

(116)

Werkvoorbeeld 1

Absorptie van N_2O_4 in loystraalglas

k. J. A. de Waal T₅

Oct 1960

ABSORPTIE VAN N₂O₄ IN LOGSTRAALTJES.

K.J.A. de WAAL
Delft
oktober 1960.

<u>Inhoud.</u>	blz.
<u>Samenvatting.</u>	1
<u>1. Inleiding.</u>	
1.1 Reden van het onderzoek.	2
1.2 Literatuuroverzicht van N_2O_4 absorptie experimenten.	3
1.3 Principe van de in dit onderzoek gevolgde meettechniek.	4
<u>2. Theorie.</u>	
2.1 Reden van het gebruik van loog als absorptievloeistof.	5
2.2 Chemisme dat de absorptie van N_2O_4 vergezelt.	6
2.2.1 Structuur van N_2O_3 en N_2O_4 .	6
2.2.2 Reacties van N_2O_4 met water.	9
2.2.3 Reacties van N_2O_4 met loogoplossingen.	19
2.2.4 Reacties van N_2O_4 met salpeterzuuroplossingen.	21
2.2.5 Discussie en conclusie .	22
2.3 Meest recente ontwikkelingen in het N_2O_4 absorptie onderzoek.	24
2.4 Penetratietheorie.	25
2.5 Het vervolgen van de absorptiesnelheid via de vloeistoffase.	27
2.6 De bepaling van $\phi_{N_2O_4}$.	29
2.7 Analysemethoden.	30
2.8 De bepaling van $P_{N_2O_4}$.	32
2.9 Toepassing van de penetratietheorie.	33
<u>3. Experimenten.</u>	
3.1 Onderzoek naar het gedrag van NO t.o.v. $KMnO_4$ en chlooramine - T.	36
3.2 Inrichting en techniek van de metingen.	38
3.2.1 Korte beschrijving van de meetopstelling.	38
3.2.2 Wijze van meten .	39
<u>4. Resultaten met discussie.</u>	41
<u>5. Conclusies en aanbevelingen.</u>	46

<u>Inhoud (vervolg)</u>	blz.
<u>Appendices.</u>	
I Berekening van de geabsorbeerde hoeveelheid N_2O_4 via de vloeistofanalyse.	48
II Berekening van het temperatuureffect bij de absorptie van stikstofperoxyde.	49
III Meetresultaten.	52
IV Berekening van <u>Andrew</u> (31)	55
V Bepaling van de gassamenstelling bij aanwezigheid van NO.	58
VI Dissociatieconstante van HNO_2 .	65
VII Figuren en grafieken.	66
Lijst van gebruikte symbolen.	67
Literatuur.	69

Samenvatting.

Dit onderzoek is opgezet met het doel de snelheid en het mechanisme van de absorptie van stikstofperoxyde (een evenwichtsmengsel van N_2O_4 en NO_2) te bepalen in loogstraaltjes. Er is zonder dragergas gewerkt om gasfaseweerstand te vermijden. De metingen zijn verricht bij drukken tussen 0,08 en 0,38 Atm, bij een temperatuur van $25^{\circ}C$ en verschillende loogconcentraties, nl. 0,1 N, 0,3 N en 0,5 N NaOH.

Een literatuuronderzoek naar de chemische eigenschappen van N_2O_4 heeft de aanvankelijke veronderstelling, dat door het gebruik van loog als absorptievloeistof storende nevenverschijnselen vermeden konden worden, te niet gedaan. In basische oplossingen speelt zich een reactie af van het type:



Deze reactie is niet vermeld door andere onderzoekers van N_2O_4 absorptie, doch treedt wèl op, zoals uit dit onderzoek is gebleken. Voor hogere gasdrukken is een lineair verband gevonden tussen de partiële druk van N_2O_4 aan het grensvlak en de geabsorbeerde hoeveelheid N_2O_4 per eenheid van tijd en oppervlak. Dit is in overeenstemming met een vergelijking welke met behulp van de penetratietheorie afgeleid kan worden voor het geval uitsluitend N_2O_4 geabsorbeerd wordt, gevolgd door een snelle niet omkeerbare (pseudo) 1^e orde reactie met water.

De grootte $H\sqrt{kD}$ is gevoelig voor de loogconcentratie van de absorptie-vloeistof. Bij alle experimenten is mist geconstateerd. Bij 0,1N NaOH oplossingen neemt de mistvorming vrij snel af bij toenemende stikstofperoxyde drukken en is bij de hoogst gebruikte druk praktisch geheel verdwenen. Bij 0,3N en 0,5N NaOH oplossingen is de afname van de (sterke) mist minder dan bij 0,1N NaOH bij hogere stikstofperoxyde drukken. Uit experimenten is gebleken dat NO reageert met oxydatiemiddelen. Analyse voor NO schriften voor vloeistofmonsters zijn evenwel gegeven, waarbij geen hinder van NO wordt ondervonden.

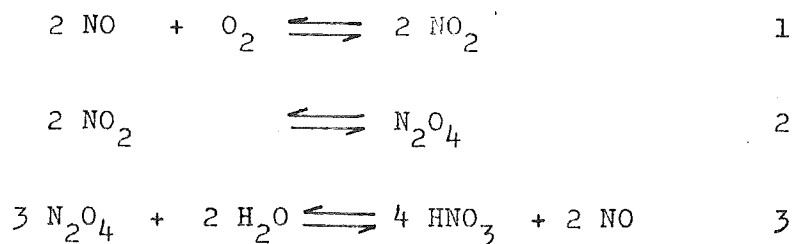
Een reactie in de gasfase tussen N_2O_4 en H_2O zal slechts in zeer geringe mate optreden.

Voor de absorptie van een mengsel van stikstofperoxyde en NO in water is een berekening van de evenwichtsdrukken der aanwezige componenten gegeven.

1. Inleiding

1.1 De reden van het onderzoek.

De vervaardiging van salpeterzuur geschiedt thans grotendeels door absorptie van stikstofoxyden in water. Eerst wordt NO bereid uit ammoniak door middel van katalytische oxydatie met lucht. Het NO-lucht mengsel (lucht wordt in overmaat toegevoegd) wordt onderin absorptietorens geleid, waarin de stikstofoxyden geabsorbeerd worden in water, dat de absorptietoren als ca. 70% salpeterzuur verlaat. De verrichtingen van deze absorptietorens zijn nog steeds niet optimaal doordat de reacties, welke zich tijdens dit absorptieproces afspelen, niet geheel duidelijk zijn. Deze reacties kunnen als volgt worden geschreven:



Het eerste evenwicht ligt sterk aan de NO₂-zijde. De evenwichten 1 en 2 hebben een zeer snelle evenwichtsinstelling. Het derde evenwicht, een overall-vergelijking zoals hier is opgeschreven, is onduidelijk. Vele onderzoekingen zijn daarom op dit gebied verricht, te meer door het grote belang van een juist inzicht in het reactiemechanisme voor het ontwerp der absorptietorens. De resultaten der diverse onderzoekers zijn echter tegenstrijdig en in vele gevallen niet vergelijkbaar omdat onder uiteenlopende condities is gewerkt. Wel is het vrijwel zeker dat N₂O₄ een der belangrijkste reagerende bestanddelen is en dat de hydrolyse-reactie van N₂O₄ met water snelheidsbepalend is in deze absorptie voor wat betreft de vloeistofzijde.

Met het doel, enige opheldering in deze materie te verkrijgen, is dit onderzoek opgezet.

Speciale belangstelling heeft hierin de N₂O₄ hydrolyse-reactie. Daartoe wordt zuiver stikstofperoxyde, dit is een in evenwicht verkerend mengsel van N₂O₄ en NO₂, in loog geabsorbeerd. Door het gebruik van zuiver stikstofperoxyde is de gasweerstand geëlimineerd. Dit onderzoek is een voortzetting van vorige onderzoeken op dit laboratorium, die allen de N₂O₄ absorptie in water als onderwerp hadden: Het werk van Dekker (1)* waarin zowel de gasfase als vloeistoffase

* cijfers tussen haakjes verwijzen naar de literatuuropgave.

zijn onderzocht.

Het werk van Snoeck (2) waarin alleen de vloeistoffase is onderzocht.

Het werk van Blind (3) die de resultaten van Snoeck heeft ge-
verifieerd en gecorrigeerd.

Dit onderzoek is uitgevoerd in dezelfde apparatuur als waarmee
Snoeck en Blind hun experimenten hebben gedaan; hierdoor is ver-
gelijking met hun resultaten mogelijk.

1.2 Literatuuroverzicht.

In dit hoofdstuk wordt een korte samenvatting gegeven van in
de literatuur bekende onderzoeken op het gebied van NO_2 c.q. N_2O_4
absorptie.

De hieronder te noemen onderzoekers hebben een natte wand
kolom toegepast. (Hierbij stuurt men het te absorberen gasmengsel
door een buis, waarin langs de wand de absorptievloeistof als
een film naar beneden stroomt).

Chambers en Sherwoofd (4) komen tot de slotsom dat bij ab-
sorptie van N_2O_4 in salpeterzuur- en loogoplossingen de gasfase-
weerstand bepalend is. Zij gebruiken de twee-filmen theorie.

Denbigh en Prince (5) concluderen dat de absorptiesnelheid
van stikstofperoxyde in water recht evenredig is met de N_2O_4 druk
in het gas.

Caudle en Denbigh (6) geven dezelfde conclusie als (5) en
vinden tevens dat de aanwezigheid van NO in het gasmengsel de
absorptie doet toenemen.

Peters en Holman (7) vinden evenals Caudle en Denbigh dat
 N_2O_4 het reagerende bestanddeel is, en dat de absorptiesnelheid
bepaald wordt door de reactie tussen N_2O_4 en H_2O en niet door
diffusie. Zij werkten met geconcentreerde loogoplossingen.

Dekker(1) zorgde ervoor dat de hydrodynamische condities
van gas en vloeistof nauwkeurig waren vastgelgd. De gas- en
vloeistofstromen zijn beide laminair, terwijl er geen snelheids-
gradient loodrecht op het fasengrensvlak was. Aldus kon hij ge-
bruik maken van de penetratietheorie. Hij gebruikte stikstof als
dragergas en had dus ook te maken met gasfaseweerstand.
Hij vond een aanzienlijke gasfasereactie. Verder vond hij dat de
absorptiesnelheid recht evenredig is met de druk van het N_2O_4
aan het grensvlak. Door van andere gegevens uit de literatuur
gebruik te maken kon hij de oplosbaarheid van het nietgereageerde
 N_2O_4 en de reactie-snelheidsconstante van de hydrolysereductie
berekenen.

Wendel en Pigford (8) vinden eveneens dat de absorptiesnelheid van N_2O_4 rechtevenredig is met de partiaalspanning van N_2O_4 aan het grensvlak. Verder is bij hun experimenten de absorptie onafhankelijk van de contacttijd zodat zij tot de conclusie komen dat N_2O_4 het reagerende bestanddeel is en dat de hydrolyse van N_2O_4 snelheidsbepalend is. Door evenals Dekker (1) gebruik te maken van andere gegevens uit de literatuur berekenen ook zij de oplosbaarheid van het niet gereageerde N_2O_4 en de reactiesnelheidsconstante van de hydrolyse-reactie. Bij hun berekeningen hebben zij de penetratietheorie toegepast. Zoals in hoofdstuk 2.3 aangetoond zal worden zijn hun uitkomsten aan twijfel onderhevig.

Peters, Ross en Klein (9) absorbeerden stikstofperoxyde in een klokjesshotelkolom en kwamen tot de conclusie dat de snelheidsbepalende trap van de absorptie de reactie tussen N_2O_4 en H_2O in de gasfase is.

Peters en Koval (10) hebben absorptieproeven met stikstofperoxyde en stikstof als dragergas in een gasbelwasser gedaan. Zij vinden dat voor de absorptie chemische reacties in de vloeistoffase bepalend zijn. Een belangrijke rol laten zij hierbij N_2O_3 reacties spelen.

1.3 Principe van de meettechniek.

Het mechanisme van de stikstofperoxyde absorptie wordt onderzocht aan loogstraaltjes. Het principe om absorptiemetingen te verrichten aan vloeistofstraaltjes heeft vele voordelen boven metingen aan een natte wand kolom.

De natte wand kolom heeft de volgende aspecten:

1. Rimpelvorming op het oppervlak van de vloeistoffilm.
2. Kans op terugmenging van de vloeistof aan de beneden zijde van de kolom.
3. Relatief lange contacttijden.

Hierdoor kan het oppervlak waaraan geabsorbeerd wordt soms niet goed bekend zijn. Bovendien kan de grensvlaktemperatuur van de vloeistof te zeer oplopen.

Hiertegenover heeft de straaltjestechiek de volgende voordelen:

1. Een "star" oppervlak dat dus exact te berekenen is, mits aan de vereiste hydrodynamische condities is voldaan.
2. Relatief korte contacttijden.

De uitstroomopening van het straaltje moet dusdanig zijn dat er een laminair straaltje met uniforme snelheidsverdeling wordt gevormd. Daartoe heeft de straalbuis een trompetvormige overgang

naar het uitstroomcapillair. Een beschrijving van het apparaat wordt gegeven in hoofdstuk 3.2.

Door de korte contacttijden kan in het algemeen voorkomen worden dat de temperatuur aan het grensvlak te hoog oploopt; bovendien kan de theorie van de niet stationaire diffusie in half oneindige media worden toegepast op dit straaltje.

Deze meettechniek is gevolgd door Ny sing (12), Hendriksz (13), Snoeck (2), Raimondi en Toor (14), Blind (3) en van Duursen.

Scriven en Raimondi gebruikten naast een uitstroomcapillair ook geperforeerde dunne platen.

