

**Nota over de interpretatie  
van het absorptiespectrum in het  
ultra-violet van een aan trage verbranding  
onderworpen 2 CH<sub>4</sub> + O<sub>2</sub> mengsel**

door Ad. VAN TIGGELEN,

Doctor in de Wetenschappen,

verbonden aan het Nationaal Mijninstituut te Paturages.

Sommige schrijvers (1) hebben de intermediaire vorming van mierenzuur aldehyde in de trage methaanverbranding klaar aangetoond, door het absorptiespectrum in het ultra-violet van het in reactie zijnde mengsel als dit van het mierenzuur aldehyde te vereenzelvigen.

In het bijzonder heeft L. Coppens bewezen dat dit kenmerkend spectrum meer of min snel verdwijnt naargelang de aanvankelijke drukings- en temperatuur voorwaarden en dat het bijna volledig verdwijnt alvorens zich een drukmaximum instelt.

Dit drukmaximum wordt ongeveer na eenige minuten bekomen en werd uitgelegd als zijnde toe te schrijven aan de vorming van niet verdichten waterdamp.

Geen uitlegging werd gegeven aangaande de verdwijning van het mierenzuur aldehyde.

Welnu, deze verdwijning is onvereinighaar, zoowel met de hydroxylatie theorie van Bone door Coppens voorgestaan als met het ketenmechanisme dat wij aangenomen hebben (2).

(1) L. COPPENS, *Annalen der Mijnen van België*, b. XLI, blz. 177, 1940.

L. SLOTIN en D.W.G. STYLE, *Trans. Farad. Soc.*, 35, 420, 1939.

(2) A. VAN TIGGELEN, *Annalen der Mijnen van België*, b. XLIII, blz. 117, 1942; b. XLIV, blz. 79, 1943.



Voor ieder dezer mechanismen moet inderdaad de geheelheid van het in verbranding komende methaan door het mierenzuur aldehyde-stadium gaan.

Een zeer eenvoudige verklaring doet zich nochtans voor : het mierenzuur aldehyde, als tusschenschakel gevormd, bestaat in zeer kleine hoeveelheid (volgens Slotin en Style zou  $p_{CH_2O}$  max. =  $\sim 1$  mm. Hg in op ongeveer  $430^\circ$  verwarmde  $CH_4$  mengsels zijn). Er is integendeel, na een zekeren tijd, een groote hoeveelheid water in het mengsel tegenwoordig, voortgebracht door de methaan-verbranding.

Welnu, het  $CH_2O$  kan in het bijzijn van water zeer wel een gehydrateerde samenstelling  $CH_2(OH)_2$  vormen welke niet meer het  $CH_2O$ -absorptiespectrum vertoont (1). Hieruit volgt dat het kenmerkende  $CH_2O$ -spectrum werkelijk vóór den maximum druk welke met het maximum van den gedeeltelijken waterdampdruk samentreft, kan verdwijnen.

Wij beschrijven hieronder drie proefnemingen uitgevoerd op volstrekt identische manier als deze welke door Coppens in het hierboven aangehaalde werk beschreven zijn. Deze drie proefnemingen werden op  $548^\circ$  uitgevoerd, de aanvankelijke drukkingen waren rond 750 mm. Hg gelegen, maar de gassen waren aanvankelijk met water verzadigd op de temperatuur van het laboratorium (rond  $17^\circ$  C gelegen).

Gezien het zeer beperkte raam van deze korte nota geven wij hier slechts de essentiële proefondervindelijke gegevens weder, om er vervolgens in 't kort, de gevolgtrekkingen uit af te leiden.

#### Proefneming I.

Aanvankelijke drukking (door extrapolatie) : 751.8 mm. Hg.

Hoogste drukking : 762.4 mm. na 6 minuten, daarna regelmatige drukkingvermindering gedurende gansch den duur der proefneming.

Het mengsel is aanvankelijk met waterdamp verzadigd.

