van dampspanningsmetingen aan $NiSO_4$ van Marchal¹⁷ niet geheel juist is.

VI.4.4 DE ΔG -WAARDEN.

VI.4.4.1 DE ΔG_f° 298,16 VAN HET H_1 .

Rossini¹⁰ geeft voor $\Delta G_f^{\circ}(H_0) - 184,9$ kcal/mol op. Kelley¹⁶ berekende uit de dampspanningsmetingen van Marchal¹⁷ een waarde van $-186,890$ kcal/mol. Ook hier dient de voorkeur gegeven te worden aan de door Rossini opgegeven waarde omdat Rossini in tegenstelling tot Kelley de metingen van Marchal combineerde met een nauwkeurig gemeten ΔS_f° 298,16 van NiO. Zie ook paragraaf 4.3.1 in dit hoofdstuk.

Met betrekking (VI, 7) kan men, analoog aan de ΔG -berekeningen in Hoofdstuk IV.4.3 de $\Delta G_{298,16}^{\circ}$ van de driefasenreactie $H_1 \rightarrow H_0 + H_2O_G$ berekenen.

$$\Delta G^{\circ} = \Delta G_f^{\circ}(H_0) + \Delta G_f^{\circ}(H_2O_G) - \Delta G_f^{\circ}(H_1) = 8,2 \text{ kcal bij } 298,16^{\circ}\text{K.}$$

Wanneer men voor ΔG_f° 298,16 (H_2O_G) de waarde $-54,6357$ kcal/mol van Rossini¹⁰ aanhoudt, volgt hieruit voor ΔG_f° 298,16 (H_1):

$$\Delta G_f^{\circ} 298,16 (H_1) = -247,7 \text{ kcal/mol.}$$

In de literatuur treft men hiervoor geen waarde aan.

VI.4.4.2 DE $\Delta G_{f, 298,16}^{\circ}$ VAN HET $H_{6\beta}$.

De $\Delta G_{298,16}^{\circ}$ van de driefasenreactie $H_{6\beta} \rightarrow H_1 + 5H_2O_G$, berekend met betrekking (VI, 4b), is 12,5 kcal.

Omdat $\Delta G^{\circ} = \Delta G_{f, 298,16}^{\circ}(H_1) + 5\Delta G_{f, 298,16}^{\circ}(H_2O_G) - \Delta G_{f, 298,16}^{\circ}(H_{6\beta})$ bij 298,16°K, kan men met gebruik maken van de $\Delta G_{f, 298,16}^{\circ}(H_1)$ uit paragraaf 4.4.1 de $\Delta G_{f, 298,16}^{\circ}(H_{6\beta})$ berekenen. Voor $\Delta G_{f, 298,16}^{\circ}(H_2O_G)$ wordt weer de waarde - 54,6357 kcal/mol van Rossini¹⁰ gebruikt.

Dit levert:

$$\Delta G_{f, 298,16}^{\circ}(H_{6\beta}) = - 533,4 \text{ kcal/mol.}$$

Er is geen literatuurwaarde beschikbaar.

VI.4.4.3 DE $\Delta G_{f, 298,16}^{\circ}$ VAN HET $H_{6\alpha}$.

Volkomen analoog aan de berekening van $\Delta G_{f, 298,16}^{\circ}$ van H_1 en $H_{6\beta}$ kan men $\Delta G_{f, 298,16}^{\circ}(H_{6\alpha})$ bepalen. Betrekking (VI, 1b) geeft de $\Delta G_{298,16}^{\circ}$ van de driefasenreactie $H_{6\alpha} \rightarrow H_1 + 5H_2O_G$. Men vindt hiervoor: $\Delta G_{298,16}^{\circ} = 13,2 \text{ kcal.}$

$$\Delta G^{\circ} = \Delta G_{f, 298,16}^{\circ}(H_1) + 5\Delta G_{f, 298,16}^{\circ}(H_2O_G) - \Delta G_{f, 298,16}^{\circ}(H_{6\alpha}) \text{ bij } 298,16^{\circ}\text{K,}$$

dus

$$\Delta G_{f, 298,16}^{\circ}(H_{6\alpha}) = - 534,1 \text{ kcal/mol}$$

Deze waarde stemt vrij goed overeen met de door Rossini¹⁰ opgegeven - 531,0 kcal/mol. Het is ook hier niet duidelijk van welke auteur deze waarde afkomstig is. Berekening van $\Delta G_{f, 298,16}^{\circ}(H_{6\alpha})$ uit de $\Delta H_{f, 298,16}^{\circ}(H_{6\alpha}) = - 640,6 \text{ kcal/mol}$ van Goldberg c.s.¹⁹ en de $S_{298,16}^{\circ}(H_{6\alpha}) = 79,935 \text{ cal/mol}$, graad van Stout c.s.²² levert de waarde - 531,1 kcal/mol.

LITTERATUUR.

1. Chrétien, A. en Rohmer, R. Compt. rend. 198, 92 (1934).
2. Rohmer, R. Compt. rend. 199, 641 (1934).
3. Benrath, A. en Thiemann, W. Z. anorg. Chem. 217, 347 (1934).
4. Addlestone, J. A. J. Phys. Chem. 42, 437 (1938).
5. Demassieux, N. en Federoff, B. Compt. rend. 206, 1649 (1938).
6. Rohmer, R. Ann. chim. (11), 11, 611 (1939).
7. Fruchart, R. en Michel, A. Compt. rend. 246, 1222 (1958).
8. de Roo, J. L. en Broers, P. M. A. Z. anorg. Chem. in druk.
9. Broers, P. M. A. en van Welie, G. S. A. Rec. trav. chim. 84, 789 (1965).
10. Rossini, F. D. et al. Selected values of chemical thermodynamic properties I. Nat. Bur. of Stand. 1952, Circ. 500, Part I.
11. Wiedemann, G. J. prakt. Chem. (2) 9, 338 (1874).
12. Kohler, K. en Zäske, P. Z. anorg. Chem. 331, 1 (1964).
13. Lescoeur, H. Ann. chim. et phys. (7) 4, 213 (1895).
14. Broers, P. M. A. en van Welie, G. S. A. Z. anorg. Chem. 346, 221 (1966).
15. Kohler, K. en Zäske, P. Z. anorg. Chem. 331, 7 (1964).
16. Kelley, K. K. Contributions to the data on theoretical Metallurgy. Bull 406, U.S. Bureau of Mines 1937, pag. 103/04.
17. Marchal, G. J. chim. phys. 22, 559 (1925).
18. Roth, W. A. en Müller, D. Angew. Chem. 42, 981 (1929).
19. Goldberg, R. N., Riddell, R. G., Wingard, M. R., Hopkins, H. P., Wulff, C. A. en Hepler, L. G. J. Phys. Chem. 70, 706 (1966).
20. Seltz, H., DeWitt, B. J. en McDonald, H. J. J. Am. Chem. Soc. 62, 88 (1940).
21. King, E. G. J. Am. Chem. Soc. 79, 2399 (1957).
22. Stout, J. W., Archibald, R. C., Brodale, G. E., en Giaouque, W. F. J. Chem. Phys. 44, 405 (1966).

HOOFDSTUK VII

METINGEN AAN HET SYSTEEM $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

VII.1 INLEIDING.

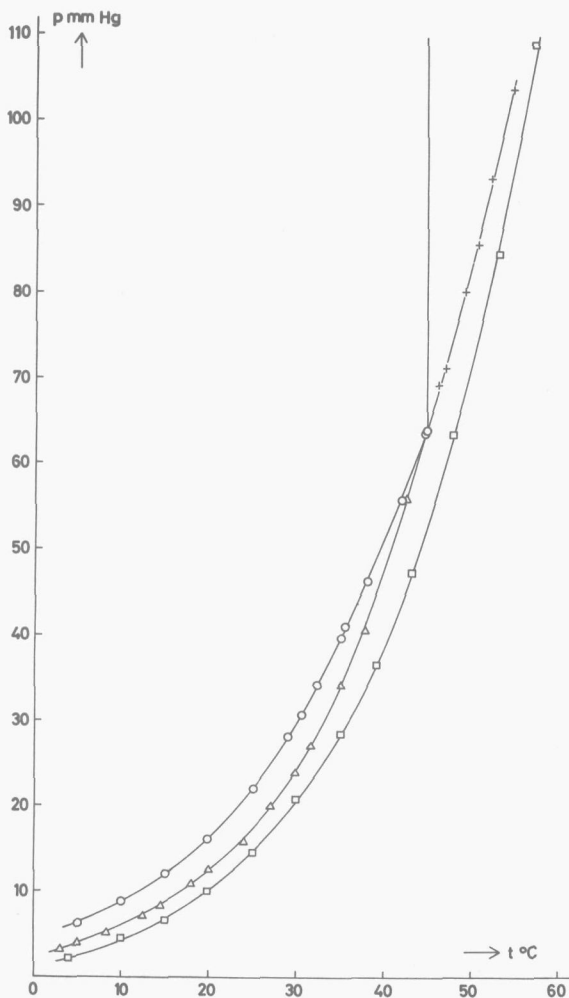
Over de in dit systeem voorkomende verbindingen vindt men in de literatuur tot 1939^{1,2,3,4,5} geen systematisch onderzoek. Men komt daarin de verbindingen H_1 , H_2 , H_4 , H_5 , H_6 , $\text{H}_{6\frac{1}{2}}$ en H_7 tegen. De in 1939 verschenen gedegen studie van Rohmer⁶ over de oplosbaarheidsfiguur geeft echter een uitstekend beeld van de hydraten die stabiel kunnen optreden, nl. H_1 , H_6 en H_7 . De hydraten H_2 , H_4 en H_5 kunnen alleen metastabiel voorkomen terwijl het door Simon en Knauer⁵ genoemde $\text{H}_{6\frac{1}{2}}$ waarschijnlijk een mengsel is geweest van H_6 en H_7 .

Wanneer men de literatuur over de dampspanningsmetingen aan dit systeem beschouwt, blijkt dat aan de driefasenlijn $\text{H}_1\text{H}_0\text{G}$ slechts door Kohler en Zäske⁷ enige metingen bij vrij lage temperatuur (47 - 77°C) zijn verricht. De betrouwbaarheid van de resultaten is zeer klein zoals in een vorige publicatie⁸ is uiteengezet. De overige driefasenlijnen zijn in het algemeen beter onderzocht doch de gepubliceerde waarden stemmen vaak onderling slecht overeen. Er werd daarom besloten om naast het driefasenevenwicht $\text{H}_1\text{H}_0\text{G}$ ook de overige te meten.

Boven 150°C treden, wanneer men niet bij extreem hoge drukken werkt, uitsluitend nog de evenwichten $\text{H}_1\text{H}_0\text{G}$ en H_1LG op.

Aangezien de oplosbaarheid van H_1 in water bij 150°C vrij klein is en naar hogere temperatuur steeds verder afneemt⁹ zal de driefasenlijn H_1LG bij 150°C reeds dicht onder de kooklijn van zuiver water liggen en daarboven steeds meer tot deze lijn naderen. Het heeft daarom weinig zin deze lijn boven 150°C te meten.