Ny sing en Hendriksz vingen het straaltje op in een laag olie. Dit geeft een goede gasafsluiting. Zijn echter de te absorberen gassen aggressief en wordt de opvangolie aangetast, dan kan deze methode niet gevolgd worden, doch moet een opvangcapillair worden gebruikt, dat een iets grotere diameter heeft als het uitstroomcapillair.

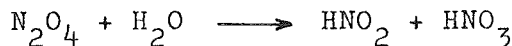
Blind heeft de uitstroomopening van het door hem gebruikte capillair geijkt door aan het straaltje SO_2 te absorberen, waarvan de verschillende fysische constanten bekend zijn. Dezelfde apparatuur wordt voor dit onderzoek gebruikt, zodat het gebruikte straaltje aan de vereiste hydrodynamische eisen voldoet.

2. Theorie.

2.1 De motivering van het gebruik van loog als absorptievloeistof.

Zoals in de inleiding reeds is vermeld, is dit onderzoek min of meer een vervolg op het werk van Snoeck en Blind. Zij absorbeerden zuiver stikstofperoxyde in waterstraaltjes.

Naast de hydrolysereactie:



treedt ontleding van het salpeterigzuur op; de overall reactievergelijking daarvan luidt:



Hierbij zal NO desorberen en in de gasfase terechtgekomen verder reageren tot N_2O_3 en HNO_2 , welke componenten op hun beurt weer voor een deel geabsorbeerd zullen worden. Zo blijft er in de vloeistof een ongelijk aantal moleculen HNO_2 en HNO_3 over. Om deze storende nevenreactie te onderdrukken lijkt het logisch om in basisch milieu te werken wanneer alleen rekening gehouden wordt met deze overall reactie. Het idee is dat dan geen salpeterig-

zuur, doch nitriet aanwezig is; dit komt in deze overall-
reactie niet voor, dus zou de ontleding niet optreden.
Overblijft de hydrolysereactie, waar het juist om gaat,
zonder storingen; dan kunnen de gewenste grootheden van deze
reactie gemakkelijker gemeten en berekend worden. Een compli-
catie kan alleen nog de gasfasereactie



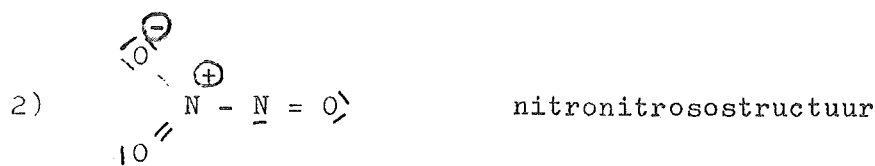
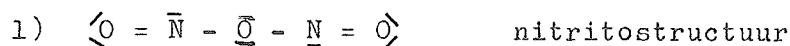
geven. Deze gasfasereactie zal in hoofdstuk 2.2 besproken
worden. Om er echter zeker van te zijn dat dit model inderdaad
juist is, is het nodig om de chemische eigenschappen van N_2O_4
en de diverse door verschillende reacties gevormde producten te
onderzoeken.

2.2 Het chemisme dat de absorptie van N_2O_4 in waterige oplossin- gen vergezelt.

2.2.1 Structuur van N_2O_3 en N_2O_4 .

A. N_2O_3 -structuur.

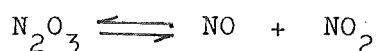
Het staat vast dat het N_2O_3 een planair molecuul is. Er bestaat
onzekerheid over de structuurformule. In de gasfase zijn volgens
Mason (15) twee structuren mogelijk:



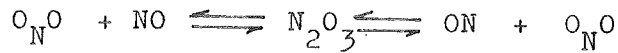
Beide structuren hebben voor- en tegenstanders. Voorstellings-
wijze 2 heeft wel de voorkeur van de meeste onderzoekers. Alleen
Sidgwick concludeert tot formule 1 door de zeer snelle uitwisse-
ling van ^{15}N tussen NO en NO_2 . Hij laat deze uitwisseling plaats-
vinden via het N_2O_3 dat volgens formule 1 zowel links als rechts
van het middelste zuurstofatoom kan doorbreken.

Naar alle waarschijnlijkheid zullen beide structuren voor-
komen.

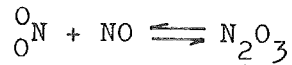
Volgens het evenwicht:



vormen 1 molecuul NO en 1 molecuul NO_2 1 molecuul N_2O_3 . Men kan
zich dus voorstellen:



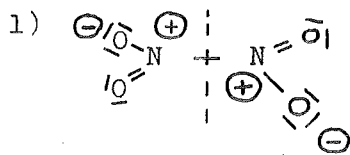
en



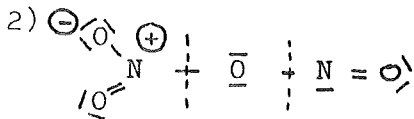
B. N_2O_4 structuur.

Over de structuur van het N_2O_4 molecuul bestaan ook uiteenlopende opvattingen.

Addison en Thompson (16) geven in een overzicht de volgende structuren van N_2O_4 :



structuur volgens Ingold



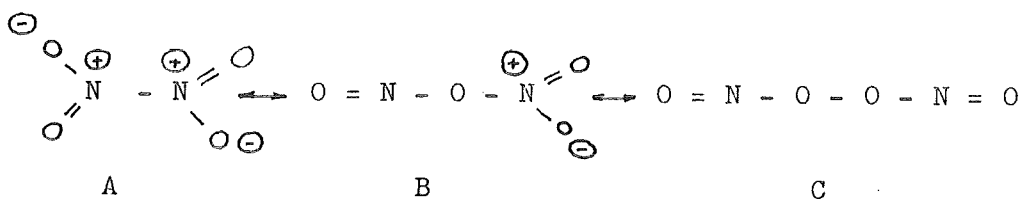
structuur volgens Pauling



structuur volgens Longuet-Higgins

De stippellijnen geven in deze structuren mogelijke doorbreking bij reactie aan. Voor een bepaalde configuratie is steeds één elektronenstructuur aangegeven.

Seel (17) bestrijdt de structuur volgens Longuet-Higgins omdat een vier-ring niet zo gemakkelijk zal ontstaan en hij komt tot de volgende met elkaar in evenwicht verkerende structuren:



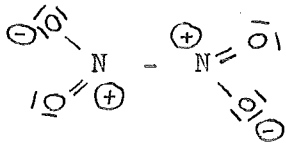
(nitrosylnitraat) (dinitrosylperoxyde)

Structuur A komt het meeste voor en is met kleine hoeveelheden B en C bijgemengd.

Het duidelijkst formuleert Gray (18) het probleem:

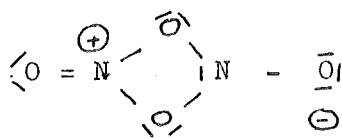
Bij onderlinge botsingen van NO_2 moleculen bevinden deze moleculen zich in alle denkbare onderlinge standen. Bepaalde standen kunnen tot dimerisatie leiden. Zo zijn de volgende structuren te verdedigen:

I, II)



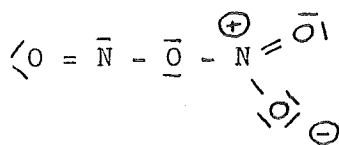
Structuur I is een planair molecuul; structuur II heeft twee loodrecht op elkaar staande NO_2 groepen.

III)



Structuur III op grond van analoge verbindingen.

IV)



V)

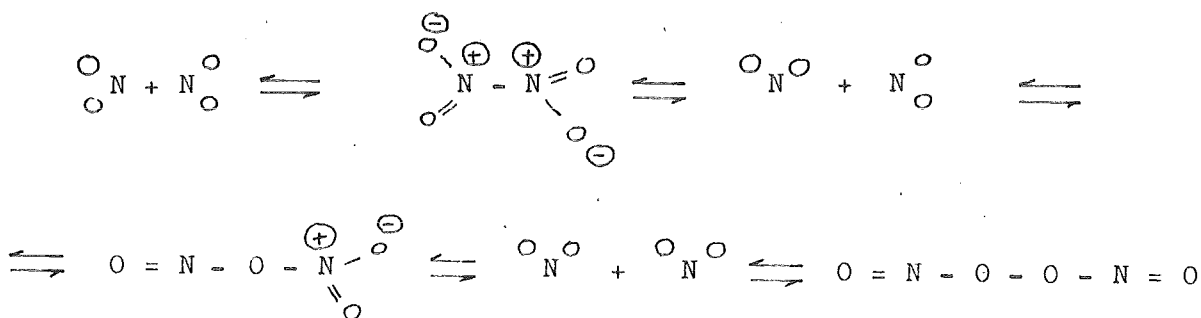


Uit fysische metingen volgt dat slechts een zeer kleine hoeveelheid van de a-symmetrische vorm aanwezig is. Van de symmetrische vormen dienen I, II en III de voorkeur wegens hun compactere bouw.

Conclusie:

Afhankelijk van de voorstellingswijze welke men het prettigst vindt kan men de verschillende N_2O_4 structuren via de NO_2 -vorm of direct via het overspringen van electronen opvatten.

Bijvoorbeeld:



Deze N_2O_4 structuren komen het meeste voor en verkeren voortdurend met elkaar in evenwicht. De structuur volgens Longuet-Higgins is thermodynamisch onwaarschijnlijk. Uit deze verschillende N_2O_4 structuren valt wel af te leiden dat het N_2O_4 op verschillende wijze kan reageren.

Opmerking:

De verschillende wijzen van reactie van N_2O_4 zijn afhankelijk van de omstandigheden waaronder het zich bevindt.

Men heeft:



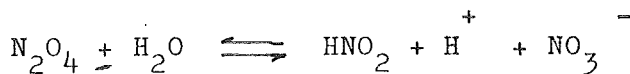
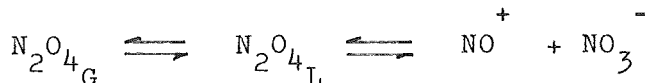
Deze laatste twee reactiemogelijkheden treden uitsluitend in de vloeistoffase op.

2.2.2 Reacties van distikstoftetroxyde met water.

A. Reacties in de vloeistoffase.

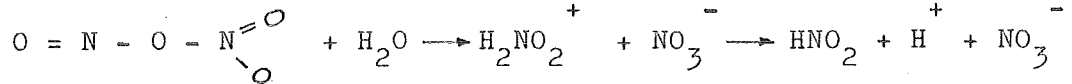
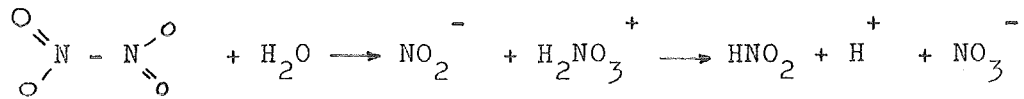
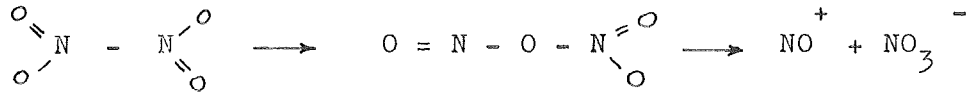
Wanneer een gasvormig mengsel van N_2O_4 en NO_2 in aanraking komt met water, zullen beide gassen oplossen en reageren. Uit de experimenten van andere onderzoekers is gebleken dat de absorptie van een mengsel N_2O_4 en NO_2 lineair verloopt met de N_2O_4 -druk aan het grensvlak. Het N_2O_4 is dus de grootste reagerende component. De wijze waarop N_2O_4 reageert is eveneens onderzocht (16, 19, 20).

Carberry (21) stelt:

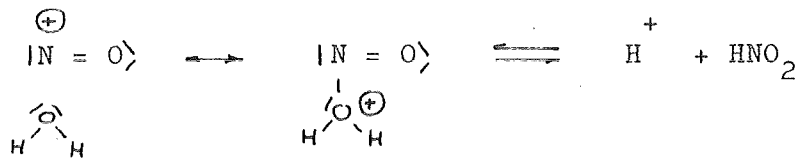


Seel (22) komt tot vrijwel dezelfde conclusie. Volgens hem heeft het N_2O_4 in het waterige (polaire) medium neiging tot de nitrosylnitraat structuur en zal in deze vorm zich splitsen in ionen NO^+ en NO_3^- . Tegelijkertijd reageert het water met N_2O_4

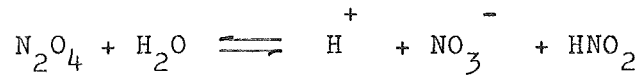
waardoor de volgende reacties optreden:



Het NO⁺ is sterk electrophiel en reageert daarom met water.

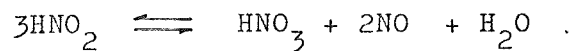


De hydrolysereactie kan dus totaal geschreven worden als:



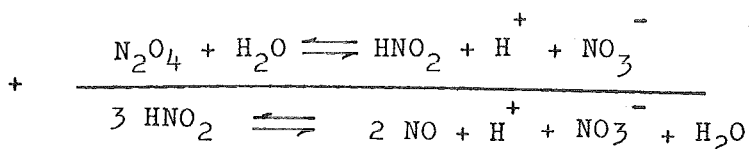
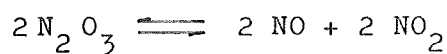
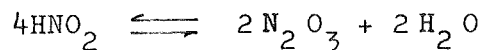
Het bij deze hydrolysereactie gevormde HNO₂ reageert verder.

De overall-reactie luidt:



Voor deze ontleding zijn verschillende mechanismen opgesteld.