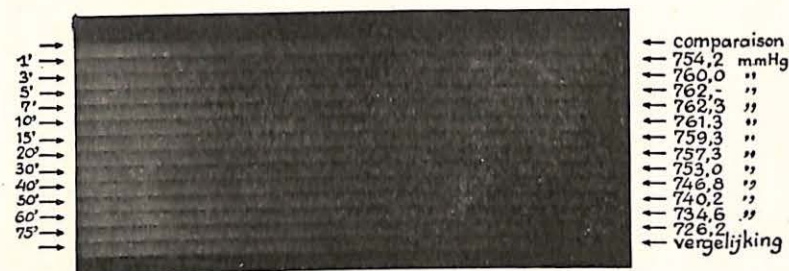
Aanvankelijke samenstelling :  $CH_4$  : 65.10 %;  $O_2$  = 34.90 %.

Samenstelling na 1 u. 17' reactieverloop op eene temperatuur van  $548^\circ$  :  $H_2$  : 0.415 %;  $O_2$  : 18.07 %;  $CO$  : 8.45 %;  $CH_4$  : 67.04 %;  $CO_2$  : 5.756 %;  $C_xH_y$  : 0.275 %.

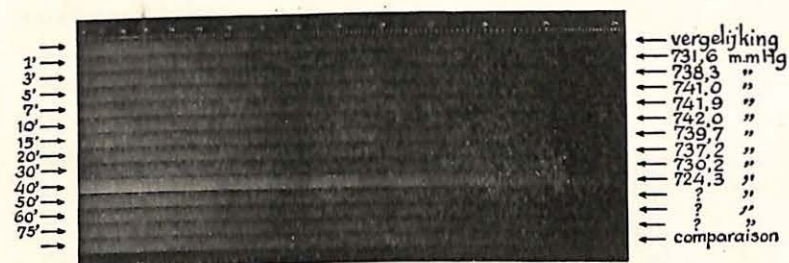
Aanvangsvolume : 352.77  $cm^3$ . Eindvolume : 264.25  $cm^3$ .

(1) Zie HENRI en SCHOW, Z. Physik, 49, 774, 1928.

### Expérience I Proef



### Expérience II Proef



### Expérience III Proef



Fig.1



*Proefneming II.*

Aanvankelijke drukking : 730 mm. Hg (door extrapolatie).

Hoogste drukking : 742 mm. na 8 minuten, daarna regelmatige drukkingsvermindering.

Mengsel aanvankelijk oververzadigd met water.

Aanvankelijke samenstelling :  $\text{CH}_4$  : 65,1 %;  $\text{O}_2$  : 34,9 %.

Samenstelling na 1 u. 17' reactieverloop op een temperatuur van  $548^\circ$  :  $\text{H}_2$  : 0,446 %;  $\text{O}_2$  : 17,21 %;  $\text{CO}$  : 9,08 %;  $\text{CH}_4$  : 66,92 %;  $\text{CO}_2$  : 6,049 %;  $\text{C}_x\text{H}_y$  : 0,297 %.

Aanvangsvolume : 322,91  $\text{cm}^3$ . Eindvolume : 254,61  $\text{cm}^3$ .

*Proefneming III.*

Aanvankelijke drukking : 716 mm. Hg (door extrapolatie).

Hoogste drukking : 723,5 mm. na 8 minuten, daarna regelmatige drukkingsvermindering.

Mengsel aanvankelijk oververzadigd met water.

Aanvankelijke samenstelling :  $\text{H}_2$  : 0,440 %;  $\text{O}_2$  : 18,12 %;  $\text{CO}$  : 8,75 %;  $\text{CH}_4$  : 66,68 %;  $\text{CO}_2$  : 5,573 %;  $\text{C}_x\text{H}_y$  : 0,440 %.