De metingen tot 150°C aan dit systeem zijn reeds eerder gepubliceerd¹⁰.



Figuur 28.

○ driefasenlijn H_7LG

△ driefasenlijn H_7H_6G

+ driefasenlijn H_6LG

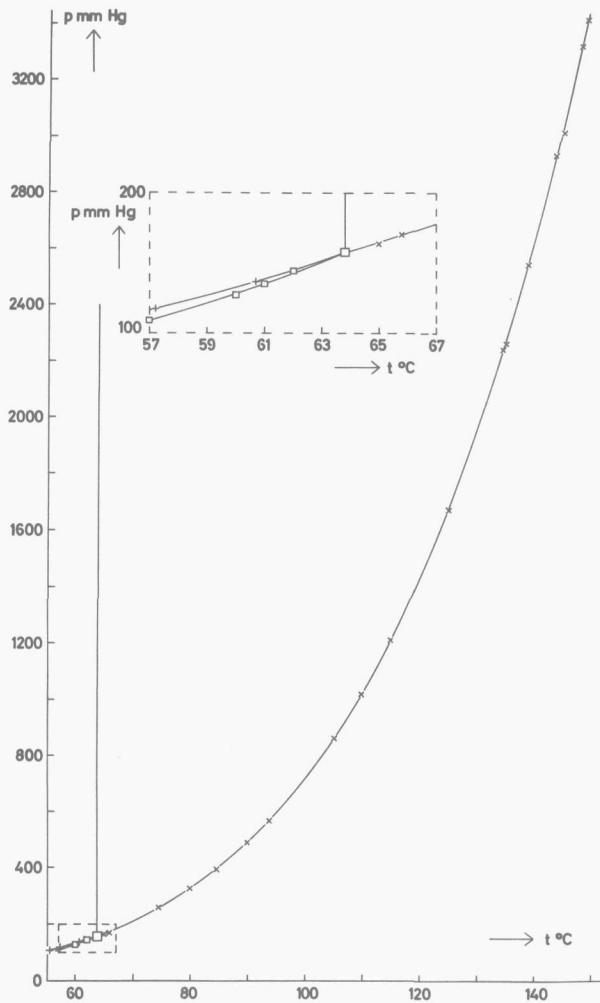
□ driefasenlijn H_6H_1G .

VII.2 DE MEETRESULTATEN.

VII.2.1 DE DRIEFASENEVENWICHTEN H_7LG EN H_6LG .

De metingen zijn vermeld in de tabellen 14 (het evenwicht H_7LG) en 15 (het evenwicht H_6LG). Beide evenwichten stelden zich snel in. De drukken waren goed reproduceerbaar.

De meetresultaten zijn weergegeven in figuur 28 en voor een klein deel in figuur 29.



Figuur 29.

+ driefasenlijn H_6LG

□ driefasenlijn $\text{H}_6\text{H}_1\text{G}$.

× driefasenlijn H_1LG

Tabel 14

$t^{\circ}\text{C}$	p mm Hg	$t^{\circ}\text{C}$	p mm Hg	$t^{\circ}\text{C}$	p mm Hg
5,0	6,2	29,0	28,1	38,0	46,0
10,0	8,8	30,5	30,7	41,9	55,7
15,0	12,1	32,3	34,1	44,5	63,5
19,9	16,2	35,0	39,7	44,7	63,8
25,0	22,0	35,4	41,0		

Tabel 15

t°C	p mm Hg	t°C	p mm Hg	t°C	p mm Hg
46,0	69,1	50,5	85,5	55,4	108,6
46,8	71,1	52,0	93,2	57,2	117,3
49,0	80,1	54,5	103,6	60,7	136,8

VII.2.2 HET DRIEFASENEVENWICHT H_1LG .

De meetresultaten zijn verzameld in tabel 16.

Evenals bij het systeem $NiSO_4-H_2O$ (zie Hoofdstuk VI.2.2) is de evenwichtsinstelling bijzonder langzaam zolang nog niet alle H_6 in H_1 is omgezet. Er treden allerlei metastabiele verbindingen op zoals H_5 , H_4 enz., die bij temperaturen vlak boven het quadrupelpunt H_6H_1LG ($\pm 64^\circ C$) slechts uiterst langzaam in H_1 overgaan. Daarom werd ook hier de temperatuur eerst tot ongeveer $100^\circ C$ opgevoerd om het H_1 te laten ontstaan waarna de H_1LG -lijn teruggaande gemeten werd tot aan het quadrupelpunt. Nadat nog ter controle bij stijgende temperatuur tot $100^\circ C$ enige punten gemeten waren, werd de H_1LG -lijn ook boven $100^\circ C$ onderzocht. De drie-fasenlijn is met vier verschillende tensimetervullingen gemeten. De overeenstemming was goed.

Tabel 16

t°C	p mm Hg	t°C	p mm Hg	t°C	p mm Hg
65,0	164,0	93,7	569,9	134,8	2264
65,8	170,3	105,0	863,6	138,6	2546
74,5	260,2	109,8	1020,6	143,5	2935
79,9	325,3	114,8	1212,4	144,8	3016
84,5	396,3	124,8	1674	148,0	3321
89,9	492,4	134,2	2244	149,0	3414

De metingen zijn grafisch weergegeven in figuur 29.

VII.2.3 HET DRIEFASENEVENWICHT H_7H_6G .

De metingen vindt men in tabel 17.

Voor een evenwicht van twee vaste stoffen en gas was de instelling opvallend snel. De reproduceerbaarheid was zeer goed.

Tabel 17

t°C	p mm Hg	t°C	p mm Hg	t°C	p mm Hg
3,0	3,2	18,0	11,0	31,6	27,1
5,0	4,0	20,0	12,6	35,0	34,2
8,3	5,2	24,0	15,9	37,7	40,5
12,5	7,2	27,2	20,0	42,5	55,8
14,5	8,4	29,8	24,0		

In figuur 28 zijn de meetresultaten weergegeven.

VII.2.4 HET DRIEFASENEVENWICHT H_6H_1G .

De metingen zijn vermeld in tabel 18.

Het evenwicht stelde zich langzaam in vanwege het trage verloop van de reactie: $H_6 \rightarrow H_1 + 5 H_2O_G$, waarbij allerlei metastabiele verbindingen een rol spelen. De evenwichtsinstelling duurde vrijwel steeds een week of langer. Er werden vier verschillende tensimetervullingen gemaakt, die onderling goed overeenstemmende resultaten gaven.

Tabel 18

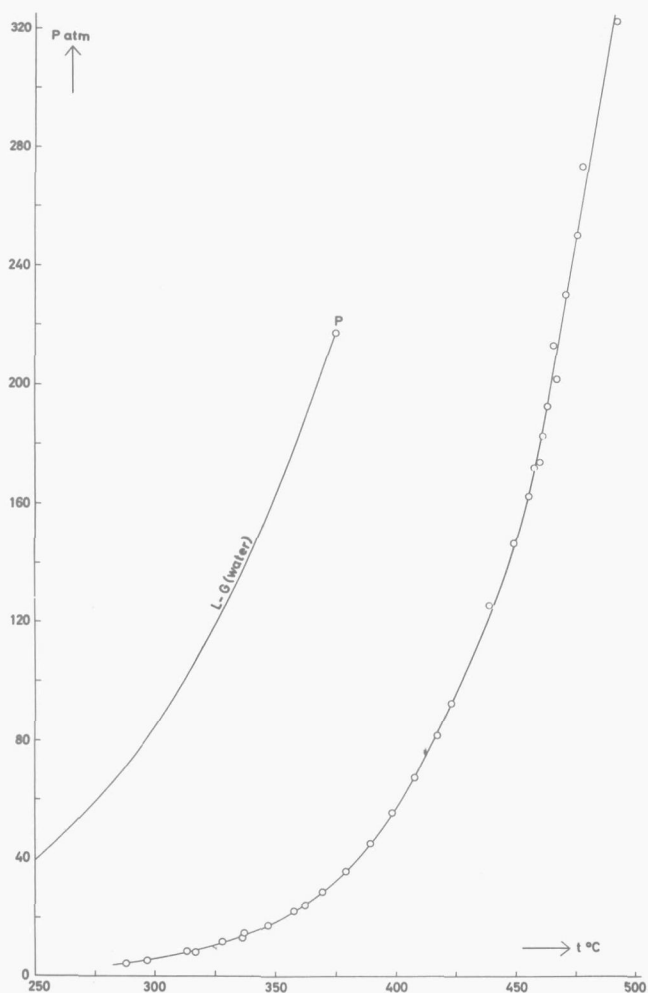
t°C	p mm Hg	t°C	p mm Hg	t°C	p mm Hg
10,0	4,5	35,0	28,4	57,0	108,8
15,0	6,7	39,0	36,5	60,0	127,0
19,8	10,0	43,0	47,3	61,0	134,9
25,0	14,6	47,6	63,3	62,0	144,1
29,9	20,8	52,8	84,4		

De metingen vindt men grafisch weergegeven in figuur 28 en voor een klein deel in figuur 29.

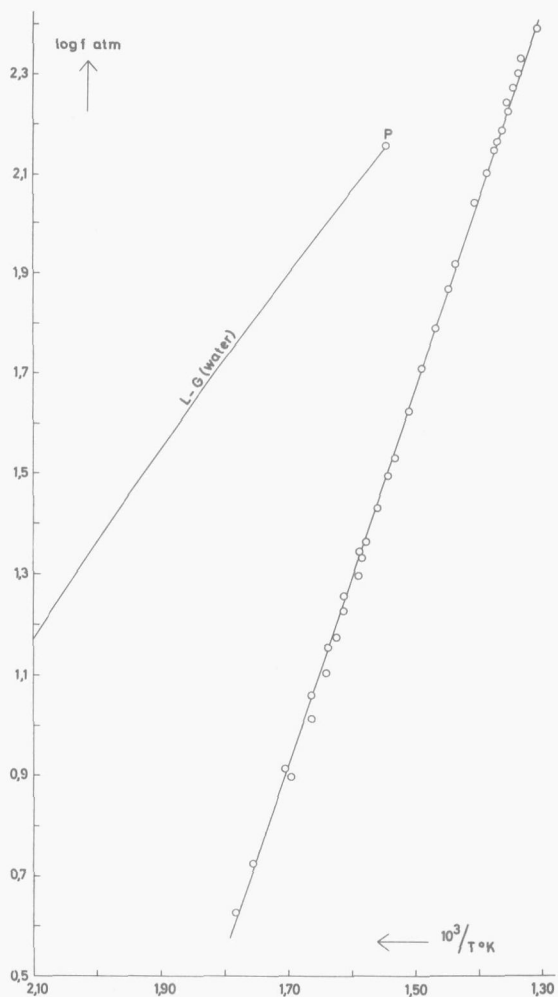
VII.2.5 HET DRIEFASENEVENWICHT H_1H_0G .