De klassieke veronderstelling, (zie bijvoorbeeld Schmid (23)) luidt als volgt:



Seel (22) neemt een ander mechanisme aan:

Aan de ene kant is HNO_2 een zwak zuur, dus treedt er dissociatie op. Aan de andere kant kan het HNO_2 een proton opnemen volgens een hierboven vermeld evenwicht.

Dit evenwicht:

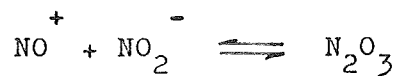


heeft volgens Seel een snelheid van instellen, die afhankelijk is van de P_{H} .

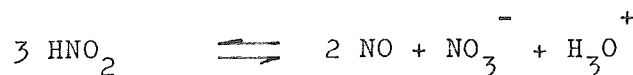
Bij $P_{\text{H}} > 3$ een "vrij langzame" evenwichtsinstelling.

Bij $P_{\text{H}} < 3$ een "snelle" evenwichtsinstelling.

Er komt:



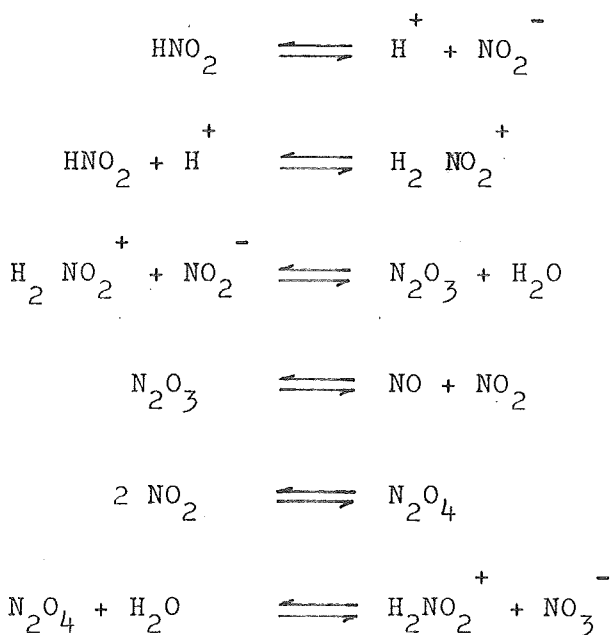
In totaal komt weer:



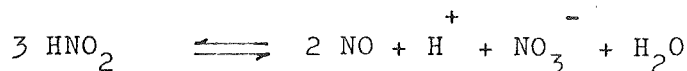
Schmid (24) herzag later zijn eerder gegeven mechanisme: Evenals Seel gaat hij uit van het amfotere karakter van HNO_2 en redeneert als volgt:

Omdat HNO_2 een nucleophile stof is, zal additie van een proton optreden en het nitrosylacidium ion (H_2NO_2^+) gevormd worden. Verder is HNO_2 een zwak zuur (met dissociatie constante

$K = 5,1 \times 10^{-4}$ bij 25°C). Het mechanisme heeft de volgende gedaante:

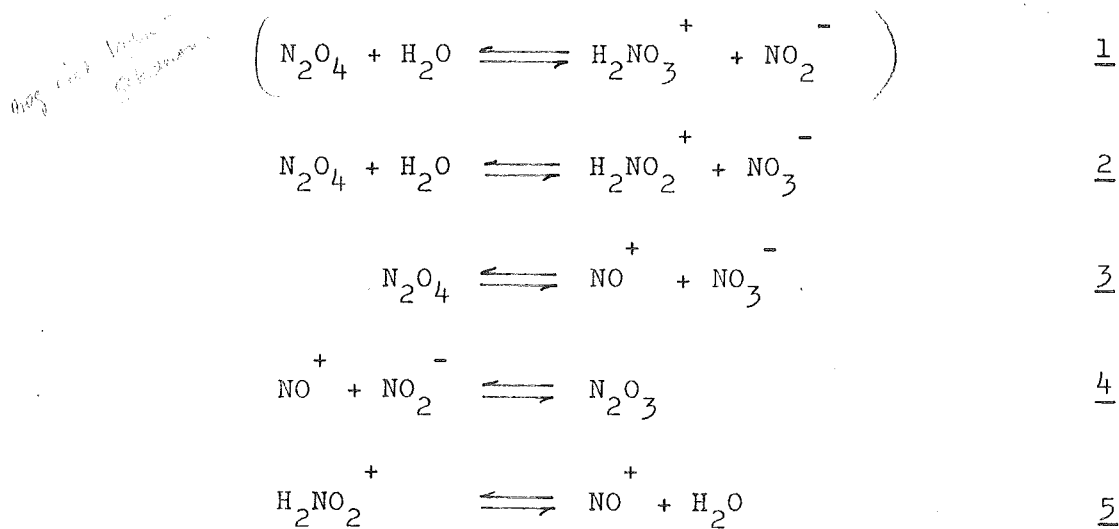


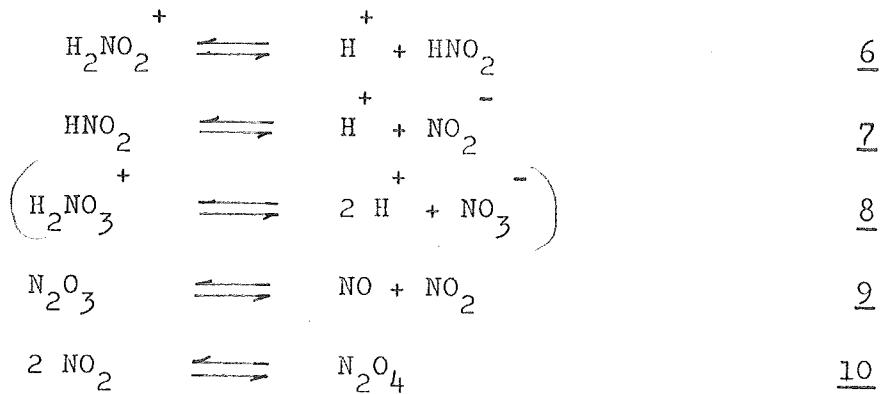
In totaal komt weer:



Turney en Wright (25) ondersteunen het door Seel (22) voorgestelde mechanisme. Zij tonen aan de hand van Raman- en infraroodspectra aan, dat H_2NO_2^+ in verdunde waterige oplossingen instabiel is en uiteenvalt in NO en H_2O .

Conclusie: Wanneer een evenwichtsmengsel van N_2O_4 en NO_2 met water in contact gebracht wordt en bij korte contacttijden verdunde oplossingen ontstaan, kunnen de volgende vloeistoffasereacties optreden:





Hierbij dient opgemerkt te worden dat zowel Seel als Schmid het evenwicht



9 niet in hun reactiemechanisme opnemen.

Schmid neemt aan dat eerst protonadditie en dissociatie van het salpeterigzuur optreedt. Omgekeerd moet dus N_2O_3 met H_2O tot nitrication en nitrosoacidium reageren.

Seel neemt aan dat N_2O_3 zich in NO en NO_2 kan splitsen. Waarschijnlijk treden beide verschijnselen op en kan men nog schrijven:

3^e reactie blz 14



Doch het verschil tussen NO en H_2NO_2^+ is alleen de wijze van noteren, omdat de werkelijkheid zich zal bewegen tussen:



als uiterste structuren.

De conclusie over het mechanisme van de ontleding van salpeterigzuur is dus praktisch gelijk.

Zoals uit de hier opgestelde reactiemechanismen is af te leiden, bestaat er een groot verschil tussen de ontleding van een salpeterigzuur oplossing die aan zijn lot wordt overgelaten en de absorptie van N_2O_4 in water. Een deelreactie die bij beiden voorkomt, luidt:



Wil men een salpeterigzuur oplossing niet laten ontleden, dan moet één der in dit evenwicht voorkomende ionensoorten in minimale concentratie aanwezig zijn. Het gemakkelijkste is dit te doen met NO. In basisch milieu is NO in verwaarloosbare hoeveelheid aanwezig en verloopt de ontleding van een nitrietoplossing uiterst langzaam, zoals bij experimenten in het kader van dit onderzoek is geconstateerd. Wanneer echter N₂O₄ wordt geabsorbeerd, worden juist NO-ionen geïntroduceerd en komt dit evenwicht op gang. Doordat de NO bij N₂O₄ absorptie dus vele malen groter is dan bij de gewone salpeterigzure ontleding, zullen de snelheden die voor de ontleding van HNO₂ bepaald zijn, hier niet gelden. Bovendien zal door een basisch milieu de N₂O₃ vorming bevorderd worden, waarmee de mogelijkheid van NO-ontwikkeling.

Zo bestaat er een evenwicht:



met een berekende K-waarde (26)

$$K = \frac{[\text{NO}_3^-]^2 \cdot p_{\text{NO}}}{[\text{NO}_2^-]^2 \cdot p_{\text{N}_2\text{O}_4}} = 1,6 \cdot 10^{12} \quad \text{bij } 25^\circ\text{C}$$

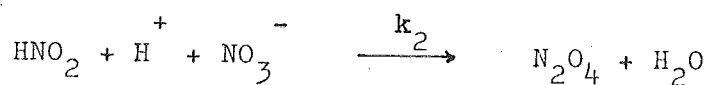
Dit evenwicht is opgebouwd uit de hierboven gegeven evenwichten (2.3 + 2.4 + 2.9 + 1.10).

Over de snelheid der evenwichtsinstellingen kan het volgende gezegd worden:

Volgens Schmid (27) verloopt de reactie



ongeveer $3 \cdot 10^6$ zo snel als de reactie

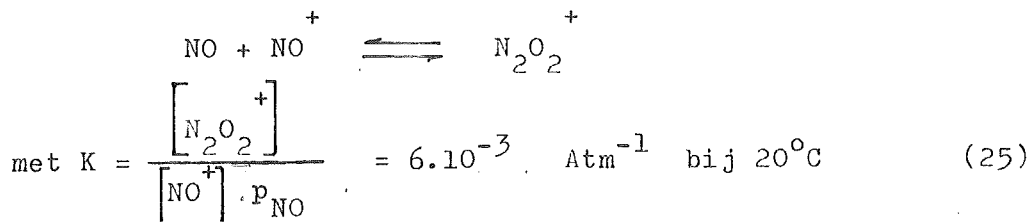


$$\frac{d\text{N}_2\text{O}_3}{dt} = k_1 \cdot [\text{HNO}_2] \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{NO}_2^-] \quad \text{in} \quad \frac{\text{molen}}{\text{cm}^3 \text{sec}}$$

$$\frac{d\text{N}_2\text{O}_4}{dt} = k_2 \cdot [\text{HNO}_2] \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{NO}_3^-] \quad \text{in} \quad "$$

Bij 25°C: $k_2 = 9 \cdot 10^3 \longrightarrow k_1 \approx 2.7 \cdot 10^{10}$

Opmerking: Het in de literatuur vermelde $N_2O_2^+$ ion uit



schijnt niet belangrijk te zijn.

B. Reacties in de gasfase.

Over het al of niet optreden van een reactie tussen N_2O_4 en H_2O in de gasfase zal het laatste woord nog niet gezegd zijn.

De voorstanders van een gasfasereactie baseren hun mening op twee feiten:

1. Aanwezigheid van NO in het gas als in loog wordt geabsorbeerd.
2. Het optreden van mist bij absorptie van stikstofperoxyde in water, loog of zuur.

Aan de andere kant bevinden zich tegenstanders van een gasfasereactie, die hun mening baseren op waarnemingen die verricht zijn wanneer een $N_2O_4 - NO_2$ gasmengsel in contact wordt gebracht met waterdamp bij afwezigheid van vloeibaar water.

Is eenmaal mist aanwezig, dan heeft dit natuurlijk tot gevolg dat zich NO in de gasfase bevindt, want in de mistdruppeltjes wordt N_2O_4 geabsorbeerd. Voor het ontstaan van mist worden in de literatuur verschillende verklaringen gegeven:

1. Vuil, door het gas meegevoerd; bijv. roestdeeltjes.

Peters en Holman (7) geven dit als een mogelijke verklaring. Zij geven géén verklaring van de werking van het vuil. Het is echter zeer goed mogelijk dat door actieve oppervlaktewerking N_2O_4 en H_2O op het oppervlak reageren en het ontstane HNO_3 vocht aantrekt. Directe condensatie van waterdamp is onwaarschijnlijk omdat dan oververzadiging in de gasfase moet optreden.

2. Condensatiekermen, die ontstaan in de gasfase door reac-

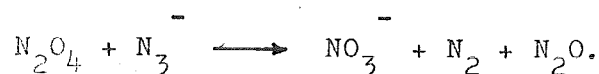
tie. Dit kan zijn HNO_3 , doch óók HNO_2 dat in de gasfase ontstaat.

3. Direkte condensatie van waterdamp.

Hierbij wordt verondersteld, dat de reactiewarmte die aan het vloeistofoppervlak vrijkomt, niet zo snel afgevoerd kan worden. Hierdoor verdampt water en kan de gasfase oververzadigd worden. Deze theorie is geponeerd door Wendel en Pigford (8). De bij dit onderzoek gedane experimenten logenstraffen deze theorie evenwel.

Seel (22) heeft in de gasfase N_2O_4 met HN_3 laten reageren. Uit de aard der producten en de reactiesnelheid kan geconcludeerd worden, dat alleen de nitrosylnitraat-structuur van het N_2O_4 heeft gereageerd.

Het stikstofwaterstofzuur is echter veel reactiever ten opzichte van N_2O_4 dan water dat is; bij absorptie van N_2O_4 in een waterige NaN_3 oplossing is namelijk géén nitriet aangetoond kunnen worden (26). Alleen trad op:



Uit proeven van Smith (28) volgt dat de aard van het wandmateriaal belangrijk is. Heeft men met polaire materialen te maken, dan bevordert dit de nitrosylnitraat-structuur van N_2O_4 ; door de verhoogde reactiviteit van het N_2O_4 is reactie met H_2O mogelijk.