Samenstelling na 1 u. 17' reactieverloop op eene temperatuur van  $548^\circ$  :  $\text{H}_2$  : 0,605 %;  $\text{O}_2$  : 8,50 %;  $\text{CO}$  : 12,90 %;  $\text{CH}_4$  67,83 %;  $\text{CO}_2$  : 9,711 %;  $\text{C}_x\text{H}_y$  : 0,465 %.

Aanvangsvolume : 322,02  $\text{cm}^3$ . Eindvolume : 288,16  $\text{cm}^3$ .

Figuur 1 toont de absorptie-spectra der mengsels, op regelmatige tusschenpoozen gedurende 1 minuut 30 sec. genomen (voor al de proefondervindelijke bijzonderheden wordt naar het werk van Coppens verwezen). Naast ieder spectrum is het oogenblik van de spectrum-opname alsmede de op dit oogenblik heerschende drukking aangeduid; de zero tijd stemt overeen met het inbrengen van het mengsel in de reactiekamer.

In de drie proefnemingen waren de  $\text{CH}_2\text{O}$  banden practisch vóór het 4<sup>e</sup> spectrum, hetzij na 7 min. verdwenen (in werkelijkheid blijven zij daarna nog zeer lichtelijk zichtbaar op het negatief zelfs nog op het laatste spectrum om 1 u. 15' genomen).

## INTERPRETATIE

I. De duur van het drukvergrotingstijdperk is gevoelig verminderd wanneer het mengsel aanvankelijk vochtig is. Het bedroeg ten minste 10 min. voor de proefneming van Coppens, met een droog mengsel.



op dezelfde temperatuur en drukking gemaakt. Eveneens heeft het aanvankelijke tijdperk gedurende hetwelk de  $\text{CH}_2\text{O}$ -absorptie banden duidelijk zichtbaar zijn, een duur gelijk aan of kleiner dan deze der drukvermeerdering.

II. De proefneming III is uitgevoerd met een mengsel gevormd door de overblijvende gassen voortkomende van de proefnemingen I en II. Het gold dus een mengsel dat op het einde der proefnemingen I en II de  $\text{CH}_2\text{O}$ -banden niet meer vertoonde.

Uit de reactiekamer getrokken, afgekoeld en dan terug ingeleid doen deze gassen dus dezelfde absorptie-bandens weder te voorschijn komen.

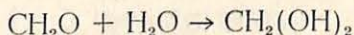
De beste uitleg van dit feit schijnt wel deze te zijn welke aan den waterdamp de hierboven beschrevene rol doet spelen.

III. De waarneming van een aanvankelijke drukvermeerdering, zelfs bij een, op de temperatuur van het laboratorium met water verzadigd gas als vertrekpunt, kan maar uitgelegd worden door aan te nemen dat de waterdampdruk binnen in de reactiekamer grooter is als de waterdampdruk op de temperatuur van het laboratorium, welke deze is der koelste wanden van de gas bevattende omsluiting (buitenleidingen).

Het moet werkelijk zoo zijn, gezien de onbeweeglijkheid van het mengsel en de traagheid der verspreiding van den waterdamp om zich op de wanden der buitenleiding te komen verdichten. Men kan nochtans bestatigen dat in ons geval het drukkingsmaximum lager is dan in dat der aanvankelijk droge mengsels.

### BESLUIT

Het opnemen van het absorptiespectrum van een rond  $548^\circ$  aan trage verbranding onderworpen  $\text{CH}_4$  en  $\text{O}_2$  mengsel toont zeer duidelijk gedurende een tamelijk kort aanvangstijdperk de kenmerkende mierenzuur aldehyde absorptiebanden aan. Hun latere verdwijning zou niet beteekenen dat het  $\text{CH}_2\text{O}$  ophoudt zich als tusschenschakel in de trage methaanverbranding te vormen, maar zij zou kunnen uitgelegd worden door de werking van het water dat een additieve samenstelling :



zou vormen welke de mierenzuur aldehyde absorptiebanden niet meer vertoont.

Paturages, 15 Maart 1944.