De metingen zijn verzameld in tabel 19 en grafisch weergegeven in de figuren 30 en 31.

Beneden $200^{\circ}C$ was het niet mogelijk dit driefaseevenwicht te meten. Bij één temperatuur bleef de druk wekenlang stijgen terwijl de schijnbare evenwichtswaarde niet overeenstemde met die van een andere tensimetervulling.



Figuur 30. De driefaselijne H_1H_0G van het systeem $CoSO_4-H_2O$.



Figuur 31. De driefasenlijn H_1H_0G van het systeem $CoSO_4-H_2O$.

De reactiviteit van het H_1 is bij deze vrij lage temperatuur te klein. Bij ongeveer $300^\circ C$ stelde zich het driefasenevenwicht binnen enkele dagen in, waarbij een druk werd bereikt van ca 5 atm. Besloten werd, bij deze temperatuur te beginnen met de metingen.

TABEL 19

Veer no	Molfractie zout (bruto)	t °C	P atm	Θ	f atm	log f	1000/T (°K ⁻¹)
1	0,50	328,4	10,52	0,979	10,30	1,0127	1,6623
		342,6	15,40	0,972	14,96	1,1750	1,6240
		352,4	18,74	0,967	18,13	1,2584	1,5986
		357,5	22,3	0,962	21,5	1,3316	1,5856
		362,2	24,1	0,960	23,1	1,3645	1,5739
		367,2	28,1	0,955	26,8	1,4288	1,5616
2A	0,50	316,9	8,01	0,983	7,87	0,8961	1,6947
		336,4	13,04	0,975	12,71	1,1043	1,6405
		355,6	20,5	0,965	19,8	1,2963	1,5904
		369,2	28,5	0,955	27,2	1,4349	1,5568
		378,9	35,8	0,946	33,9	1,5299	1,5336
		404,5	59,1	0,924	54,6	1,7371	1,4757
3A	0,50	326,4	10,14	0,979	9,93	0,9970	1,6679
		346,4	17,36	0,969	16,82	1,2257	1,6140
		397,5	55,6	0,925	51,4	1,7113	1,4911
		422,3	92,6	0,892	82,6	1,9168	1,4379
		437,9	125,7	0,865	108,8	2,0365	1,4064
		456,5	167,1	0,839	140,2	2,1467	1,3705
4	0,57	287,8	4,27	0,989	4,22	0,6257	1,7827
		296,6	5,38	0,987	5,31	0,7251	1,7551
		313,2	8,33	0,982	8,18	0,9126	1,7054
		327,8	11,71	0,976	11,43	1,0582	1,6640
		337,0	14,66	0,972	14,25	1,1538	1,6389
		346,3	18,73	0,966	18,10	1,2576	1,6143
356,2	23,0	0,961	22,1	1,3444	1,5889		
5A	0,50	360,3	24,1	0,960	23,1	1,3643	1,5786
		374,5	32,9	0,950	31,2	1,4947	1,5440
		388,7	44,9	0,936	42,0	1,6237	1,5109
		397,9	55,3	0,926	51,2	1,7092	1,4902
		407,4	67,3	0,914	61,5	1,7892	1,4694
		416,7	81,8	0,901	73,7	1,8676	1,4496
6A	0,37	448,0	146,5	0,852	124,8	2,0960	1,3867
		452,8	163,4	0,839	137,1	2,1371	1,3775
		458,3	181,7	0,827	150,2	2,1767	1,3671
		462,1	192,9	0,820	158,2	2,1991	1,3601
		466,1	202,1	0,816	164,8	2,2170	1,3527
7A	0,37	454,0	162,8	0,841	136,8	2,1362	1,3752
		456,6	169,1	0,837	141,5	2,1509	1,3703
		458,8	174,2	0,834	145,3	2,1623	1,3662
		461,8	180,0	0,832	149,7	2,1752	1,3606
8A	0,37	453,5	165,6	0,838	138,7	2,1421	1,3762
		456,3	172,3	0,834	143,7	2,1573	1,3709
		460,2	183,0	0,827	151,4	2,1801	1,3636

Veer no	Molfractie zout (bruto)	t °C	P atm	θ	f atm	log f	1000/T (°K ⁻¹)
9A	0,36	458,2	180,5	0,829	149,6	2,1749	1,3673
		461,4	184,9	0,827	152,9	2,1843	1,3614
10A	0,32	464,5	213,4	0,804	171,5	2,2344	1,3556
		469,6	230,6	0,794	183,2	2,2629	1,3463
		474,5	250,8	0,784	196,5	2,2934	1,3375
11A	0,30	476,9	273,9	0,766	209,9	2,3221	1,3332
		491,6	322,6	0,748	241,2	2,3824	1,3076

VII.3 BEREKENINGEN.

VII.3.1 HET DRIEFASENEVENWICHT H₇H₆G.

Vanwege de lage drukken en het kleine temperatuurtraject kan men, geheel overeenkomstig de berekening in Hoofdstuk VI.3.1, gebruik maken van de formule (IV, 2). Zo ontstaat als verband tussen druk en temperatuur:

$$\log P_{\text{mm Hg}} = 10,233 - \frac{2681}{T} \quad (\text{VII, 1a})$$

of

$$\log P_{\text{atm}} = 7,352 - \frac{2681}{T} \quad (\text{VII, 1b})$$

waaruit voor de driefasenreactie volgt:

$$\Delta H_{298,16}^{\circ} = 12,3 \pm 0,2 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta S_{298,16}^{\circ} = 33,6 \pm 0,5 \text{ cal/mol,graad}$$

Betrouwbaarheidsinterval 95%.

Analoog aan de berekening in Hoofdstuk IV.3 volgt hieruit voor de hydratiewarmte, dus het warmteeffect van de reactie H₆ + H₂O_L → H₇ bij 298,16°K: + 1,8 ± 0,2 kcal/mol.

Uit betrekking (VII, 1b) kan men de relatie tussen

$\Delta H_{f, 298,16}^{\circ}(\text{H}_7)$ en $\Delta H_{f, 298,16}^{\circ}(\text{H}_6)$ halen:

$$\Delta H^{\circ} = \Delta H_{f, 298,16}^{\circ}(\text{H}_6) + \Delta H_{f, 298,16}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_G) - \Delta H_{f, 298,16}^{\circ}(\text{H}_7), \text{ bij } 298,16^{\circ}\text{K} \quad (\text{VII, 2a})$$

ΔH° is de omzettingenthalpie van het driefasenevenwicht H_7H_6G , dus $12,3 \pm 0,2$ kcal/mol. Voor $\Delta H_f^\circ(H_2O_G)$ kan men de waarde $-57,7979$ kcal/mol van Rossini¹¹ invullen, waardoor het gezochte verband ontstaat:

$$\Delta H_f^\circ(H_7) = \Delta H_f^\circ(H_6) - 70,1 \pm 0,2 \text{ kcal/mol, bij } 298,16^\circ\text{K} \quad (\text{VII, 2b})$$

Op overeenkomstige wijze kan men de relatie tussen $S_{298,16}^\circ(H_7)$ en $S_{298,16}^\circ(H_6)$ opstellen:

$$\Delta S^\circ = S^\circ(H_6) + S^\circ(H_2O_G) - S^\circ(H_7), \text{ bij } 298,16^\circ\text{K} \quad (\text{VII, 3a})$$

Hierin is $\Delta S^\circ = 33,6 \pm 0,5$ cal/mol,graad.

Wanneer men tevens voor $S^\circ(H_2O_G)$ de waarde van $45,106$ cal/mol,graad¹¹ invult vindt men de relatie:

$$S^\circ(H_7) = S^\circ(H_6) + 11,5 \pm 0,5 \text{ cal/mol,graad bij } 298,16^\circ\text{K} \quad (\text{VII, 3b})$$

VII.3.2 HET DRIEFASENEVENWICHT H_6H_1G .

Ook voor de berekening van deze driefasenlijn kan men gebruik maken van de formule (IV, 2) waardoor als verband tussen druk en temperatuur ontstaat:

$$\log p_{\text{mm Hg}} = 10,148 - \frac{2679}{T} \quad (\text{VII, 4a})$$

of

$$\log p_{\text{atm}} = 7,267 - \frac{2679}{T} \quad (\text{VII, 4b})$$

waaruit voor de driefasenreactie volgt:

$$\Delta H_{298,16}^\circ = 61,3 \pm 0,7 \text{ kcal/mol } H_6$$

$$\Delta S_{298,16}^\circ = 166 \pm 2 \text{ cal/mol } H_6, \text{graad}$$

Betrouwbaarheidsinterval 95%.

Hieruit volgt voor de hydratatiewarmte, dus het warmteeffect van de reactie $H_1 + 5H_2O_L \rightarrow H_6$, bij $298,16^\circ\text{K}$: $8,7 \pm 0,7$ kcal/mol H_6 .

Met behulp van betrekking (VII, 4b) kan men het verband tussen

$\Delta H_f^{\circ}{}_{298,16}(\text{H}_6)$ en $\Delta H_f^{\circ}{}_{298,16}(\text{H}_1)$ opstellen:

$$\Delta H^{\circ} = \Delta H_f^{\circ}(\text{H}_1) + 5 \Delta H_f^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_G) - \Delta H_f^{\circ}(\text{H}_6), \text{ bij } 298,16^{\circ}\text{K} \quad (\text{VII, 5a})$$

$$\Delta H^{\circ} = 61,3 \pm 0,7 \text{ kcal/mol.}$$

Voor $\Delta H_f^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_G)$ kan men de door Rossini¹¹ opgegeven waarde van - 57,7979 kcal/mol gebruiken. Invullen in betrekking (VII, 5a) levert de gezochte relatie:

$$\Delta H_f^{\circ}(\text{H}_6) = \Delta H_f^{\circ}(\text{H}_1) - 350,3 \pm 0,7 \text{ kcal/mol, bij } 298,16^{\circ}\text{K} \quad (\text{VII, 5b})$$

Op overeenkomstige wijze kan men het verband tussen

$S^{\circ}{}_{298,16}(\text{H}_6)$ en $S^{\circ}{}_{298,16}(\text{H}_1)$ vinden:

$$\Delta S^{\circ} = S^{\circ}(\text{H}_1) + 5 S^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_G) - S^{\circ}(\text{H}_6), \text{ bij } 298,16^{\circ}\text{K} \quad (\text{VII, 6a})$$

ΔS° is de omzettingSENTROPIE van het beschouwde driefasenevenwicht dus

$$\Delta S^{\circ} = 166 \pm 2 \text{ cal/mol,graad. } S^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_G) = 45,106 \text{ cal/mol,graad}^{11}.$$

Invullen in betrekking (VII, 6a) levert de relatie:

$$S^{\circ}(\text{H}_6) = S^{\circ}(\text{H}_1) + 60 \pm 2 \text{ cal/mol,graad bij } 298,16^{\circ}\text{K} \quad (\text{VII, 6b})$$

VII.3.3 HET DRIEFASENEVENWICHT $\text{H}_1\text{H}_0\text{G}$.