Zoals is aangetoond kan NO uit basische oplossingen desorberen. Reeds bij zeer lage NO-drukken is HNO_2 in de gasfase aanwezig (zie Appendix V) en blijft de NO-druk boven de vloeistof laag.

Extra toevoeging van NO aan het gasmengsel doet de absorptie toenemen doordat het NO zich verbindt met NO_2 tot N_2O_3 en verder met H_2O tot HNO_2 , welke producten in de vloeistof geabsorbeerd worden.

N_2O_3 zal met loog tot nitriet reageren, maar altijd zal er ontleding in NO optreden zolang de NO concentratie in de vloeistof zijn evenwichtswaarde nog niet heeft bereikt.

De aanwezigheid van NO onder bepaalde condities en mistvorming kunnen dus ook verklaard worden bij afwezigheid van de

gasfasereactie tussen N_2O_4 en H_2O .

Resumerende kan nu het volgende gezegd worden: voor de hydrolyse van N_2O_4 in water is een ionenmechanisme aangenomen. In de gasfase moet, als er reactie optreedt, deze er een zijn tussen moleculen. De polariteit van de wand bevordert de nitrosylnitraat-structuur van N_2O_4 , welke structuur reactiever is dan de symmetrische. Proeven met gasvorming N_2O_4 , geven geen meetbare hoeveelheden HNO_3 . In de gasfase is bij onze proeven echter wél NO aanwezig, dus de proeven van Carberry (21) hoeven niet afdoende te zijn voor ons geval.

Over een gasfasereactie tussen HNO_2 en N_2O_4 is niets bekend. De reactiviteit van H_2O en HNO_2 t.o.v. N_2O_4 in de vloeistoffase zal van dezelfde orde van grootte zijn. Een reactie tussen HNO_2 en N_2O_4 in de gasfase is dus wel onwaarschijnlijk.

Eveneens is over de vorming van HNO_3 in de gasfase niets met absolute zekerheid te zeggen, doch kan, gezien het bovenstaande, onwaarschijnlijk worden geacht.

Onderzoek naar een gasfasereactie tussen N_2O_4 , NO en H_2O kan dus inlichtingen verstrekken.

C. Opmerkingen over de proeven van Snoeck en Blind.

Voor de ontleding van zeer verdunde waterige oplossingen van HNO_2 vonden Abel en Schmid:

$$-\frac{d[HNO_2]}{dt} = k_1 \frac{[HNO_2]^4}{P_{NO}^2} - k_2 [H^+] \cdot [HNO_2] \cdot [NO_3^-]$$

Voor de afleiding van deze formule is uitgegaan van het feit dat alle intermediaire producten een bepaalde constante concentratie hebben en even snel aangevuld worden als reageren; er heerst dus een quasi-stationnaire toestand. Één der intermediaire producten is het N_2O_4 . Bij dit onderzoek is het N_2O_4 reagens. Het is wel in constante hoeveelheid aanwezig, doch de concentratie ervan is niet alleen afkomstig van het HNO_2 , waardoor alle evenwichten anders komen te liggen.

Metingen, betrekking hebbend op de ontleding van HNO_2 kunnen dus niet zonder meer toegepast worden op de N_2O_4 absorptie.

Bij de proeven van Snoeck (2) desorbeert uit de druppeltjes aan de wand van het absorptievaatje NO. Dit NO wordt weer als N_2O_3 of HNO_2 geabsorbeerd in het straaltje. Dit betekent een verhoging van de nitriet- en salpeterigzuur concentratie in het straaltje. Echter, door de K-waarde van het evenwicht



kan de P_{NO} aanzienlijk zijn, terwijl toch extra NO_3^- wordt gevormd. Om te constateren of dit evenwicht inderdaad van invloed is, is het zinvol om te gaan absorberen in een NaNO_2 oplossing. Dan stuit men wel op analysemoelijkheden, waarvoor in hoofdstuk 5 een oplossing wordt getracht te geven.

Bij Blind (3) treedt deze extra absorptie niet op. Ook bij hem is meer HNO_3 dan HNO_2 in het straaltje aanwezig, terwijl hier

$$\frac{[\text{HNO}_2]}{[\text{HNO}_3]}$$

groter is dan bij Snoeck.

Een mogelijke verklaring zou kunnen zijn dat veel minder NO aanwezig is, waardoor extra nitraatvorming achterwege blijft.

De juistheid van de nitrietbepaling is aan twijfel onderhevig, omdat NO met oxydatiemiddelen reageert, zoals in hoofdstuk 3.1 aangetoond zal worden.

Dekker (1) vindt 20 - 40% reactie in de gasfase. Hij schakelde echter voor de fotometer droogtorens met P_2O_5 in. Wendel en Pigford (8) halen uit de literatuur aan, dat aan oppervlakte actieve stoffen reactie optreedt tussen N_2O_4 en H_2O . Smith (28) vindt een zeer snelle reactie tussen HNO_3 en NO bij aanwezigheid van P_2O_5 . Het is dus waarschijnlijk dat aan het P_2O_5 oppervlak een reactie plaatsvindt, waardoor het lijkt alsof er een gasfase-reactie is opgetreden.

2.2.3 Reacties van N₂O₄ met loogoplossingen.

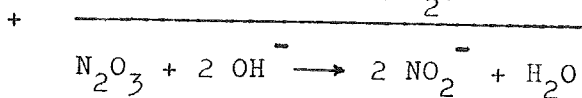
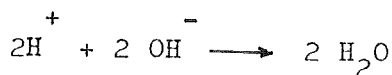
Wanneer een evenwichtsmengsel van NO₂ en N₂O₄ in een verdunde loogoplossing wordt geabsorbeerd, zal er niet veel verandering komen in de verschillende reactiemechanismen. Tengevolge van de p_H van de oplossing zullen de evenwichten wel verschuiven.

Het electrophiele NO⁺ reageert zeker met een nucleofiel deeltje als het OH⁻ ion.

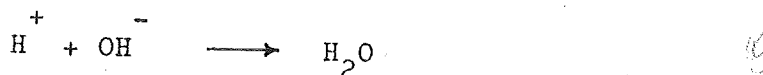
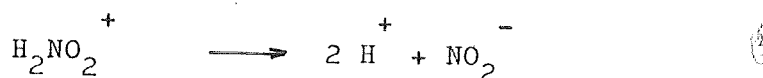
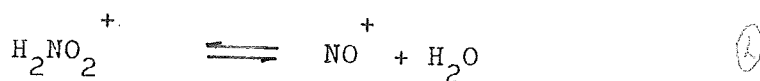
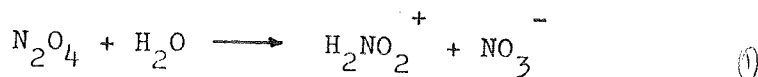
De metingen van Anbar en Taube (29) van de uitwisseling van zuurstof tussen NO₂⁻ en H₂O in sterk alkalisch milieu, zijn dusdanig, dat het evenwicht

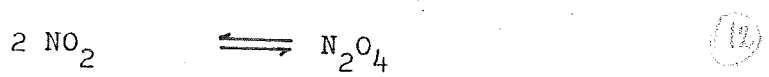
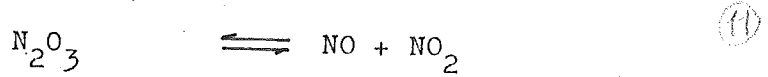
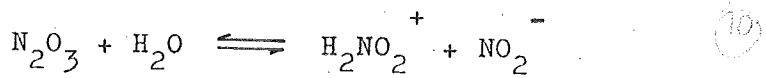
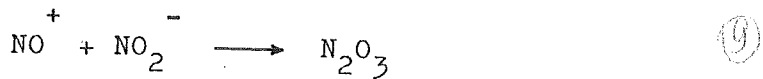
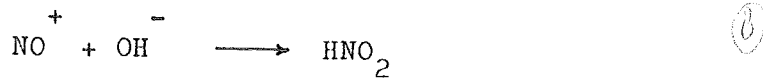
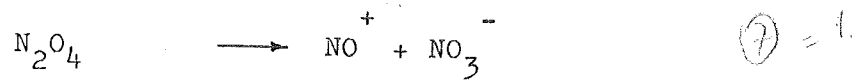
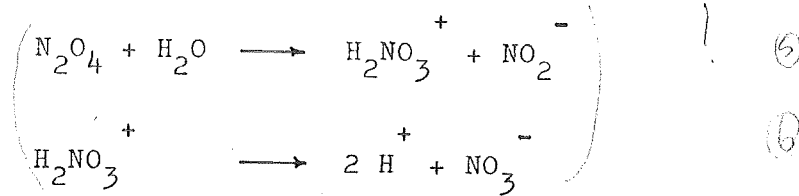


als zodanig niet optreedt. Zij stellen:

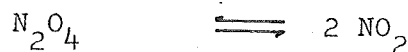


In totaal kan men nu voor absorptie van N₂O₄ in een loogoplossing schrijven:



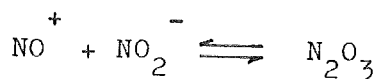
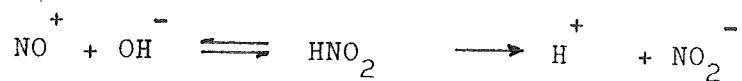
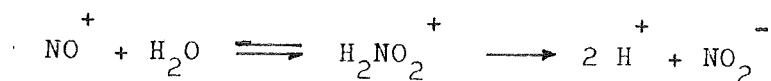


De dissociatie van N_2O_3 in NO en NO_2 zal altijd blijven. Aan de andere kant reageert N_2O_3 zeer snel met loog. Wanneer namelijk een mengsel van N_2O_4 , NO_2 en NO wordt geabsorbeerd in loog, wordt "bijna geen" nitraat gevormd. Dit wijst er dus op, dat in



het evenwicht naar rechts verschuift om NO_2 na te leveren voor de vorming van N_2O_3 en HNO_2 , die dus sneller geabsorbeerd worden dan N_2O_4 .

In basische oplossingen neemt het nitrosoniumion dus aan drie reacties deel:



Zou geen dissociatie van het N_2O_3 in NO en NO_2 plaatsvinden, dan ontstaan uiteindelijk uit N_2O_4 gelijke aantallen ionen NO_2^- en NO_3^- . Helaas zal er wel dissociatie plaatsvinden. Men zou het nitriet of salpeterigzuur kunnen destrueren of in een complex binden. Destructie geeft echter gasvormige producten, waarbij kans op bellenvorming; in dat geval zijn de verkregen resultaten niet meer op de juiste wijze te interpreteren. Binding door middel van een complex geeft nog een evenwicht in oplossing; bovendien kan N_2O_4 reageren met de toegevoegde chemicalieën.

Een reactie welke Zoltán et al (30) veronderstellen:



moet onwaarschijnlijk worden geacht, door de geringe activiteit van het NO_2 .

Opmerking: In geconcentreerde loog wordt NO enigszins geabsorbeerd, waardoor de ontleding van het N_2O_3 geremd wordt.

2.2.4 Reacties van N_2O_4 met salpeterzuuroplossingen.

In salpeterzure oplossingen gaat de N_2O_4 absorptie minder snel verlopen, naarmate de HNO_3 stijgt.

De salpeterigzuurontleding is bij hoge zuurgraad en lage wateractiviteit snel.

In dergelijke oplossingen is de nitrietconcentratie laag, waardoor de ontleding:



in mindere mate zal plaatsvinden.

Toch is een versnelde HNO_2 ontleding gemeten. Op deze wijze is dit verschijnsel dus niet goed te verklaren. Evenmin echter met de ontledingssnelheidsvergelijking volgens Abel en Schmid omdat hierin de term

$$k_2 \cdot [H^+] \cdot [NO_3^-] \cdot [HNO_2]$$

groot wordt.

Bovendien is de ontledingssnelheidsvergelijking alleen bepaald voor sterk verdunde waterige oplossingen.

Turney en Wright (25) nemen aan dat in dergelijke geconcentreerde oplossingen een evenwicht naar voren komt, dat in verdunde oplossingen niet of nauwelijks bestaat:



Deze reactie lijkt op het eerste gezicht onwaarschijnlijk, omdat in zuurmilieu door deze reactie nog eens extra zuur wordt gevormd. Aan de andere kant echter staat het NO^+ ion. In verdunde waterige oplossingen zal het met water reageren, of met nitriet ionen. Worden de oplossingen zuurder, dan neemt de NO_2^- af, doch er is nog voldoende water om mee te reageren. Neemt tenslotte ook de beschikbare hoeveelheid water af, dan zullen er twee dingen gebeuren:

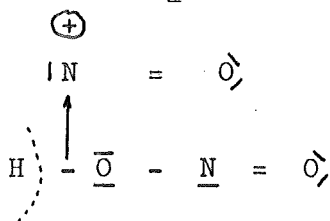
1. Het evenwicht:



*Dit is onjuist.
In opl. van geconc. HNO_3
is N_2O_4 niet aantetonen.
(Raman spectrum) zie Seel (22)
Het evenwicht ligt geheel rechts*

zal naar links verschuiven. (Doordat bovendien de hydrolyse-reactie zal verminderen, neemt de N_2O_4 absorptie dus af).

2. Molecuul- of ionsoorten die in verdunde oplossingen niet attractief genoeg waren, worden dat nu wél. Als nucleophile component is HNO_2 aanwezig. Zeer wel is dus mogelijk dat:



Anders gezegd: Het $\text{NO}^+ - \text{HNO}_2$ evenwicht kan zodanig liggen, dat ondanks het feit dat het milieu ongunstig lijkt, toch N_2O_3 en H^+ gevormd worden.