Aangezien de metingen zich over een groot temperatuur- en druk-traject uitstrekken dient men voor verwerking van de meetresultaten de uitgebreide formule (IV, 6a) te gebruiken.

Men vindt dan als relatie tussen fugaciteit en temperatuur voor het evenwicht $\text{H}_1 \rightleftharpoons \text{H}_0 + \text{H}_2\text{O}_G$:

$$\log f_{\text{atm}} = 5,3243 - \frac{3721,4}{T} + 0,6811 \log T \quad (\text{VII, 7})$$

Hieruit volgt voor het beschouwde evenwicht:

$$\Delta H_{298,16}^{\circ} = 17,4 \pm 0,5 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta S_{298,16}^{\circ} = 33,4 \pm 0,7 \text{ cal/mol,graad}$$

$$\Delta c_p = 1,35 \pm 0,06 \text{ cal/mol,graad.}$$

Betrouwbaarheidsinterval 99%.

Voor de berekening zijn de meetpunten tot 450°C gebruikt omdat het de meest betrouwbare zijn.

Met behulp van de hiervóór aangegeven $\Delta H_{298,16}^{\circ}$ kan men op de in Hoofdstuk IV.3 aangegeven wijze de hydratatiewarmte berekenen.

Men vindt zo voor de hydratatiewarmte, dus het warmteeffect van de reactie:



Met behulp van betrekking (VII, 7) kan men volgens een afleiding, analoog aan die, gebruikt in het vorige paragraaf-onderdeel de relatie tussen $\Delta H_f^{\circ}{}_{298,16}(H_1)$ en $\Delta H_f^{\circ}{}_{298,16}(H_0)$ leggen:

$$\Delta H_f^{\circ}(H_1) = \Delta H_f^{\circ}(H_0) - 75,2 \pm 0,5 \text{ kcal/mol bij } 298,16^{\circ}\text{K} \quad (\text{VII, 8})$$

en eveneens het verband tussen $S_{298,16}^{\circ}(H_1)$ en $S_{298,16}^{\circ}(H_0)$:

$$S^{\circ}(H_1) = S^{\circ}(H_0) + 11,7 \pm 0,7 \text{ cal/mol,graad bij } 298,16^{\circ}\text{K} \quad (\text{VII, 9})$$

VII.4 VERGELIJKING MET DE LITTERATUURWAARDEN.

Evenals in Hoofdstuk VI is bij berekening van de thermodynamische grootheden van de hydraten uitgegaan van de in de literatuur voorkomende thermodynamische gegevens van het H_0 . Omdat de nauwkeurigheid van deze laatste vrijwel in geen enkel geval bekend is kan men ook de mogelijke fout in de daaruit afgeleide grootheden niet opgeven.

VII.4.1 DE DAMPSPANNINGEN.

VII.4.1.1 HET DRIEFASENEVENWICHT H_7LG .

De door ons gemeten punten van de H_7LG -lijn liggen hoger in druk dan de twee door Lescoeur¹² gepubliceerde metingen en eveneens hoger dan het enige door Diesnis¹³ opgegeven punt.

Beide auteurs hebben ook één of meer punten van de H_7H_6G -lijn gemeten, in goede overeenstemming met de door diverse onderzoekers gepubliceerde en door ons geverifieerde driefasenlijn. Men mag dus aannemen dat deze metingen juist zijn. Zowel Lescoeur¹² als Diesnis¹³ geven echter voor de driefasenlijn H_7LG metingen op tussen 17 en 25°C waarvan de druk slechts 0,4 mm Hg hoger ligt dan hun overeenkomstige meetpunten van de driefasenlijn H_7H_6G . Aangezien het quadrupelpunt H_7H_6LG , dus het snijpunt van beide hier genoemde lijnen, pas bij 44,7°C ligt^{10,14} kan men zulk een klein drukverschil bij kamertemperatuur niet verwachten. Vrijwel zeker zijn de door hen gepubliceerde meetpunten van de H_7LG -lijn te laag.

De onnauwkeurige metingen van Kohler en Zäske⁷ liggen lager dan die van ons.

VII.4.1.2 HET DRIEFASENEVENWICHT H_6LG .

Onze metingen stemmen uitstekend overeen met die van Carpenter en Jette¹⁵. Hun dampspanningsmetingen zijn de meest nauwkeurige die men in de litteratuur van dit systeem tegenkomt. Ook de resultaten van Wiedemann¹⁶ stemmen vrij goed overeen met die van ons. De door Kohler en Zäske⁷ opgegeven punten liggen te laag. Het enige meetpunt van Lescoeur¹² ligt in druk ver boven het vloeistof-gas-evenwicht van zuiver water en is dus volkomen foutief.

VII.4.1.3 HET DRIEFASENEVENWICHT H_1LG .

Vergelijking met de litteratuurwaarden is slechts mogelijk tot 90°C omdat geen metingen bij hogere temperaturen zijn gepubliceerd. Carpenter en Jette¹⁵ hebben dit evenwicht slechts tot 70°C onderzocht. Hun meetresultaten zijn weer in goede overeenstemming met die van ons. De meetpunten van Wiedemann¹⁶ liggen in het algemeen lager dan die van

ons terwijl het enige door Lescoeur¹² gepubliceerde punt veel te laag ligt. Bij Wiedemann is de voor dit evenwicht veel te korte insteltijd van ca 45 minuten vrijwel zeker de reden van de lage drukken.

VII.4.1.4 HET DRIEFASENEVENWICHT H_7H_6G .

Dit is van alle in dit systeem voorkomende driefasenevenwichten het best onderzocht. In tabel 20 zijn de metingen van de verschillende onderzoekers bijeengebracht.

Tabel 20

t °C	p in mm Hg van 0 °C							eigen metingen*
	litt.5	litt.12	litt.13	litt.15	litt.16	litt.17	litt.18	
13,6	-	-	-	-	9,8	-	-	7,7
18	11	-	-	-	-	-	-	10,6
20	-	13,3	13,4	-	13,4	-	-	12,6
22,1	-	-	-	-	15,9	-	-	14,3
25,0	-	-	16,58	17,0	17,2	16,58	18 ± 1	17,5
26,2	-	-	-	-	19,2	-	-	19,0
30,2	-	-	-	-	24,7	-	-	24,9
32,5	-	-	-	28,7	-	-	-	29,0
35	-	-	-	-	35,1	-	-	34,2
36,65	-	-	-	38,0	-	-	-	38,1
40	-	-	-	-	47,4	-	-	47,1
40,18	-	-	-	48,1	-	-	-	47,6
40,22	-	-	-	48,4	-	-	-	47,8

* berekend met betrekking (VII, 1a).

Uit tabel 20 blijkt duidelijk dat men met vrij grote zekerheid het verloop van de lijn kan aangeven. Op enkele uitzonderingen na stemmen de resultaten van de diverse onderzoekingen uitstekend overeen.

Door Kohler en Zäske⁷ zijn metingen aan het driefasenevenwicht H_7H_4G gepubliceerd. Het is tamelijk onwaarschijnlijk dat hun tweede vaste fase het metastabiele H_4 is geweest in plaats van het bijzonder snel uit H_7 te vormen H_6 . Uit hun publicatie blijkt in het geheel niet dat

zij hun ongewone combinatie van vaste fasen hebben geanalyseerd. In een vorige publicatie⁸ is hierop uitvoerig ingegaan.

VII.4.1.5 HET DRIEFASENEVENWICHT H_6H_1G .

Van dit evenwicht zijn vrijwel geen litteratuurgegevens beschikbaar. Het enige door Simon en Knauer⁵ genoemde punt ligt veel te laag. Hun isobare ontwatering van H_7 en vervolgens van H_6 kan men nauwelijks een dampspanningsmeting noemen. De dampspanningen van de door Kohler en Zäske⁷ als H_4H_1G aangeduide driefasenlijn stemmen vrij goed overeen met onze metingen aan de H_6H_1G -lijn. Het is mogelijk dat zij het H_6H_1G -evenwicht in plaats van het H_4H_1G -evenwicht hebben gemeten. Zij ontkennen echter, in tegenstelling tot de algemene opvatting, het bestaan van H_6 .

VII.4.1.6 HET DRIEFASENEVENWICHT H_1H_0G .

Zoals in een vorige publicatie¹⁰ is medegedeeld kon het evenwicht bij temperaturen beneden $150^\circ C$ niet gemeten worden vanwege de bijzonder langzame evenwichtsinstelling en het effect dat een spoor geadsorbeerd water op de druk had.

De enige onderzoekers die dampspanningsmetingen aan dit driefasenevenwicht vermelden zijn Lescoeur¹² en Kohler en Zäske⁷. Lescoeur geeft als enige waarde de veel te hoge druk van 20 mm Hg bij $60^\circ C$. De door Kohler en Zäske opgegeven vergelijking voor deze driefasenlijn levert bij $60^\circ C$ een druk van 5,2 mm Hg. Ook deze waarde is veel te hoog wanneer men die vergelijkt met de uit onze metingen door extrapolatie gevonden druk van $5,7 \times 10^{-2}$ mm Hg. Zeer waarschijnlijk hebben Kohler en Zäske een te hoge druk gemeten doordat tijdens de metingen sporen geadsorbeerd water zijn vrijgekomen. 0,1 mg water kan reeds de door hen gevonden druk van 5,2 mm Hg bij $60^\circ C$ veroorzaken. Men neemt in het geval van geadsorbeerd water ook een snel constant worden van de druk waar, waardoor men de indruk krijgt een driefasenevenwicht te bestuderen dat zich gemakkelijk instelt. Kohler en Zäske maken in het geheel geen melding van de uiterst langzame instelling van dit evenwicht.

VII.4.2 DE ΔH -WAARDEN.

VII.4.2.1 DE $\Delta H_{f, 298,16}^{\circ}$ VAN HET H_1 .

Wanneer men de $\Delta H_{f, 298,16}^{\circ}(H_0)$ kent, kan men met behulp van de betrekking (VII, 8) $\Delta H_{f, 298,16}^{\circ}(H_1)$ berekenen. In de litteratuur vindt men hiervoor door Kelley¹⁹ - 208,190 kcal/mol opgegeven en door Rossini¹¹

- 207,5 kcal/mol. Voor beide auteurs is het artikel van Marchal²⁰ de basis geweest voor hun berekeningen. Het onderlinge verschil is zo klein dat voor berekening van de $\Delta H_{f, 298,16}^{\circ}(H_1)$ wel de gemiddelde waarde van - 207,9 kcal/mol kan worden aangehouden.

Met betrekking (VII, 8) kan nu $\Delta H_{f, 298,16}^{\circ}(H_1)$ bepaald worden. Men vindt zo:

$$\Delta H_{f, 298,16}^{\circ}(H_1) = - 283,1 \text{ kcal/mol.}$$

De fout in deze grootheid kan niet worden aangegeven omdat deze afhangt van de nauwkeurigheid waarmede $\Delta H_{f, 298,16}^{\circ}(H_0)$ is bepaald. Hierover is niets bekend.

De door Goldberg et al²¹ opgegeven waarde van - 286,4 kcal/mol is de enige die men in de litteratuur voor $\Delta H_{f, 298,16}^{\circ}(H_1)$ tegenkomt. Deze calorimetrisch bepaalde waarde stemt vrij goed overeen met de door ons uit dampspanningsmetingen berekende.

VII.4.2.2 DE $\Delta H_{f, 298,16}^{\circ}$ VAN HET H_6 .

Betrekking (VII, 5b) geeft de mogelijkheid om, met de $\Delta H_{f, 298,16}^{\circ}(H_1)$ uit het vorige paragraaf-onderdeel, $\Delta H_{f, 298,16}^{\circ}(H_6)$ te berekenen.

Invullen van $\Delta H_{f, 298,16}^{\circ}(H_1) = - 283,1$ kcal/mol geeft:

$$\Delta H_{f, 298,16}^{\circ}(H_6) = - 633,4 \text{ kcal/mol.}$$

Deze waarde is lager dan de door Goldberg et al²¹ gepubliceerde - 640,8 kcal/mol, en eveneens lager dan de waarde van Rossini¹¹, die - 643,2 kcal/mol opgeeft. Het is niet duidelijk op welke publicatie Rossini zijn opgave baseert.

VII.4.2.3 DE ΔH_f° 298,16 VAN HET H_7 .

Gebruikmakend van de hiervóór berekende ΔH_f° 298,16 (H_6) kan men met behulp van betrekking (VII, 2b) ΔH_f° 298,16 (H_7) bepalen, met als resultaat:

$$\Delta H_f^\circ$$
 298,16 (H_7) = - 703,5 kcal/mol.

De door ons bepaalde waarde is ook hier weer lager dan de door Goldberg et al²¹ opgegeven, op calorimetrische metingen gebaseerde, - 711,6 kcal/mol en lager dan de door Rossini¹¹ gepubliceerde - 713,8 kcal/mol.

Brodale en Giauque²² hebben calorimetrisch zeer nauwkeurig de relatie tussen ΔH_f° (H_7) en ΔH_f° (H_6) bij 298,16°K bepaald en vinden:
 ΔH_f° (H_7) = ΔH_f° (H_6) - 70,77 ± 0,01 kcal/mol. Dit verband stemt vrij goed overeen met de door ons gevonden relatie (VII, 2b).

VII.4.3 DE S-WAARDEN.

VII.4.3.1 DE $S_{298,16}^\circ$ VAN HET H_1 .

Voor de berekening van $S_{298,16}^\circ$ (H_1), dus de entropie van H_1 onder standaardcondities bij 298,16°K, dient men over de entropie van H_0 in dezelfde toestand te beschikken.

Rossini¹¹ geeft hiervoor 27,1 cal/mol,graad terwijl Kelley¹⁹ 30,2 cal/mol,graad publiceert. Beiden gaan bij hun berekeningen uit van de dampspanningsmetingen van Marchal²⁰. Het vrij grote verschil tussen de voor $S_{298,16}^\circ$ (H_0) gepubliceerde waarden is grotendeels te verklaren door te bedenken dat Kelley¹⁹ bij zijn berekening niet de beschikking had over een $S_{298,16}^\circ$ (CoO) terwijl Rossini¹¹ gebruik kon maken van een, volgens hem, gepubliceerde waarde van 10,5 cal/mol,graad. Kelley heeft bij gebrek aan gegevens over $S_{298,16}^\circ$ (CoO) aangenomen dat deze entropie vrijwel gelijk zou zijn aan die van FeO onder dezelfde omstandigheden, namelijk 14,2 cal/mol,graad. Wanneer men echter bij de berekening van Kelley gebruik maakt van de zeer nauwkeurige metingen van King²³ aan CoO, die resulteerden in een $S_{298,16}^\circ$ (CoO) van 12,66 ± 0,08 cal/mol,graad, dan vindt men voor $S_{298,16}^\circ$ (H_0) de waarde van 28,7 cal/mol,graad. Deze waarde zal bij de berekening van $S_{298,16}^\circ$ (H_1) gebruikt worden. Betrekking (VII, 9) geeft het verband tussen deze entropie en

$S_{298,16}^{\circ}(H_0)$. Invullen van $S_{298,16}^{\circ}(H_0) = 28,7$ cal/mol,graad levert:

$$S_{298,16}^{\circ}(H_1) = 40,4 \text{ cal/mol,graad.}$$

Deze waarde is in goede overeenstemming met de door Goldberg et al²¹ gepubliceerde waarde van 42 cal/mol,graad. Zij hebben deze entropie berekend door, voor het driefasenevenwicht H_6H_1G , hun ΔH° te combineren met onze ΔG° ¹⁰. Verdere gegevens over $S_{298,16}^{\circ}(H_1)$ ontbreken.

VII.4.3.2 DE $S_{298,16}^{\circ}$ VAN HET H_6 .

Wanneer de in het vorige paragraafonderdeel berekende waarde van $S_{298,16}^{\circ}(H_1)$ in betrekking (VII, 6b) wordt ingevuld, wordt voor $S_{298,16}^{\circ}(H_6)$ gevonden:

$$S_{298,16}^{\circ}(H_6) = 100 \text{ cal/mol,graad.}$$

Deze waarde wijkt vrij veel af van de enige die men in de litteratuur aantreft, namelijk de op calorimetrische metingen gebaseerde opgave van Rao en Giaouque¹⁴: 87,863 cal/mol,graad.

VII.4.3.3 DE $S_{298,16}^{\circ}$ VAN HET H_7 .

Betrekking (VII, 3b) geeft het verband tussen $S^{\circ}(H_7)$ en $S^{\circ}(H_6)$ bij 298,16°K aan. Invullen van de hiervoor berekende $S_{298,16}^{\circ}(H_6)$ geeft:

$$S_{298,16}^{\circ}(H_7) = 112 \text{ cal/mol,graad.}$$

Ook hier is de door ons uit dampspanningsmetingen berekende S° -waarde aanzienlijk hoger dan de calorimetrisch bepaalde waarde van Rao en Giaouque¹⁴; zij geven 97,048 cal/mol,graad op. De door hen gepubliceerde ΔS° van de reactie $H_7 \rightarrow H_6 + H_2O_G$ bij 298,16°K stemt met een waarde van 35,95 cal/mol,graad vrij goed overeen met de door ons uit betrekking (VII, 1b) berekende waarde van 33,6 cal/mol,graad.

VII.4.4 DE ΔG -WAARDEN.

VII.4.4.1 DE $\Delta G_{f, 298,16}^{\circ}$ VAN HET H_1 .

Door Rossini¹¹ wordt voor $\Delta G_{f, 298,16}^{\circ}(H_0) - 182,1$ kcal/mol opgegeven terwijl Kelley¹⁹ - 183,650 kcal/mol vermeldt. Wanneer de in paragraaf 4.2.1 voor $\Delta H_{f, 298,16}^{\circ}(H_0)$ aangehouden waarde van - 207,9 kcal/mol wordt gecombineerd met de in paragraaf 4.3.1 als de meest waarschijnlijke waarde voor $S_{298,16}^{\circ}(H_0)$ genoemde, namelijk 28,7 cal/mol,graad, wordt voor $\Delta G_{f, 298,16}^{\circ}(H_0) - 182,9$ kcal/mol gevonden. Deze waarde zal bij verdere berekening worden aangehouden.

Analoog aan de berekeningen in Hoofdstuk IV.4.3 kan men met betrekking (VII, 7) $\Delta G_{298,16}^{\circ}$ van de driefasenreactie $H_1 \rightarrow H_0 + H_2O_G$ berekenen en men vindt dan 7,5 kcal.

$$\Delta G^{\circ} = \Delta G_{f, 298,16}^{\circ}(H_0) + \Delta G_{f, 298,16}^{\circ}(H_2O_G) - \Delta G_{f, 298,16}^{\circ}(H_1), \text{ bij } 298,16^{\circ}\text{K.}$$

Invullen van $\Delta G_{f, 298,16}^{\circ}(H_0) = - 182,9$ kcal/mol en $\Delta G_{f, 298,16}^{\circ}(H_2O_G) = - 54,6357$ kcal/mol¹¹ geeft:

$$\Delta G_{f, 298,16}^{\circ}(H_1) = - 245,0 \text{ kcal/mol.}$$

Deze waarde is in goede overeenstemming met de door Goldberg et al²¹ gepubliceerde - 248,7 kcal/mol, de enige die men in de literatuur aantreft.

VII.4.4.2 DE $\Delta G_{f, 298,16}^{\circ}$ VAN HET H_6 .

Uitgaande van de $\Delta G_{f, 298,16}^{\circ}(H_1)$ uit het vorige paragraaf-onderdeel kan men met behulp van de voor het driefasenevenwicht H_6H_1G geldende betrekking (VII, 4b) $\Delta G_{f, 298,16}^{\circ}(H_6)$ berekenen. Voor $\Delta G_{298,16}^{\circ}$ van de driefasenreactie $H_6 \rightarrow H_1 + 5H_2O_G$ vindt men met betrekking (VII, 4b) 11,7 kcal/mol

$$\Delta G^{\circ} = \Delta G_{f, 298,16}^{\circ}(H_1) + 5\Delta G_{f, 298,16}^{\circ}(H_2O_G) - \Delta G_{f, 298,16}^{\circ}(H_6), \text{ bij } 298,16^{\circ}\text{K.}$$

$$\Delta G_{f, 298,16}^{\circ}(H_6) = - 245,0 \text{ kcal/mol (zie paragraaf 4.4.1).}$$

Wanneer men voor $\Delta G_{f, 298,16}^{\circ}(H_2O_G)$ weer de waarde - 54,6357 kcal/mol van Rossini¹¹ aanhoudt, vindt men:

$$\Delta G_f^{\circ}(\text{H}_6) = - 529,9 \text{ kcal/mol.}$$

Deze waarde is in goede overeenstemming met de enige die men in de literatuur aantreft: - 533,7 kcal/mol van Goldberg et al²¹.

VII.4.4.3 DE ΔG_f° 298,16 VAN HET H_7 .

Voor de driefasenreactie $\text{H}_7 \rightarrow \text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}_G$ geldt:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta G_f^{\circ}(\text{H}_6) + \Delta G_f^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_G) - \Delta G_f^{\circ}(\text{H}_7), \text{ bij } 298,16^{\circ}\text{K}$$

Met betrekking (VII, 1b) vindt men $\Delta G_{298,16}^{\circ} = 2,24 \text{ kcal.}$

$$\Delta G_f^{\circ} 298,16(\text{H}_6) = - 529,9 \text{ kcal/mol (zie paragraaf 4.4.2)}$$

$$\Delta G_f^{\circ} 298,16(\text{H}_2\text{O}_G) = - 54,6357 \text{ kcal/mol}^{11}$$

Invullen in de hierboven vermelde betrekking levert:

$$\Delta G_f^{\circ}(\text{H}_7) = - 586,7 \text{ kcal/mol.}$$

Ook hier is weer een goede overeenstemming met de op calorimetrische metingen gebaseerde waarde van - 590,6 kcal/mol afkomstig van Goldberg et al²¹.