2.2.5 Discussie en conclusie.

Na dit onderzoek naar het chemisme van N_2O_4 kan het volgende gezegd worden:

Om grootheden van de hydrolyse-reactie tussen N_2O_4 en H_2O te meten, moet voorkomen worden dat NO ontwijkt.

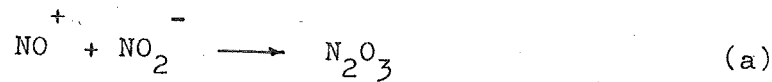
Immers:

1. Wanneer NO in de gasfase aanwezig is verbindt het zich met NO_2 tot N_2O_3 of verder tot HNO_2 en komt als nitriet of salpeterigzuur in de vloeistof terug.

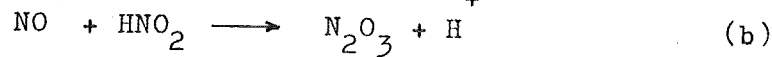
2. Dit heeft tot gevolg, dat of een verminderde N_2O_4 absorptie plaatsvindt, omdat N_2O_3 sneller wordt geabsorbeerd; of een verhoogde N_2O_4 absorptie omdat één der ionensoorten waarmee N_2O_4 reageert, verhoogd wordt in concentratie.

Uit de metingen van Snoeck valt af te leiden dat in water de N_2O_4 absorptie toeneemt.

Wanneer de hierboven gegeven mechanismen juist zijn, bestaan er twee reacties welke N_2O_3 geven:



in neutraal en alkalisch milieu, en



in sterk zuur milieu.

Afhankelijk van de druk van het stikstofperoxydemengsel zal de zuurgraad van de mantel van het straaltje zijn, en weer daarvan afhankelijk de hoeveelheid ontwikkelde NO.

In basisch en neutraal milieu zal reactie a optreden. Door de aanwezigheid van N_2O_4 wordt een $[NO^+]$ aangebracht. Het salpeterigzuur is in deze oplossingen als nitriet aanwezig. In zuur milieu is alleen HNO_2 aanwezig, doch afhankelijk van de zuursterkte is reactie van HNO_2 en NO mogelijk.

Het zal dus schipperen worden, omdat NO ontwijking waarschijnlijk niet geheel zal zijn te onderdrukken.

Conclusie:

1. Een reactie in de gasfase tussen N_2O_4 en H_2O zal verwaarloosbaar zijn.
2. NO-ontwikkeling stoort bij de bestudering van de hydrolyse-reactie tussen N_2O_4 en H_2O . De mate van NO ontwikkeling zal

afhangen van de druk van het stikstofperoxyde.

3. Absorptie van N_2O_4 in een alkalische nitrietoplossing zou dienstig kunnen zijn om na te gaan in hoeverre



de hydrolysereactie beïnvloedt.

4. Absorptie van N_2O_4 in een zwakke salpeterzuuroplossing geeft naar alle waarschijnlijkheid het minste NO ontwikkeling.

2.3 Meest recente ontwikkelingen in het N_2O_4 absorptieonderzoek.

Op het Second European Symposium on Chemical Reaction Engineering gaf Andrew (31) een lezing over zijn laatste experimenten.

Hij absorbeerde een verdund mengsel van NO en stikstofperoxyde met als dragergas CO_2 in een zeefplaatabsorber, waarin de vloeistof gecirculeerd wordt.

Met experimenten hierin bevestigd hij een theoretische berekening van de waarde van de reactiesnelheidsconstante van de hydrolyse-reactie van N_2O_4 . Hij vindt hiervoor

$$k \approx 50 \text{ sec}^{-1}$$

Deze berekening met discussie wordt gegeven in Appendix IV.

Voorts stelt hij een achttal mogelijke mechanismen op, waarlangs de absorptie van nitreuze gassen kan plaatsvinden. Aangezien dit allen overall-reacties zijn, lijkt de keuze wat willekeurig.

Gerstacker (32) doet absorptieproeven met N_2O_4 in waterstraaltjes op praktisch dezelfde wijze als in dit onderzoek is geschied. Omdat vloeistofanalyse volgens hem principieel onjuist is, door het feit dat NO meebepaald wordt, meet hij het geabsorbeerde volume stikstofperoxyde.

Dit vereist:

1. Temperatuur, druk- en K-waarde van het $N_2O_4 - NO_2$ evenwicht

moeten in het gas nauwkeurig bekend zijn. Temperatuur en druk mogen tijdens de experimenten niet veranderen.

2. De condities moeten dusdanig zijn, dat er geen NO ontwikkeling plaatsvindt.

Zijn resultaten stemmen zéér goed overeen met de door Kramers (33) gevonden waarden.

Opmerking: Gerstacker vindt bij 25° C een k-waarde voor de hydrolysereductie, die iets lager is dan overeenkomt met de door Kramers gevonden waarden.

2.4 Penetratietheorie

Bij de in dit onderzoek gevolgde werkwijze met straaltjes is de penetratietheorie zeer goed van toepassing.

Door de korte contacttijden kan de theorie van niet stationaire diffusie in een halfoneindige stilstaande vloeistof worden gebruikt. Deze theorie kan worden uitgebreid voor het model van fysische absorptie gepaard met een snelle niet-omkeerbare 1^e orde chemische reactie.

Hierbij wordt verondersteld dat alleen N_2O_4 geabsorbeerd wordt en alleen met water reageert.

Een overzicht van de toepassing van de penetratietheorie op dit model is gegeven door Nysing (12).

Indien een watergrensvlak plotseling in contact wordt gebracht met stikstofperoxyde en het grensvlak instantaan wordt verzadigd met dit gas, dan kan (dus onder de voorwaarde dat alleen N_2O_4 reageert en volgens een pseudo 1^e orde reactie alleen met water) de volgende differentiaalvergelijking worden opgesteld:

$$\frac{\partial [N_2O_4]}{\partial t} = D \frac{\partial^2 [N_2O_4]}{\partial x^2} - k [N_2O_4]$$

Deze vergelijking geldt alleen indien

a). De diffusiecoëfficiënt \mathbb{D} onafhankelijk is van de concentratie.

b). Warmteeffecten mogen worden verwaarloosd.

De begin- en randvoorwaarden zijn:

$$\begin{array}{lll} t = 0 & x \gg 0 & [N_2O_4] = 0 \\ t \gg 0 & x \rightarrow \infty & [N_2O_4] = 0 \\ t > 0 & x = 0 & [N_2O_4] = [N_2O_4]^* \end{array}$$

Hierin is:

$$[N_2O_4] = N_2O_4 \text{ concentratie in } \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}$$

$$[N_2O_4]^* = \text{de verzadigingsconcentratie van } N_2O_4 \text{ in de vloeistof in } \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}$$

x = afstand van het fasengrensvlak in cm.

t = tijd in sec.

k = reactiesnelheidsconstante voor de 1^e orde hydrolysereactie in sec^{-1} .

Voor grote waarden van $k \cdot t$ geldt volgens Danckwerts (34) de (benaderde) oplossing:

$$m(\tau) = [N_2O_4]^* \cdot \sqrt{k\mathbb{D}} \cdot \left(\tau + \frac{1}{2k} \right)$$

waarin: $m(\tau)$ = de in de periode $0 < t < \tau$ per eenheid van oppervlak geabsorbeerde hoeveelheid in $\frac{\text{mol}}{\text{cm}^2}$.

Indien $k\tau > 4$ is de fout door deze benadering minder dan 2%.

De gemiddelde absorptiesnelheid wordt nu:

$$\overline{\varnothing} \text{ " } N_2O_4 = \frac{m(\tau)}{\tau} = [N_2O_4]^* \cdot \sqrt{k\mathbb{D}} \cdot \left(1 + \frac{1}{2k\tau} \right) \text{ in } \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \text{ sec.}}$$

De verzadigingsconcentratie van N_2O_4 kan geschreven worden als het product van de oplosbaarheidsconstante volgens Henry en de

en de N_2O_4 druk aan het grensvlak:

$$[N_2O_4]^* = H \cdot p_{N_2O_4}^*$$

Tenslotte komt dus:

$$\overline{\delta} \text{ " } N_2O_4 = p_{N_2O_4}^* \cdot H \sqrt{kD} \cdot \left(1 + \frac{1}{2k\tau} \right)$$

met τ = contacttijd in sec.

2.5 Het vervolgen van de absorptiesnelheid via de vloeistoffase.

Normaliter wordt de mate van absorptie gemeten met behulp van de zogenaamde zeepvliesmethode. De te absorberen gassen worden met een zeepoplossing in contact gebracht, waardoor een zeepvlies ontstaat dat met de gasstroom wordt meegevoerd. Dit zeepvlies wordt door een gecalibreerde buis geleid waardoor het volume gas dat per tijdseenheid geabsorbeerd wordt, gemeten kan worden. De eigenschappen van N_2O_4 zijn echter dusdanig, dat geen zeepvlies gevormd kan worden. Daarom moet een andere bepalingmethode gezocht worden en deze is gevonden in de analyse van de vloeistof die het absorptievaatje verlaat.

Door het feit dat loog als absorptievloeistof wordt gebruikt is deze analyse gecompliceerder geworden dan bij absorptie van stikstofperoxyde in water, zoals in hoofdstuk 2.7 beschreven zal worden. Voor men echter kan gaan analyseren, moet men er zeker van zijn, dat het vloeistofmonster representatief voor de absorptieomstandigheden is:

Zoals in hoofdstuk 3.2 zal worden beschreven, moeten bij het begin van elke meting alle leidingen, waar vloeistof door moet stromen, geheel gevuld zijn met vloeistof, dus water of loog, om te voorkomen dat gasbellen achterblijven die storingen geven. Na het begin van de absorptie komt vloeistof met andere samenstelling doorstromen. Pas als de vloeistof, welke onder uit de monsterpipetten stroomt, een constante samenstelling heeft, is

de gewenste samenstelling, die correspondeert met de absorptieomstandigheden, bereikt. Bij absorptie in water is een geleidbaarheidscel een goed indicator: Aanvankelijk heeft de aanwezige vloeistof een lage geleidbaarheid (water); door de absorptie worden ionen gevormd waardoor de geleidbaarheid relatief sterk toeneemt en dus goed gemeten kan worden. Is de geleidbaarheid constant geworden dan komt deze overeen met de absorptieomstandigheden.

Bovendien is deze geleidbaarheidscel een controle op gasmeesleuring, waardoor de geleidbaarheid stijgt.

Bij absorptie in loog is deze methode niet bruikbaar. Hier is namelijk een hoge geleidbaarheid aanwezig, die door de absorptie een weinig afneemt. Want hydroxylionen worden vervangen door evenveel nitriet-^{en} nitraat ionen, zodat de geleidbaarheid iets daalt door de geringere bewegelijkheid der nitriet- en nitraat ionen. Het procentuele verschil in geleidbaarheid is zo gering dat de meter dit niet kan aangeven.

Aangezien er geen andere methoden voor de controle op het bereiken van een constante samenstelling zijn, wordt het gehele stuk van opvangcapillair tot en met monsterpipet als een ideale mengerbekchouwd. Een grote spreiding in de verblijftijd wordt dus aangenomen.

De formule voor de ideale mengerbekchouwd luidt:

$$\frac{c}{c_0} = 1 - e^{-t/\tau} \quad \text{met} \quad \tau = \frac{V}{\phi_v}$$

Hierin betekent:

c = concentratie in $\frac{\text{molen}}{\text{cm}^3}$

c_0 = concentratie van de binnenstromende vloeistof
in $\frac{\text{molen}}{\text{cm}^3}$

t = verblijftijd

V = volume van leiding + pipet 150 cm^3

ϕ_v = debiet ($2,5 \text{ cm}^3/\text{sec.}$)

Wanneer $\frac{c}{c_0} = 0,995$, d.w.z. de concentratie in de pipet is

99,5% van de concentratie van de binnenstromende vloeistof, dan volgt voor t:

$$t = 5 \text{ minuten}$$

Als bezwaar tegen de aanname van een ideale menger kan aangevoerd worden, dat het mogelijk zou kunnen zijn, dat door de vorm van de pipet de vloeistof rechtdoor stroomt en de rest van de pipet door diffusie uiteindelijk dezelfde samenstelling krijgt als de uitstromende vloeistof.

Doch, omdat er geen abrupte veranderingen in de vorm van de pipet zijn, zullen de stroomlijnen van de vloeistof de vorm van de pipet volgen en zal de vloeistof niet zo maar doorstromen. Voor alle zekerheid wordt toch de dubbele tijd aangenomen als gevonden met de formule voor de ideale menger, zodat 10 minuten na het begin van elk experiment het monster kan worden geanalyseerd.

Opmerking: Monsters, die pas 20 minuten na het begin van een experiment als geschikt voor analyse werden beschouwd, geven geen verschil in samenstelling vergeleken met monsters "van 10 minuten", onder dezelfde omstandigheden genomen.

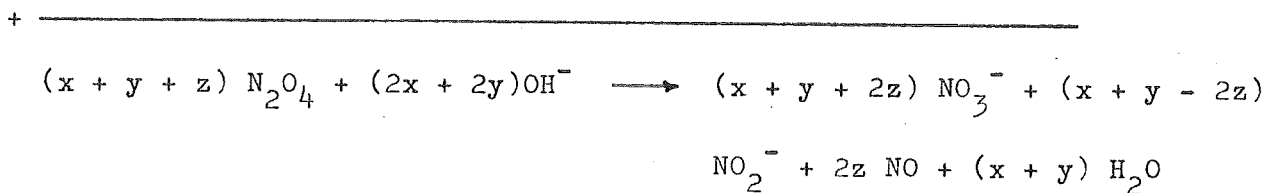
10 minuten kan dus als veilig worden beschouwd.