Uit de door Rao en Giauque¹⁴ opgegeven $\Delta S_{298,16}^{\circ}$ voor de driefasenreactie $\text{H}_7 \rightarrow \text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}_G$ en de door Brodale en Giauque²² gepubliceerde $\Delta H_{298,16}^{\circ}$ van de reactie $\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}_L \rightarrow \text{H}_7$ kan men de $\Delta G_{298,16}^{\circ}$ van de reactie $\text{H}_7 \rightarrow \text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}_G$ berekenen. Men vindt dan $\Delta G_{298,16}^{\circ} = 2,256 \text{ kcal/mol}$, in goede overeenstemming met de door ons bepaalde 2,24 kcal/mol. Kelley¹⁹ berekende uit dampspanningsmetingen van Carpenter en Jette¹⁵ en Schumb¹⁷ de waarde 2,261 kcal/mol.

LITTERATUUR.

1. Clark, G.L., Quick, A.J. en Harkins, W.D. J. Am. Chem. Soc. 42, 2483 (1920).
2. Rakusin, M.A. en Brodski, D.A. Z. angew. Chem. 40, 110, 836 (1927).
3. Hackspill, L. en Kieffer, A.P. Ann. chim. (10) 14, 227 (1930).
4. Demassieux, N. en Federoff, B. Compt. rend. 208, 1223 (1939).
5. Simon, A. en Knauer, H. Z. anorg. Chem. 242, 375 (1939).
6. Rohmer, R. Ann. chim. (11), 11, 611 (1939).
7. Kohler, K. en Zäske, P. Z. anorg. Chem. 331, 7 (1964).
8. Broers, P.M.A. en van Welie, G.S.A. Z. anorg. Chem. 346, 221 (1966).
9. Bruhn, G., Gerlach, J. en Pawlek, F. Z. anorg. Chem. 337, 68 (1965).
10. Broers, P.M.A. en van Welie, G.S.A. Rec. trav. chim. 84, 789 (1965).
11. Rossini, F.D. et al. Selected values of chemical thermodynamic properties I. Nat. Bur. of Stand. 1952, Circ. 500, Part I. Ann. chim. et phys. (7) 4, 213 (1895).
12. Lescoeur, H. Bull. soc. chim. France (5) 2, 1901 (1935).
13. Diesnis, M. J. Phys. Chem. 69, 1272 (1965).
14. Rao, R.V.G. en Giauque, W.F. J. Am. Chem. Soc. 45, 579 (1923).
15. Carpenter, C.D. en Jette, E.R. J. prakt. Chem. (2), 9, 338 (1874).
16. Wiedemann, G. J. Am. Chem. Soc. 45, 342 (1923).
17. Schumb, W.C. J. Russ. Phys-Chem. Soc. 62, 2061 (1930).
18. Rostkowski, A.P. Contributions to the data on theoretical Metallurgy. Bull. 406, U.S. Bureau of Mines 1937, pag. 79/81.
19. Kelley, K.K. J. chim. phys. 22, 559 (1925).
20. Marchal, G. J. Phys. Chem. 70, 706 (1966).
21. Goldberg, R.N., Riddell, R.G. Wingard, M.R., Hopkins, H.P., Wulff, C.A. en Hepler, L.G. J. Phys. Chem. 69, 1268 (1965).
22. Brodale, G.E. en Giauque, W.F. J. Am. Chem. Soc. 79, 2399 (1957).
23. King, E.G.

HOOFDSTUK VIII

VERGELIJKING VAN DE VIER ONDERZOCHE SYSTEMEN

VIII.1 DE DAMPSPANNINGEN.

In de figuren 32 en 33 zijn de metingen aan de driefasenevenwichten H_1H_0G van de vier bestudeerde systemen samengevoegd. De drukken van dit evenwicht bij drie temperaturen, namelijk $25^\circ C$, $100^\circ C$ en $374^\circ C$ zijn in tabel 21 vermeld.

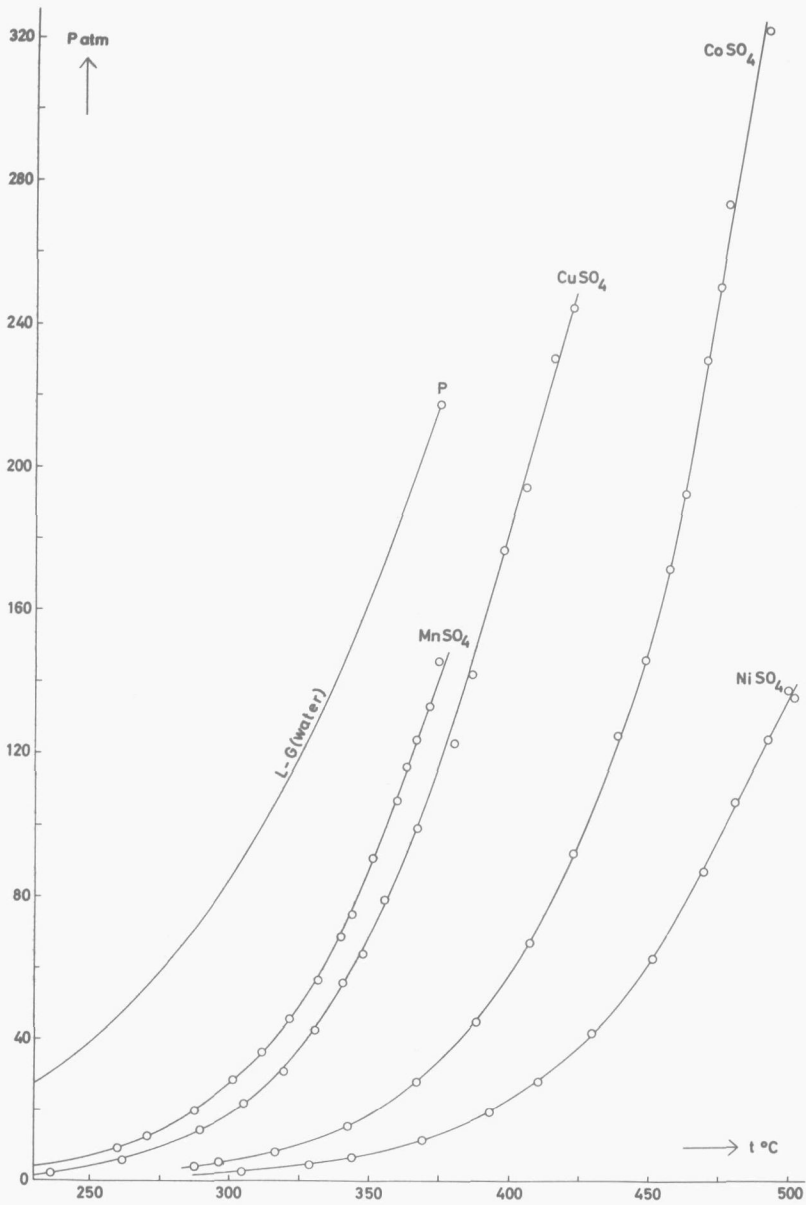
Tabel 21

$t \text{ } ^\circ C$	drukken van het H_1H_0G -evenwicht in atm.			
	$CuSO_4-H_2O$	$MnSO_4-H_2O$	$NiSO_4-H_2O$	$CoSO_4-H_2O$
25	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$3,4 \cdot 10^{-6}$
100	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$7,5 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$5,6 \cdot 10^{-3}$
374	115	140	13,0	31,5

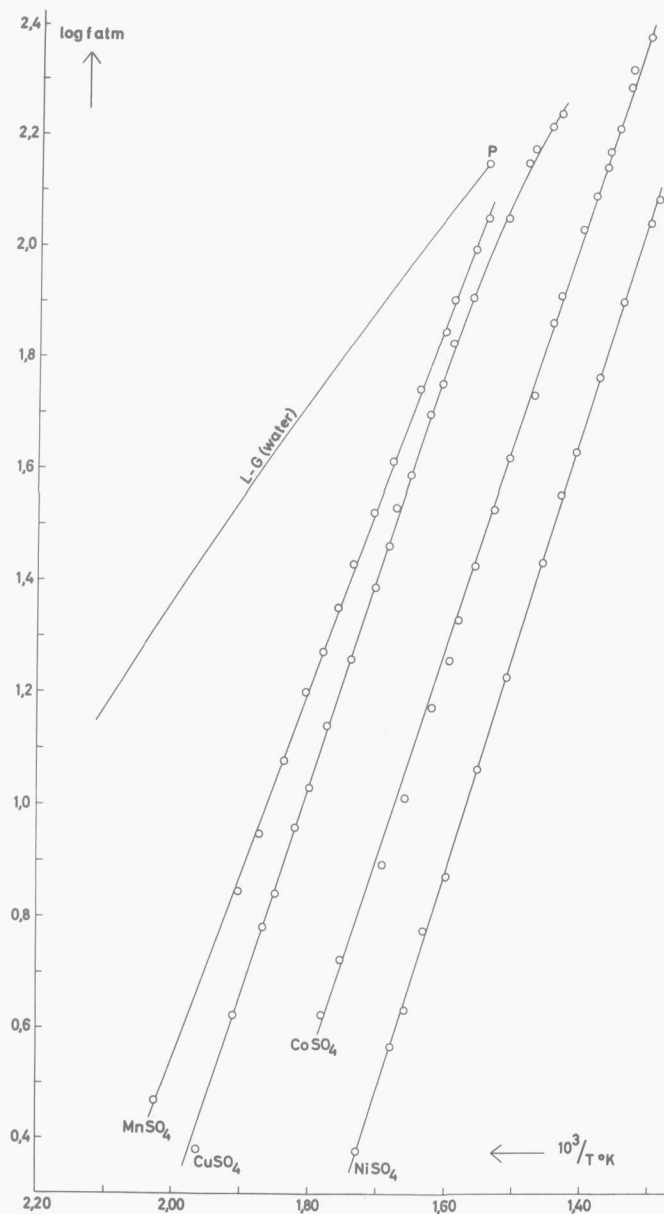
De drukken bij $25^\circ C$ en $100^\circ C$ zijn berekend met behulp van de betrekkingen: IV, 6c voor het systeem $CuSO_4-H_2O$; V, 1 voor $MnSO_4-H_2O$; VI, 7 voor $NiSO_4-H_2O$; VII, 7 voor $CoSO_4-H_2O$.