2.6 De bepaling van $\overline{\delta} \text{N}_2\text{O}_4$.

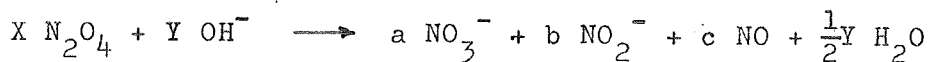
Voor de bepaling van $\overline{\delta} \text{N}_2\text{O}_4$ gaat men als volgt te werk:

Volgens de mechanismen opgesteld in hoofdstuk 2.2 zullen de N_2O_4 moleculen in de vloeistof reageren met H_2O moleculen, OH^- ionen en NO_2^- ionen.

Men krijgt dus:



of



Een materiaalbalans geeft:

$$X = \frac{3a + b}{4} \quad \frac{\text{mol N}_2\text{O}_4}{\text{cm}^3}$$

a en b worden door titratie bepaald.

$$\frac{\varnothing \text{ N}_2\text{O}_4}{\text{cm}^3} = \frac{X \cdot W}{A} \quad \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \cdot \text{sec.}}$$

met $W = \text{loogdebiet in } \frac{\text{cm}^3}{\text{sec.}}$

$A = \text{oppervlak van het straaltje in cm}^2.$

2.7 Analysemethoden.

Voor de analyses van de vloeistofmonsters zijn niet dezelfde recepten gevolgd als door Snoeck en Blind.

I. Bepaling van het gehalte aan nitriet + nitraat.

Snoeck en Blind vingen hun monster op in een bekende overmaat loog en titreerden met zuur tæug. Het verschil is het gevraagde gehalte nitriet + nitraat. De betrouwbaarheid van deze methode is enigszins twijfelachtig, omdat het vrijgekomen HNO_2

de zuur-base indicator kan aantasten waardoor de titratie te vroeg beëindigd wordt.

Deze methode kan hier niet gevolgd worden, omdat de absorptie plaatsvindt in 0,1 N - 0,5 N loog. Uit deze grote hydroxyl-ionenconcentratie wordt slechts een klein deel vervangen door NO_2^- en NO_3^- ionen. De gewenste waarde is het verschil tussen de blanco en het monster.

Dit zijn t.o.v. het nitriet + nitraat gehalte grote hoeveelheden. Daarom is deze methode te onnauwkeurig om te kunnen gebruiken.

De meest nauwkeurigste methode (+ 2%) is die van Parnas en Wagner (35). Het principe berust op reductie van nitriet en nitraat met ferrohydroxyde tot ammoniak, met Ag-ionen als katalysator. Door stoomdestillatie wordt de NH_3 uit de reductiekolf verdreven en opgevangen niet zoals Parnas en Wagner aangeven in een gestelde HCl oplossing, doch in een boorzuoroplossing. Door het gebruik van Tashino indicator, dit is een mengsel van 100 ml 0,03% methylroodoplossing met 15 ml 0,1% methylblauwoplossing, kan direct met HCl getitreerd worden. Dit is beter, want aldus wordt éénmaal titreren, met alle fouten daarvan, vermeden.

Opmerkingen:

Van groot belang bij deze bepaling is de kwaliteit van de apparatuur (zie tekening 2). Alle verbindingen moeten van glas zijn. Verder moet de spatbol dusdanig zijn geconstrueerd dat geen loognevel mee kan worden gesleurd naar de koeler.

Met bekende hoeveelheden nitriet en nitraat zijn goede resultaten bereikt. Om te voorkomen dat NO meegereduceerd wordt, wordt door het monster flink stoom doorgeleid vóór het toevoegen der reagentia.

II. Bepaling van het nitrietgehalte.

Oxydatie met KMnO_4 zoals door Snoeck en Blind is gedaan, is onbetrouwbaar omdat:

1. De reactie tussen NO_2^- en KMnO_4 quantitatief verloopt bij 50°C ; bij kamertemperatuur is de reactie vrij traag.
2. NO zal meegetitreerd worden.

Het beste oxydatiemiddel is chlooramine-T (36).

Het principe van de bepaling berust op het volgende: Nitriet wordt door overmaat chlooramine-T in azijnzuurmilieu geoxydeerd tot nitraat. De overmaat chlooramine-T wordt na

toevoeging van KJ met thiosulfaat getitreerd.

Opmerkingen:

Door het azijnzure milieu is het salpeterigzuur als nitriet aanwezig, want azijnzuur is zwakker dan salpeterigzuur. Hierdoor wordt de ontleding van het HNO_2 tegengegaan. Door het zwavelzure milieu kan men bij de permanganometrische bepaling hier wel hinder van ondervinden.

Met bekende hoeveelheden nitriet en nitraat zijn goede resultaten bereikt.

Vóór het toevoegen der reagentia wordt onder roeren stikstof doorgeblazen om NO te verdrijven.

2.8 De bepaling van $p_{\text{N}_2\text{O}_4}$

$p_{\text{N}_2\text{O}_4}$ is bij een zekere temperatuur te bepalen uit de gemeten p_{NO_2} druk en de evenwichtsbetrekking:

$$K_p = \frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{p_{\text{NO}_2}^2} = \frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{(p_{\text{tot}} - p_{\text{H}_2\text{O}} - p_{\text{N}_2\text{O}_4})^2}$$

Over de exacte waarde van K_p bestaat nog steeds onzekerheid. K_p is zowel temperatuur- als drukafhankelijk.

De berekening van K_p langs thermodynamische weg is onnauwkeurig omdat onder de hier aanwezige condities het gasmengsel niet ideaal is. De berekening van Wenner (37) kan beter niet gebruikt worden.

Hiernaast hebben tal van onderzoekers het evenwicht experimenteel onderzocht.

Als eerste stelde Schreber (38) een empirische formule op voor het verband tussen $\log K_p$ en T. Wourtzal (39) stelde een andere formule op die hetzelfde verband aangeeft; deze formule komt goed overeen met één der formules van Bodenstein (40).

Bodenstein heeft metingen gedaan bij enkele drukken en temperaturen. Alle metingen weet hij met vrij grote nauwkeurigheid in twee formules te rangschikken, één voor hoge drukken (ca 1 Atm) en één voor lagere drukken (ca 0,1 Atm). Deze laatste formule komt vrij goed met die van Wourtzal (39) overeen.

Verhoek en Daniels (41) hebben de K_p gemeten bij enkele temperaturen, waarbij de drukken gevarieerd werden. Omdat dit dezelfde condities zijn als waarbij hier de experimenten worden uitgevoerd en bovendien alle voorzorgen bij hun metingen zijn gemaakt, worden bij dit onderzoek hun waarden gebruikt.

Bij 25°C bedraagt de K_p -waarde van het evenwicht bij een geëxtrapoleerde druk $p = 0$: $K_p = 7,2$. Door de niet geringe drukafhankelijkheid is het beste voor verschillende drukgebieden waarin gewerkt wordt, verschillende K_p -waarden te gebruiken.

Aldus:

0 - 6	cm Hg abs	$K_p = 7,2$
6 - 12	"	$K_p = 7,3$
12 - 18	"	$K_p = 7,4$
18 - 24	"	$K_p = 7,5$
24 - 30	"	$K_p = 7,6$

Opmerking: a) De K_p -waarde volgens de formule voor lage drukken van Bodenstein bedraagt: $K_p = 6,8$ bij 25°C. Het is daarom aan te bevelen zich zekerheid te verschaffen omtrent een exacte K_p -waarde.

Opmerking: b) Blind corrigeert niet voor de drukverandering. Hierdoor lopen de lijnen, die het verband tussen $\overline{\delta N_2O_4}$ en $p_{N_2O_4}$ aangeven, in zijn grafieken steiler.

Opmerking: c) Omdat bij deze experimenten zonder dragergas wordt gewerkt, is de druk van N_2O_4 dezelfde zowel in de gasruimte als aan het fasengrensvlak. Daarom geldt hier:

$$p_{N_2O_4} = p_{N_2O_4}^*$$

2.9 Toepassing van de penetratietheorie.

De formule voor de gemiddelde absorptiesnelheid luidt:

$$\overline{\phi'' N_2O_4} = p_{N_2O_4} \cdot H \sqrt{k D} \cdot \left(1 + \frac{1}{2k \tau}\right)$$

In de vorige hoofdstukken zijn de verschillende grootheden met hun aspecten besproken.

Deze formule geeft dus een rechtlijnig verband tussen de absorptiesnelheid en de partiaalspanning van het N_2O_4 bij gelijke contacttijd τ , zolang H , k en D als constanten, dat wil zeggen onafhankelijk van de concentratie mogen worden beschouwd.

Wanneer nu experimenteel een lineair verband gevonden wordt tussen $\overline{\phi'' N_2O_4}$ en $p_{N_2O_4}$ is het mogelijk een waarde te vinden voor $H \sqrt{k D} \cdot \left(1 + \frac{1}{2k \tau}\right)$.

Door bij verschillende contacttijden τ te meten kan men tenslotte een grafiek maken met als abscis

$$\frac{\overline{\phi'' N_2O_4}}{p_{N_2O_4}} \quad \text{en als ordinaat} \quad \frac{1}{\tau}$$

Uit de helling van de lijn en het stuk dat van de abscis afgesneden wordt zijn H en k te bepalen (11).

Resumerende kan men dus het volgende experimenteel bepalen:

$$\overline{\phi'' N_2O_4} = \frac{X \cdot W}{A} \quad \frac{\text{molen}}{\text{cm}^2 \text{sec.}}$$

$$\text{met } X = \frac{3a + b}{4}$$

$$a = \text{aantal gramionen } NO_3^- \text{ per cm}^3$$

$$b = \text{aantal gramionen } NO_2^- \text{ per cm}^3$$

$$W = \text{loogdebiet in } \frac{\text{cm}^3}{\text{sec}}$$

$$A = \text{oppervlak straaltje in cm}^2.$$

$$p_{N_2O_4} : K_p = \frac{p_{N_2O_4}}{(p_{\text{tot}} - p_{H_2O} - p_{N_2O_4})^2}$$

$$K_p = \text{evenwichtsconstante (bekend)}$$

$$p_{N_2O_4} = \text{partiaalspanning van het } N_2O_4 \quad \text{in Atm}$$

$$p_{\text{tot}} = \text{totaaldruk van het mengsel (af te lezen) in Atm}$$

$$p_{H_2O} = \text{verzadigingsdruk van water (bekend) in Atm}$$

Contacttijd kan worden berekend uit:

$$\tau = \frac{l}{v} = \frac{l \cdot \frac{1}{4} \pi d^2}{W} \text{ sec.}$$

l = lengte van het straaltje in cm.

d = diameter van het straaltje in cm (0.101 cm).

v = snelheid van het straaltje in $\frac{\text{cm}}{\text{sec}}$.

Opmerking: De grensvlaktemperatuur is hoger dan de gemiddelde watertemperatuur.

Een discussie over deze temperatuurstijging wordt in Appendix II gegeven.

3. Experimenten.

3.1 Onderzoek naar het gedrag van NO t.o.v.

KMnO₄ en chlooramine-T.

De absorptie van N₂O₄ wordt vervolgd met behulp van analyse van de vloeistof. In deze vloeistof bevinden zich uiteindelijk: NO₃⁻, NO₂⁻ en NO.

NO is weinig oplosbaar, doch heeft de fysische eigenschap dat het in rust verkerende waterige oplossingen sterk oververzadigd aanwezig kan zijn. Omdat er twijfel is gerezen aan het inerte gedrag van NO ten opzichte van verschillende reagentia, is hier een onderzoek verricht naar het gedrag van NO ten opzichte van KMnO₄ en chlooramine-T.

Zeer zuiver kan NO op laboratoriumschaal bereid worden op twee manieren (42); deze methoden berusten op hetzelfde principe:

1. Uit Ferrosulfaat, kaliumnitriet en zwavelzuur.

De reactievergelijking luidt:



2. Uit Kaliumferrocyanide, kaliumnitriet en azijnzuur. De reactievergelijking luidt:



De laatste methode zal het nauwkeurigst zijn, omdat azijnzuur zwakker is dan salpeterigzuur; bij toedruppelen van H₂SO₄ kan plaatselijk een overconcentratie aan zuur ontstaan, waardoor de desintegratie van HNO₂ wordt begunstigd. Hierdoor kan dus N₂O₃ ontstaan met als gevolg NO₂ in de gasfase, wat juist niet gewenst is.

De opstelling is zo eenvoudig mogelijk gehouden (zie tekening 3).

In de linker driehalskolf bevindt zich een mengsel van 10% oplossingen van K₄ Fe (CN)₆ en KNO₂ in water. In de druppeltrechter 1 N azijnzuur.

In de tweede driehalskolf bevindt zich water en in de druppeltrechter hetzij KMnO₄ oplossing of andere reagentia.

Met stikstof wordt voorgespoeld om alle lucht te verdrijven en na het beëindigen van elk experiment om alle NO te verdrijven. Verder wordt het gebruikt om NO naar de tweede driehalskolf te transporteren. De zuiverheid van de stikstof wordt opgegeven als

$5 \cdot 10^{-3}\%$ zuurstof als enige verontreiniging. Dit wil zeggen dat de in de cylinder geperste stikstof dit zuurstofpercentage bevat. De cylinder wordt niet voorgewassen, zodat het zeer wel mogelijk is dat een vorige gebruiker de cylinder met lucht heeft laten vollopen. Wordt dan geperst tot 150 Atm, dan bevat de stikstof bij benadering $\frac{1}{5}\%$ zuurstof (ca 5 ml O_2 per liter gas). Al het water dat bij deze experimenten gebruikt wordt, moet uitgekookt zijn, omdat zuurstofstoringen geeft.