Het valt hierbij bijzonder op dat de drukken van de H_1H_0G -lijn bij de systemen $NiSO_4-H_2O$ en $CoSO_4-H_2O$ zéér laag zijn. Bij het systeem $NiSO_4-H_2O$ geeft een druk van 10^{-6} atm bij $25^\circ C$ en van $2 \cdot 10^{-3}$ atm bij $100^\circ C$ (zie tabel 21) nauwelijks enig uitzicht op het doen van goede dampspanningsmetingen in dit temperatuurgebied. Het is dan ook niet verwonderlijk dat Kohler en Zäske¹ geen reproduceerbare metingen aan dit driefasenevenwicht konden verrichten in het door hen gekozen temperatuurgebied van $25 - 100^\circ C$ en daardoor het optreden van een H_1 bij het systeem $NiSO_4-H_2O$ ontkenden.

Figuur 32 laat zien dat de H_1H_0G -lijnen bij hoge temperatuur duidelijk het karakter krijgen van driefasenlijnen van het type H_aH_bL , waarbij dus een vloeistoffase naast twee hydraten optreedt. De driefasenlijnen



Figuur 32. De driefaselijnen $\bar{H}_1\bar{H}_0\bar{G}$ van de vier onderzochte systemen.



Figuur 33. De driefaselijnen $\text{H}_1\text{H}_0\bar{\text{G}}$ van de vier onderzochte systemen.

gaan in dit temperatuurgebied zó steil lopen dat het meten ervan zéér moeilijk wordt. Kleine temperatuurschommelingen van het bad veroorzaken vrij grote drukveranderingen waardoor de glasveer breekt.

VIII.2 DE VORMING VAN H_1 UIT H_0 .

De $\Delta G_{298,16}^{\circ}$ -waarden van de reactie $H_0 + H_2O_L \rightarrow H_1$ die uit de ΔG -berekeningen aan het einde van de Hoofdstukken IV t/m VII kunnen worden afgeleid, zijn een maat voor de hechtheid van de binding van het watermolecuul aan het zout.

In tabel 22 vindt men deze waarden voor de vier door ons onderzochte systemen.

Tabel 22

stelsel	$\Delta G_{298,16}^{\circ}$ van de reactie: $H_0 + H_2O_L \rightarrow H_1$.
$CuSO_4 \cdot H_2O$	- 4,5 kcal/mol
$MnSO_4 \cdot H_2O$	- 3,2 kcal/mol
$NiSO_4 \cdot H_2O$	- 6,1 kcal/mol
$CoSO_4 \cdot H_2O$	- 5,4 kcal/mol

Ter vergelijking zijn in tabel 23 de ΔG -waarden van een aantal hydrataat-reacties, waarbij hogere hydraten ontstaan, opgegeven. Het betreft hier hydrataaties bij dezelfde systemen als in tabel 22 zijn vermeld. De waarden voor de systemen $NiSO_4 \cdot H_2O$ en $CoSO_4 \cdot H_2O$ zijn berekend uit eigen dampspanningsmetingen. Die van $CuSO_4 \cdot H_2O$ zijn afkomstig van Rossini². Van de hogere hydraten van $MnSO_4$ zijn geen gegevens beschikbaar omdat hun stabiliteitsgebied bijzonder klein is. De ΔG -waarden zijn opgegeven in kcal/mol kristalwater.

Tabel 23

systeem	hydratatie-reactie	$\Delta G_{298,16}^{\circ}$
$\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_1 + 2\text{H}_2\text{O}_L \rightarrow \text{H}_3$	- 1,0 kcal/mol
	$\text{H}_3 + 2\text{H}_2\text{O}_L \rightarrow \text{H}_5$	- 0,7 kcal/mol
$\text{NiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_1 + 5\text{H}_2\text{O}_L \rightarrow \text{H}_{6\alpha}$	- 0,6 kcal/mol
	$\text{H}_1 + 5\text{H}_2\text{O}_L \rightarrow \text{H}_{6\beta}$	- 0,4 kcal/mol
$\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_1 + 5\text{H}_2\text{O}_L \rightarrow \text{H}_6$	- 0,3 kcal/mol
	$\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}_L \rightarrow \text{H}_7$	- 0,2 kcal/mol

Wanneer men de ΔG -waarden uit tabel 22 vergelijkt met die uit tabel 23 ziet men hoe hecht het eerste watermolecuul ten opzichte van de overige watermoleculen aan het zout gebonden is. De gemiddelde waarde van ΔG uit tabel 22 is - 4,8 kcal/mol water terwijl die uit tabel 23 slechts - 0,5 kcal/mol water bedraagt. Men kan dan ook zéér lage drukken van het $\text{H}_1\text{H}_0\text{G}$ -evenwicht in vergelijking met de overige evenwichten van twee hydraten naast gasfase verwachten.

VIII.3 CONCLUSIE.

Tabel 21 laat zien dat de drukken van de $\text{H}_1\text{H}_0\text{G}$ -lijnen bij de kritische temperatuur van water (374°C) ver beneden de kritische druk van H_2O (218 atm) liggen. Zoals uit figuur 32 blijkt zijn de driefaselijnen $\text{H}_1\text{H}_0\text{G}$, met uitzondering van die van het systeem $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, tot ver boven de kritische temperatuur van water gemeten. Er is hier in het geheel geen sprake van snijding met de H_1LG -lijn en dus evenmin van het optreden van een quadrupelpunt $\text{H}_1\text{H}_0\text{LG}$. Bij het systeem $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kan deze snijding van de $\text{H}_1\text{H}_0\text{G}$ -lijn met de H_1LG -lijn ook niet optreden omdat metingen aan de H_1LG -lijn bij ca 330°C (zie Hoofdstuk V.1) aantoonde dat deze vrijwel met de LG -lijn van water samenviel, terwijl dampspanningsmetingen aan de driefaselijnen $\text{H}_1\text{H}_0\text{G}$ bij het kritisch punt van water een drukverschil van ruim 70 atm met het LG -evenwicht van water leverden.

Het staat dan ook vast dat bij de hier onderzochte vier systemen het hydraat H_1 kan voorkomen naast een sterk gecompriëerde stoomfase bij temperaturen boven het kritische punt van water.

LITTERATUUR.

1. Kohler, K. en Zäske, P.

Z. anorg. Chem. 331, 1 (1964).

2. Rossini, F.D. et al.

Selected values of chemical thermodynamic properties I. Nat Bur. of Stand. 1952, Circ. 500, Part I.

APPENDIX

DE FUGACITEIT.

De verandering van de thermodynamische potentiaal van een gasmengsel kan men bepalen met behulp van de betrekking:

$$dG = - SdT + Vdp + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots \quad (1)$$

Hierin zijn:

μ_1 en μ_2 : de molaire thermodynamische potentiaal van respectievelijk de eerste en tweede component.

dn_1 en dn_2 : de verandering van de hoeveelheid van respectievelijk de eerste en tweede component in het stofmengsel.

Deze betrekking kan uitgebreid worden met termen $\mu_3 dn_3$ enz., wanneer het stofmengsel uit meer componenten bestaat. Bij ons onderzoek bestond de gasfase uit slechts één component, namelijk waterdamp. Van de water-vrije zouten (H_0) kan men aannemen dat ze in het door ons gekozen temperatuurgebied geen dampspanning hebben (zie Hoofdstuk III.3.1).

Betrekking (1) gaat daar over in:

$$dG = - SdT + Vdp + \mu dn \quad (2)$$

Wanneer men het gas bij één temperatuur beschouwt en bovendien slechts één grammol kiest, gaat betrekking (2) over in:

$$d\mu = Vdp \quad (3)$$

waarin μ de molaire thermodynamische potentiaal van stoom bij de gekozen temperatuur is. Door integreren kan men deze grootheid vinden:

$$\mu = \int Vdp \quad (4)$$

Wanneer de waterdamp een zeer lage druk heeft, gedraagt deze zich als

een ideaal gas en voldoet dan aan de wet van Boyle-Gay-Lussac: $pV = RT$. Men kent dan het verband tussen p en V en kan de integraal uit betrekking (4) oplossen. Men vindt zo:

$$d\mu = RTd\ln p \quad (5a)$$

en

$$\mu = \mu^{\circ} + RT\ln p \quad (5b)$$

waarin μ° de molaire thermodynamische potentiaal bij één atmosfeer is. Uit betrekking (5b) is de p - T -relatie (IV, 2), geldend voor de door ons onderzochte driefasenevenwichten bij lage drukken, afgeleid.

Bij onze metingen was de waterdampspanning meestal groter dan 1 atm en in een aantal gevallen zelfs boven 100 atm, zoals figuur 32 uit Hoofdstuk VIII laat zien. Het eenvoudige verband tussen druk en volume dat door de wet van Boyle-Gay-Lussac wordt uitgedrukt geldt dan niet meer en de integraal uit betrekking (4) is minder eenvoudig op te lossen.

Door Lewis¹ is daarom het begrip fugaciteit ingevoerd, dat bij niet ideale gassen in de plaats treedt van de druk en dezelfde dimensie heeft als deze laatste. Deze fugaciteit f heeft een zodanige waarde dat voor de verandering van de μ -waarde van een gas bij constante temperatuur een betrekking geldt analoog aan (5a):

$$d\mu = RTd\ln f \quad (6)$$

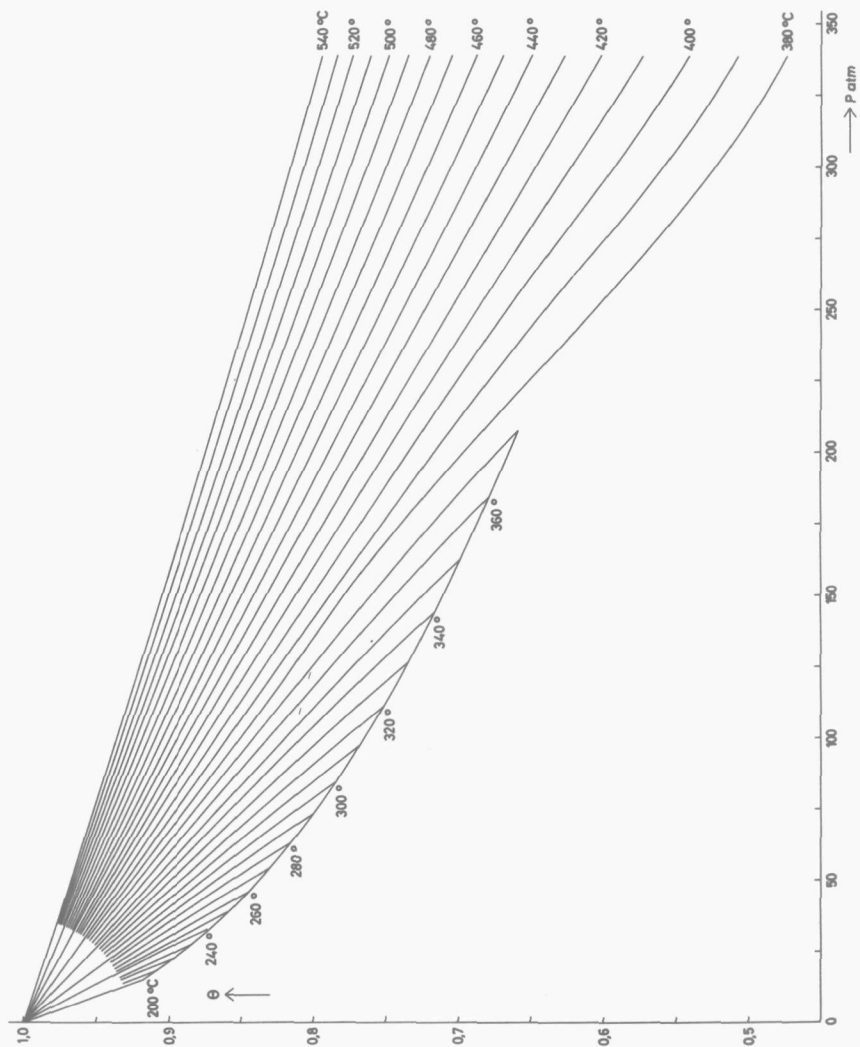
De hiervóór genoemde p - T -relatie (IV, 2) voor de onderzochte driefasenevenwichten wordt niet méér complex door deze definitie van f en krijgt de vorm van betrekking (IV, 3).

f/p wordt de fugaciteitscoëfficiënt genoemd en wordt hier aangeduid met θ . Bij zeer lage drukken nadert θ tot de waarde 1.

Wanneer men de betrekkingen (3) en (6) combineert, krijgt men:

$$Vdp = RTd\ln f \quad (7)$$

Integreren tussen de grenzen p_1 en p_2 , waarbij de fugaciteiten de waarden hebben van respectievelijk f_1 en f_2 levert:



Figuur 34.

θ als functie van P voor stoom van verschillende temperaturen.

$$RT \ln f_2/f_1 = \int_{p_1}^{p_2} V dp \quad (8)$$

Wanneer p_1 zo laag gekozen wordt dat $\theta = 1$, gaat betrekking (8) over in:

$$RT \ln f_2 = \int_{p_1}^{p_2} V dp + RT \ln p_1 \quad (9)$$

Om f_2 hieruit te kunnen berekenen dient men te beschikken over experimenteel bepaalde p-V-kurven bij verschillende temperaturen. Voor stoom zijn deze kurven over een groot temperatuur- en druk-traject bepaald en in het boek: V.D.I.-Wasserdampftafeln² bijeengebracht.

Deze p- en V-waarden bij de temperaturen 200°C, 210°C enz. zijn door ons met behulp van de TR4 rekenautomaat in polynomen verwerkt. Met betrekking (9) is voor een groot aantal drukken de bijbehorende fugaciteit bepaald en daaruit de θ berekend. Het resultaat hiervan vindt men in figuur 34.

De θ bepaling voor de meetpunten heeft plaatsgevonden door een nauwkeurige interpolatie met behulp van de TR4.

LITTERATUUR.

- | | |
|----------------|--|
| 1. Lewis, G.N. | Z. physik. Chem. <u>38</u> , 205 (1901). |
| 2. Schmidt, E. | V.D.I.-Wasserdampftafeln. Springer-Verlag Berlin, 7 ^e druk, 1968. |

SUMMARY

In the group of binary systems of CuSO_4 , MnSO_4 , NiSO_4 and CoSO_4 with water among a great diversity of hydrates a monohydrate appears with particular properties. This monohydrate has hardly been investigated, because of the very small reactivity at low temperatures.

Contrary to most salts, at rising temperatures the solubility in water decreases, the three-phase-line $H_1\text{LG}^*$ approaching steadily to the LG-equilibrium of water. Considering the fact that the three-phase-line H_1H_0G lies at a very low pressure level, we can expect that there appears no intersection of the $H_1\text{LG}$ -line and the H_1H_0G -line, neither a quadrupelpoint $H_1H_0\text{LG}$.

At temperatures above the critical point of water a very strongly compressed steamphase might appear along with this H_1 . The object of this thesis was to check this phenomenon and to measure the vapor pressures of the three-phase-lines appearing in these four binary systems.

In Chapter II attention has been payed to the preparation of the monohydrate.

Here the method has been indicated, whereby this hydrate is formed under equilibrium conditions. For that purpose the H_0 is contacted at a definite temperature with a mixture of nitrogen and watervapor with such a partial pressure of the watervapor that this is in equilibrium with H_1 .

In Chapter III the apparatus is outlined, with which the measurements have been performed, with as the most important part the autoclave combined with a glass-manometer, suited for measurements up to about 500°C and pressures of about 300 atm.

Chapter IV deals with the measurements on the system $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{O}$. The three-phase-line H_1H_0G has been measured up to about 425°C and 240 atm. Up to a temperature of 350°C this line is represented by:

$$\log f_{\text{atm}} = 7,1398 - \frac{3750,6}{T} + 0,2389 \log T$$

* Salts without water of crystallisation are indicated by H_0 ; with one mol water of crystallisation with H_1 etc.

where f is the fugacity. The thermodynamic values ΔG_f° , ΔH_f° and S° at $298,16^\circ\text{K}$ of the H_1 , have been computed, starting from the values concerning the H_0 given in the literature.

In Chapter V the measurements on the system $\text{MnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ have been indicated.

The three-phase-line H_1H_0G has been measured up to about 375°C and 145 atm. The line is represented by:

$$\log f_{\text{atm}} = 6,9505 - \frac{3283,0}{T} + 0,0656 \log T.$$

From this the thermodynamic values of the H_1 are computed.

Chapter VI deals with the measurements on the system $\text{NiSO}_4\text{-H}_2\text{O}$.

The three-phase-lines $H_{6\alpha}\text{LG}$, $H_{6\beta}\text{LG}$, $H_1\text{LG}$, $H_{6\alpha}H_1G$, $H_{6\beta}H_1G$ and H_1H_0G have been measured, the last one up to about 500°C and 130 atm, resulting in the following fugacity-temperature-relation:

$$\log f_{\text{atm}} = 5,7418 - \frac{3845,8}{T} + 0,4672 \log T.$$

The thermodynamic values of the hydrates H_1 , $H_{6\alpha}$ and $H_{6\beta}$ are computed, starting from the values of the H_0 given in the literature.

Chapter VII deals with the measurements on the system $\text{CoSO}_4\text{-H}_2\text{O}$, from which the three-phase-lines $H_7\text{LG}$, $H_6\text{LG}$, $H_1\text{LG}$, H_7H_6G , H_6H_1G en H_1H_0G were determined. The three-phase-line H_1H_0G , that was measured up to about 490°C and 320 atm can be represented by the following relation between f and T :

$$\log f_{\text{atm}} = 5,3243 - \frac{3721,4}{T} + 0,6811 \log T.$$

The thermodynamic values of the H_1 , H_6 en H_7 have been computed from the measurements combined with the values of H_0 , given in the literature.

Chapter VIII gives a survey of the vapor-pressure measurements at the equilibrium $H_1 \rightleftharpoons H_0 + H_2O_G$ of the four investigated systems, whilst the Appendix deals with the relation between fugacity and pressure at different temperatures for steam, which is represented graphically in figure 34.

STELLINGEN

I

De bewering van Pistorius en Clark, dat $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ een incongruent smeltpunt heeft bij 1 bar, is onjuist.

Pistorius, C.W.F.T. en Clark, J.B. Z. physik. Chem. n. Folge 55, 79 (1967).
Dit proefschrift, Hoofdstuk IV.

II

De artikelen van Kohler en Zäske verduidelijken het beeld van de ruimtefiguren beneden 100°C van de hier besproken metaalsulfaat-water-systemen geenszins.

Kohler, K. en Zäske, P. Z. anorg. Chem. 331, 1, 7 (1964).
Broers, P.M.A. en van Welie, G.S.A. Z. anorg. Chem. 346, 221 (1966).

III

Bij hun bewering dat zij als eersten het optreden van een tetra- en dihydraat in het systeem $\text{NiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ hebben vastgesteld, hebben Fruchart en Michel het uitgebreide artikel van Rohmer over het hoofd gezien.

Fruchart, R. en Michel, A. Compt. rend. 246, 1222 (1958).
Rohmer, R. Ann. chim. (11) 11, 611 (1939).

IV

Wanneer een evenwicht, waaraan een gasfase deelneemt, zich bij lagere temperaturen zeer langzaam instelt, is de dampspanning die men verkrijgt door bij hoge temperaturen gemeten drukken naar lagere te extrapoleren in het algemeen nauwkeuriger dan die, afkomstig van directe dampspanningsmetingen.

V

De door Lallemand en Watelle-Marion gevolgde methode voor het vaststellen van de stabiliteitsgebieden van de hydraten van MgSO_4 is niet doeltreffend.

Lallemand, M. en Watelle-Marion, G. Compt. rend. C. 264, 2030 (1967).

VI

De door Perret uit dampspanningsmetingen berekende ΔH_f° 298,16 van $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ is foutief.

Perret, R. Bull. soc. chim. France 755 (1966).

VII

Lóránt vergelijkt zijn thermogravimetrisch ontstane dehydrateringsproducten met gebroken hydraatgetallen ten onrechte met $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3}\text{H}_2\text{O}$.
Lóránt, B. Z. Anal. Chem. 219, 256 (1966).

VIII

Het door Vorres genoemde NaGdO_2 heeft niet de orthorhombische maar de tetragonale structuur.

Vorres, K.S. Report of the Fifth Rare Earth Conference, Ames, Iowa, (August 1965).
Blasse, G. J. Inorg. Nucl. Chem., 26, 901 (1964).
Murav'eva, I.A., Kovba, L.M., Dokl. Akad. Nauk SSSR 169, 600 (1966),
Martylenko, L.I. en Spitsyn, V.I. Engelse vertaling pag. 728.

IX

De ternaire azeotropische punten in het door Miller uit de publicatie van McCurdy en Katz overgenomen fasendiagram van het ternaire systeem C_2H_2 - C_2H_4 - C_2H_6 zijn in strijd met de fasenregel van Gibbs.
Miller, S.A. Acetylene. Its Properties, Manufacture and Uses, Vol I. Ernest Benn, London, 1965, pag. 107.
McCurdy, J.L. en Katz, D.L. Ind. Eng. Chem. 36, 674 (1944).

X

De bepaling van de orde van een reactie uit thermogravimetrische curven is, wanneer deze geschiedt op een wijze zoals Chatterjee aangeeft, weinig nauwkeurig.
Chatterjee, P.K. J. Polym. Sci. A, 3, 4253 (1965).

XI

Bij publicatie van P-V-isothermen is het aanbevelenswaardig de gegevens tevens te verstrekken in de vorm van een V-P-polynoom.

XII

Het is verontrustend dat een academicus bij de huidige geldontwaarding, mede als gevolg van de progressie in de inkomstenbelasting, zijn geld tegen een rente van meer dan 10% zou moeten uitzetten om te voorkomen dat dit in waarde daalt.

Tekenwerk J. van Willigen en J.C. Ruis.