NO is geleid in a) water; b) $KMnO_4$ oplossing; c) chlooramine-T oplossing.

a) Water.

NO werd bij deze experimenten geleid in water met een p_H van het omslagpunt van methylood ($p_H = 4$). Aanvankelijk moest, om de juiste kleur te behouden, gecorrigeerd worden met enkele ml 0,01 N loog, doch na verloop van tijd trad een toestand in, waarin slechts af en toe een enkele druppel 0,01 N loog moest worden gebruikt om de juiste kleur te handhaven.

Is er nog zuurstof in het water aanwezig, dan is het logisch dat de oplossing zuur wordt. Is deze zuurstof verdwenen, dan zal de verdere zeer langzame kleursverandering te wijten zijn aan hetzij binnenlekkende lucht, hetzij zuurstof in de stikstof.

b) $KMnO_4$

Hier wordt de NO in een zure $KMnO_4$ oplossing geleid. Bij deze proeven moeten vrij aanzienlijke hoeveelheden permanganaat worden toegevoegd om de kleur te houden.

(Vergelijk: in totaal 3 ml 0,01 N NaOH voor 30 min. NO doorleiden tegen ca 50 ml 0,1 N $KMnO_4$ eveneens voor 30 minuten).

Hieruit is dus af te leiden dat NO met permanganaat reageert.

Dus naast:



treedt op:



c) chlooramine - T

Tenslotte wordt NO in een chlooramine-T oplossing geleid. Ook hier treedt een behoorlijk verbruik op aan chlooramine-T, terwijl er een vlokking neerslag ontstaat.

De conclusie van deze experimenten is dat NO inderdaad met oxydatiemiddelen reageert. In hoeverre dit quantitatief gebeurt, is hier niet nagegaan, omdat dit voor dit onderzoek niet belangrijk is.

Over de reductie volgens Parnas en Wagner valt alleen te zeggen dat het niet bekend is of bij de reductie van nitraat en nitriet tot ammoniak NO een tussenproduct is; vele schrijvers achten NO onwaarschijnlijk. Het zou dus mogelijk kunnen zijn dat NO meegereduceerd wordt.

In beide bepalingen moet dus gezorgd worden dat NO verwijderd is vóór de analyse, zonder dat het aanwezige nitriet wordt gedestruueerd.

Een alkalische nitrietoplossing is stabiel. Omdat in loog wordt geabsorbeerd zijn de monsters reeds alkalisch. Daarom kan volstaan worden onder roeren een inert gas als stikstof of stoom door te blazen. Dit zal zeker voldoende zijn om de NO te verwijderen.

3.2 Inrichting en techniek van de metingen.

Voor de metingen is de door Snoeck (2) gebouwde en door Blind (3) verbeterde meetopstelling gebruikt. Voor een uitvoerige beschrijving kan men Blind, hoofdstuk 3 raadplegen.

3.2.1 Korte beschrijving van de meetopstelling.

De apparatuur, weergegeven in figuur 1, bestaat uit een absorptievaatje, een inrichting voor het instellen en constant houden van de druk en een sectie voor het bepalen van de absorptiesnelheid. Het grootste deel van de opstelling bevindt zich in een kast die met eventueel verwarmde perslucht op temperatuur kan worden gehouden. Door het corrosieve karakter van stikstofperoxyde kunnen alleen glas, roestvrij staal en teflon als bestendige constructiematerialen worden gebruikt.

De straalbuis en het opvangcapillair zijn met slijpstukken in het absorptievaatje bevestigd. De straalbuis is in een beweegbare bovenkap geplaatst. Hierdoor en door het feit dat de uitstroom-opening iets excentrisch is, is het mogelijk het straaltje zó te richten dat het symmetrisch in het opvangcapillair valt.

Dit opvangcapillair (inw. diameter 0,15 cm) is aan de bovenzijde omgeven met een teflonringetje, dat door zijn waterafstotende eigenschappen het straaltje iets stabielere maakt. Het gas stroomt met vrij grote snelheid door de binnenste buis langs het straaltje; hierdoor is de eventuele verontreiniging met NO relatief verminderd. De te gebruiken absorptievloeistof moet goed ontlucht zijn, omdat lucht zowel bij de vorming van het straaltje als in het absorptievatje zelf stoort.

Het opvangcapillair staat in verbinding met twee parallel geschakelde monstervaatjes. Dit zijn nauwkeurig geijkte pipetten van ca 100 cm³. Achter de monstervaatjes is een beweegbare overloop aangebracht om aanwezige lucht te kunnen verdrijven. Tenslotte stroomt de absorptievloeistof in een roestvrij stalen opvangvat. Vóór het absorptievatje kan de absorptievloeistof rechtstreeks naar dit opvangvat via een driewegkraan. Door met deze kraan te manipuleren kan de lucht ^{die} gemakkelijk in de straalbuis achterblijft, verdreven worden.

Het stikstofperoxyde stroomt door het absorptievatje, langs de drukmeetsectie en via een rotameter naar twee waterstraalpompen. De rotameter dient alleen als controle op de doorstroming. Al het afgewerkte gas mag alleen door de waterstraalpompen worden afgevoerd. De oliepomp is echter nodig, omdat de waterstraalpompen een te kleine capaciteit hebben. Daar de pompen met elkaar in verbinding moeten staan, opdat overal de druk in de apparatuur gelijk is, is de oliepomp verbonden via een leiding waaraan een luchtlek is aangesloten met het opvangvat. De gewenste druk wordt ingesteld door het regelen van dit luchtlek. Is de gewenste druk bereikt, dan wordt het buffervat V afgesloten met kraan U.

Als het stikstofperoxyde wordt toegelaten wordt de leklucht zo geregeld, dat leklucht door de oliepomp wordt gezogen en door de waterstraalpompen stikstofperoxyde met wat leklucht. Een controle is het vaatje J, dat géén stikstofperoxyde mag bevatten (bruinkleuring).

3.2.2 Meting.

Als alle voorbereidende werkzaamheden zijn verricht, wordt het straaltje ingesteld. Daartoe bevindt zich achter de monstervaatjes een naaldafsluiter Q, die voorzichtig wordt opgedraaid. Aanvankelijk stroomt de absorptievloeistof langs het opvangcapil-

lair; deze hoeveelheid wordt steeds minder, totdat zich op het opvangcapillair een bolletje vormt. Dit bolletje wordt steeds kleiner bij verder opendraaien van Q en tenslotte slaat het straaltje in en gaat gas meesleuren. De juiste instelling is zodanig dat het straaltje net niet inslaat. De stabiliteit van het straaltje is echter slecht en wordt bovendien nog bemoeilijkt door desorberend NO (waarover meer in hoofdstuk 4). Daarom kan het beste een klein bolletje op het opvangcapillair gehouden worden.

Voor elk monster worden de volgende grootheden gemeten:

- 1) manometerstand
- 2) temperatuur bij de manometer
- 3) temperatuur van de absorptievloeistof
- 4) debiet van de absorptievloeistof
- 5) barometerstand
- 6) temperatuur van de barometer.

Alle metingen zijn uitgevoerd bij 25°C , hetzelfde loogdebiet en vrijwel dezelfde contacttijd.

Als absorptievloeistof is gebruikt: loogoplossingen van 0,1N - 0,3 N - 0,5 N.

De totaaldruk is gevarieerd tussen 0,08 en 0,38 Atm.

4. Resultaten met discussie.

De meetresultaten zijn vermeld in appendix III.

Alle metingen zijn verricht bij 25°C. De meting met een 0,1 N loogoplossing heeft een contacttijd $\tau = 0,0241$ sec.

De metingen met 0,3 N en 0,5 N loog als absorptievloeistof hebben een contacttijd $\tau = 0,0306$ sec.

De resultaten zijn weergegeven in grafiek 1.

$\bar{\phi}''_{N_2O_4}$ en $p_{N_2O_4}$ zijn berekend zoals in hoofdstuk 2.6 en 2.8 is aangegeven.

Opmerkingen over de metingen.

1) Bij alle metingen is mist geconstateerd.

Bij lage drukken is een dichte mist aanwezig, die zich als een mantel om het straaltje bevindt en om het opvangcapillair naar beneden stroomt. Als bij absorptie in 0,1 N loog de N_2O_4 -druk hoger wordt, verdwijnt de mist steeds meer, totdat bij de hoogste gebruikte druk nog slechts een enkel nevelsliertje te zien is.

Bij absorptie in 0,3 N en 0,5 N loog verdwijnt de mist minder snel bij hogere N_2O_4 drukken en blijft aanwezig. Evenwel is bij hogere drukken nog mist aanwezig bij absorptie in 0,3 N en 0,5 N loog, terwijl bij 0,1 N loog van mist nauwelijks meer te spreken is bij dezelfde hogere drukken.

De meetcondities zijn verre van ideaal.

Als het straaltje is ingesteld en er staat een vloeistofdruppel op het opvangcapillair, dan vindt bij het toelaten van stikstofperoxyde direct inslaan en gasmeesleuring plaats.

De sectie bij het opvangcapillair is verre van rustig. Bij het gebruik van 0,1 N loog is "wegspattende" nevel geconstateerd, vanaf het opvangcapillair. Deze "explosies" treden op onregelmatige tijdstippen op en veroorzaken gasmeesleuring. Tussen de "explosies" in is de druppel op het opvangcapillair bijzonder onrustig. Ideale opvang is onmogelijk, omdat dan elk ogenblik inslaan kan optreden. Soms kan opeens een verbetering optreden; soms is aanvankelijk alles in orde en treedt een verslechtering op.

Bij 0,3 N en 0,5 N loog is dit wegspatten niet geconstateerd, doch somtijds was de vloeistof op het opvangcapillair eveneens onrustig. Dat dit verschijnsel niet ontstaat door een foutieve instelling van het straaltje is aangetoond door het volgende:

Als het vloeistofopvangen onrustig was, werd de stikstofperoxyde

toevoer afgezet. Zodra het stikstofperoxyde is verdwenen, wordt alles rustig. Wordt weer stikstofperoxyde toegevoerd dan kan het opvangen weer onrustig worden.

Het straaltje wordt in hoge mate beïnvloed door de omgeving. Trillingen zijn bijzonder hinderlijk en kunnen de metingen onmogelijk maken.

Het gebruik van loog als absorptievloeistof brengt als complicaties met zich mee, dat alle vet, dat als smeermiddel wordt gebruikt, oplost. Hierdoor gaan voortdurend de kranen lekken, en kleine vetpartikeltjes kunnen zich vasthechten in de uitstroomopening van de straalbuis, waardoor het straaltje wordt beïnvloed.

Er wordt een loogvoorraad van telkens 100 liter gemaakt. Het water is afkomstig van de pijpverdamper; de NaOH is P.A. kwaliteit. Deze voorraad is niet voldoende voor het bepalen van één lijn. Een tweede voorraad heeft altijd een verschil in normaliteit vergeleken met de eerste. Deze verschillen zijn niet groot. De reproduceerbaarheid van de vloeistofanalyses is niet goed. Vaak zijn metingen in triplo, soms in viervoud uitgevoerd. De monsters kunnen tot 10% in waarde verschillen voor wat betreft het nitriet-nitraat en het nitriet gehalte.

Opmerkingen over de resultaten.

Van de resultaten kan het volgende gezegd worden:

- 1) Bij lage N_2O_4 drukken vertonen alle lijnen een grotere absorptiesnelheid dan bij water het geval is.
- 2) Bij hoge N_2O_4 drukken is de absorptiesnelheid lager dan bij absorptie in water.
- 3) De verhouding $\frac{b}{a}$ (zie grafiek 2) is kleiner dan bij Blind (3) en vertoont over het algemeen gesproken geen neiging tot stijgen of dalen.

Discussie van de waarnemingen en resultaten.

- 1) Het N_2O_4 molecuul reageert met OH^- ionen.

Immers aanvankelijk treedt een sterkere absorptie op, dan met water het geval is.

Bij hogere N_2O_4 drukken neemt de absorptiesnelheid af. Dit kan verklaard worden door aan te nemen dat dan een basisch straal-
tje met zure mantel aanwezig is. Als de OH^- ionen zijn weggenomen, valt de extra absorptie weg en komt er aan de buitenkant van het straal-
tje een salpeterig- en salpeterzure natriumnitrat oplos-
sing.

2) De Henry-constante van N_2O_4 is gevoelig voor electrolyt. Deze aanname berust op het feit dat de helling van de absorptie-
lijn bij hogere N_2O_4 drukken flauwer is dan bij absorptie in water. (De diffusie-coëfficiënt wordt iets kleiner door de toename in viscositeit). Doordat nu in een electrolytoplossing wordt geab-
sorbeerd wordt de Henry-constante kleiner, waardoor een flauwere helling uiteindelijk bij hoge N_2O_4 drukken.

3) De reactie $NO^+ + NO_2^- \longrightarrow N_2O_3$ treedt inderdaad op.

Dit is te zien aan de verhouding $\frac{b}{a}$. Deze is kleiner dan bij Blind (3). Dit betekent dus dat hier meer nitriet is omgezet dan bij zijn proeven. Reactie van N_2O_4 met H_2O en met OH^- geeft in beide gevallen equimoleculaire hoeveelheden nitriet en nitrat. Alléén $NO^+ + NO_2^- \longrightarrow N_2O_3$

en de daaropvolgende dissociatie



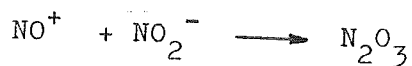
verandert de verhouding.

Een verder feit dat op deze reactie wijst is de mistvorming en tevens de onrustige absorptie.

NO heeft de fysische eigenschap dat het gemakkelijk in waterige oplossingen tot oververzadiging neigt. Daar het straal-
tje volkomen in rust verkeert, kan hier oververzadiging optreden. Bij het opvangcapillair treedt altijd een verstorring op. Hierdoor kan de NO plotseling desorberen. De mistvorming is ook alleen maar te verklaren met NO -ontwijking. Het belangrijkste verschil tussen de absorptievloeistof door Blind gebruikt en in dit experiment is de p_H van deze oplossing. Doordat de vloeistof andere eigenschappen heeft, ontstaat mist.

Een berekening in Appendix IV toont aan dat de partiëlespanning van HNO_2 aanzienlijk kan oplopen. Waarschijnlijk is dus de HNO_2 de oorzaak van deze mist. Bij absorptie in 0,3 N en 0,5 N loog stroomt bij hogere N_2O_4 drukken mist vanaf het druppeltje op het

opvangcapillair. Het is zeer waarschijnlijk dat daar NO vrijkomt door verstoring van de vloeistof. Bij 0,1 N loog is de hoeveelheid NO te klein om mist te vormen. Het interessante is, dat de mist bij lage N_2O_4 drukken sterker aanwezig is. Dan namelijk is het straaltje nog basisch en is relatief veel nitriet aanwezig. De verandering in mistintensiteit klopt dus met



en de daaropvolgende NO desorptie.

Opmerking a):

Wanneer de NO desorptie zeer sterk is, kan gasfase-weerstand gaan optreden.

Opmerking b):

Door de stijging in grensvlaktemperatuur is de temperatuur van het oppervlak van het straaltje het hoogste bij het opvangcapillair. Het is voorstelbaar dat daardoor zoveel water verdampt, dat er oververzadiging in het gas optreedt, hetgeen mist zal veroorzaken, zoals door Wendel en Pigford (8) is verondersteld. Dat dit niet het geval is, is door een experiment aangetoond, waarbij de gastemperatuur $5^\circ C$ hoger is gemaakt dan de vloeistof-temperatuur: ook dan blijft de mist bestaan.

Opmerking c):

In geconcentreerde loogoplossingen wordt N_2O_3 snel geabsorbeerd. Als bij deze experimenten de loogconcentratie hoog is, wordt ook juist veel N_2O_3 geproduceerd.

4) Uit de experimenten is niet af te leiden of er gasfasereactie optreedt.

Als gasfasereactie tussen N_2O_4 en H_2O plaatsvindt, kan $\frac{b}{a} < 1$. Gasfasereactie is onafhankelijk van de p_H van de oplossing waarboven zij zich afspeelt. Bij deze experimenten is $\frac{b}{a} < 1$, doch dit is al afkomstig van de NO desorptie. Over een eventuele gasfasereactie is dus niets af te leiden.

Opmerking:

De verhouding $\frac{b}{a}$ kan bij Blind kleiner zijn doordat zijn analysemethoden niet geheel nauwkeurig zijn. In hoeverre dit het geval is, is niet nagegaan. Blind vindt voor hoge N_2O_4 drukken

$\frac{b}{a} \approx 0,95$. In dit onderzoek is $\frac{b}{a} \approx 0,75$.

Het is moeilijk voorstelbaar, dat alleen een analyse_fout dit zal veroorzaken.

5. Conclusies en aanbevelingen.

A. Conclusies.

In dit onderzoek is gebleken, dat de absorptie van stikstofperoxyde in loog meer complicaties met zich meebrengt, in plaats van minder, zoals aanvankelijk was gehoopt. Het feit, dat N_2O_4 zowel met OH^- ionen als met NO_2^- ionen reageert is theoretisch vermoed en experimenteel bevestigd. Verder is gebleken, dat de H van de N_2O_4 gevoelig voor electrolyt is.

De kwaliteit van de metingen is van dienaard, dat alleen maar kwalitatieve conclusies zijn te geven. Door alle gesignaleerde verschijnselen is het niet goed mogelijk de oplosbaarheidsconstante van N_2O_4 en de hydrolysereactie snelheidsconstante van de hydrolysereactie in basische oplossingen te meten. Een gasfasereactie:



moet onwaarschijnlijk worden geacht.

B. Aanbevelingen.

De metingen van Blind (3) zijn volkomen bevestigd door Gerstacker (32).

De door Blind gevonden waarden voor $\frac{b}{a}$ bij hogere N_2O_4 drukken naderen tot 1.

Wat dus gedaan zou kunnen worden, is in een zwakke salpeterzuuroplossing, bijv. 0,1 N te gaan meten. Want hoe hoger de zuurgraad van de mantel van het straaltje, hoe minder NO_2^- aanwezig is en hoe meer $\frac{b}{a}$ tot 1 nadert.

Andere zuren kunnen beter niet gebruikt worden, omdat dit introductie van nieuwe ionensoorten betekent, hetgeen gezien het gecompliceerde karakter van het N_2O_4 chemisme beter achterwege kan blijven.

In sterk zure oplossingen spelen mechanismen een rol die nog niet geheel duidelijk zijn. Om het gebeuren hier te doorgronden, zou het dienstig zijn in dit gebied N_2O_4 te absorberen, om een beeld te krijgen wat zich hier afspeelt.

De absorptieproeven in zwak of geconcentreerd salpeterzuur brengen analysemoelijkheden met zich mee; vloeistofanalyse is dan niet goed mogelijk, zodat een oplossing gezocht moet worden in een vervolgen van de absorptie via het gasverbruik, zoals Gerstacker (32) doet.

Hiervoor moeten de K-waarde van $N_2O_4 - NO_2$ evenwicht de temperatuur en de druk van het gas nauwkeurig bekend zijn, terwijl er géén NO mag desorberen.

Qua techniek van meten kan opgemerkt worden, dat de hal een zeer onrustige plaats is, omdat daar altijd trillingen optreden.

Verder zal sterke NO desorptie het straaltje en soms zelfs het meten onmogelijk maken.

Wanneer een mengsel van NO en stikstofperoxyde wordt geabsorbeerd, spelen N_2O_4 , N_2O_3 en HNO_2 tegelijk een rol in het absorptieproces. Door een berekening zijn de grensvlakconcentraties te bepalen, doch het model is nu wel gecompliceerd geworden. In basisch milieu bijvoorbeeld zal de absorptie van N_2O_3 veel sneller verlopen dan de N_2O_4 absorptie; N_2O_4 zal grotendeels NO_2 naleveren voor N_2O_3 vorming in dat geval.

Samengevat kan dus gezegd worden, dat de proeven van Blind voor de bepaling van H en k goed zijn. Eventueel zou nog een poging gedaan kunnen worden in zwak zuur milieu. Hiernaast ligt nog een bijzonder interessant groot gebied braak, dat echter veel moeilijkheden zal bevatten. Het mechanisme van de N_2O_4 absorptie in sterk zuur milieu en de absorptie van een mengsel van NO en stikstofperoxyde zijn hier voorbeelden van. Als eerste moeilijkheid komt hier de wijze van het vervolgen van de absorptie. Vloeistofanalyse kan in bepaalde gebieden te grote moeilijkheden opleveren. Het vervolgen van de absorptie via de consumptie van een gasvolume verbiedt desorptie van gassen. De gehele straaltjestechniek wordt moeilijk uitvoerbaar als er sterke gasdesorptie uit het straaltje plaatsvindt, doordat het opvangen te lastig wordt. Een fysische methode voor het bepalen van de gassamenstelling voor en na het straaltje kan uitkomst bieden.

APPENDICES.

1. Berekening van de geabsorbeerde hoeveelheid N₂O₄ uit de vloeistofanalyses.

Bepaling van de som van nitriet en nitraat.

Verbruik van HCl = v ml

normaliteit van HCl = t.

Aantal mg equivalenten NO₂⁻ + NO₃⁻ = v.t.

Omdat 1 molecuul NH₃ 1 molecuul HCl verbruikt, geldt:

aantal mg aeq = aantal mg ionen.

volume monsterpipet = V cm³

Aantal gramionen nitriet + nitraat per cm³ = $\frac{v \cdot t}{V} \cdot 10^{-5}$

Bepaling van nitriet:

Verbruik van thiosulfaat voor de blanco = v₀ ml

Verbruik van thiosulfaat voor het monster = v ml

Normaliteit thiosulfaat = t

Het aantal mg aeq NO₂⁻ in het monster = (v₀ - v) t.

Omdat 1 NO₂⁻ uiteindelijk 2 thiosulfaat verbruikt, geldt:

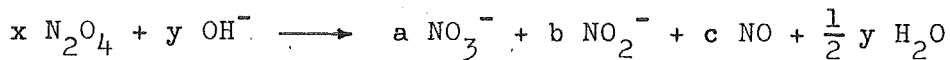
Aantal mg aeq NO₂⁻ = 2 x aantal mg ionen NO₂⁻.

Is verder het volume van de monsterpipet = V cm³, dan is:

Aantal gramionen nitriet per cm³ = $\frac{1}{2} \cdot \frac{(v_0 - v)t}{V} \cdot 10^{-5}$.

Uit de vergelijking voor nitriet + nitraat, dus (a + b) en uit de vergelijking voor nitriet, dus b, is de hoeveelheid a te bepalen.

Verder geldt:



Een materiaalbalans geeft:

$$x = \frac{3a + b}{4} \quad \frac{\text{grammol}}{\text{cm}^3}$$

II. Berekening van het temperatuureffect bij de absorptie van stikstofperoxyde.

Het temperatuureffect van een oplozend gas in een vloeistof vergezeld van een niet omkeerbare eerste orde reactie is door Danckwerts (43) berekend. Voor het temperatuurverschil tussen de temperatuur van het grensvlak en de gemiddelde temperatuur in de vloeistof geldt de formule:

$$\Delta T = \frac{2(H_1 + H_2 + H_3)}{\rho c_p} \cdot c^* \cdot \sqrt{\frac{D k \tau}{a \pi}}$$

mits: $a \gg D$

$k\tau \gg 1$

De nog niet eerder verklaarde symbolen in deze formule zijn:

H_1 = oplossingswarmte in $\frac{\text{cal}}{\text{mol}}$

H_2 = reactiewarmte in $\frac{\text{cal}}{\text{mol}}$

H_3 = neutraliseringswarmte in $\frac{\text{cal}}{\text{mol}}$

ρ = dichtheid in $\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}$

c_p = soortelijke warmte in $\frac{\text{cal}}{\text{mol}^\circ\text{C}}$

c^* = grensvlakconcentratie ($c^* = H \cdot p^*$) in $\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}$

a = temperatuur vereffeningcoëfficiënt in $\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}}$

Deze formule geldt onder de aanname dat alle warmte door de vloeistof wordt afgevoerd.

Verdere veronderstellingen, speciaal voor deze absorptie zijn:

1) N_2O_4 is het enige reagens en reageert alleen met water; daarna vindt neutralisatie plaats. Dit is dus een sterke vereenvoudiging vergeleken met de werkelijkheid.

De verschillende H waarden worden nu:

$H_1 = 2 \cdot 10^3 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$

$H_2 = 5,2 \cdot 10^3 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$

H_1 wordt berekend uit de vormingsenthalpieën van vloeibaar en gasvormig N_2O_4 .

H_2 uit de vormingsenthalpieën der bij de reactie betrokken stoffen (44, 45).

$$H_3 = (13,8 + 7,0) \cdot 10^3 = 20,8 \cdot 10^3 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

Immers, 1 molecuul N_2O_4 geeft 1 molecuul HNO_3 + 1 molecuul HNO_2 .

2) Voor de andere grootheden worden de waarden van zuiver water genomen. Dit is niet juist, maar de berekening geeft dan een indruk van de grootte van de temperatuurstijging.

Blind geeft voor de hoogste door hem gebruikte N_2O_4 druk een waarde $\Delta T = 0,3^\circ C$.

Bij absorptie in 0,1 N loog zal bij hogere stikstofperoxyde drukken een basisch straaltje met zure mantel aanwezig zijn. Daardoor zal niet de gehele neutralisatiewaarde aan het grensvlak vrijkomen.

Wordt 30% neutralisatie verondersteld, dan bedraagt de temperatuurstijging:

$$\Delta T = 0,6^\circ C.$$

Bij absorptie in 0,3 N loog komt meer neutralisatiewaarde vrij; wordt 70% neutralisatie verondersteld, dan is de temperatuurstijging:

$$\Delta T = 1,0^\circ C.$$

Bij absorptie in 0,5 N loog zal totale neutralisatie in het grensvlak optreden:

$$\Delta T = 1,4^\circ C.$$

Deze waarden zijn de maximale temperatuurstijgingen die het straaltje bij het opvangcapillair zal krijgen, want voor τ wordt de contacttijd ingevuld.

Omdat de temperatuurstijging evenredig verloopt met de wortel uit de straaltjeslengte, zijn de gemiddelde temperaturen lager:

voor 0,1 N :	$\Delta T = 0,4^\circ C$
voor 0,3 N :	$\Delta T = 0,7^\circ C$
voor 0,5 N :	$\Delta T = 1,0^\circ C$

Met deze temperatuursstijging is géén rekening gehouden bij het berekenen van de K_p - waarde van het $N_2O_4 - NO_2$ evenwicht en bij het bepalen van de verzadigde waterdampspanning. Enerzijds stijgt de K_p - waarde door de hogere druk, anderzijds daalt deze door de stijging in temperatuur. Voor $\Delta T = 0,7^\circ C$ is de stijging van K_p even groot als de daling bij de hier gebruikte hoogste N_2O_4 druk.

Door deze temperatuursstijging is aan één der voorwaarden voor het mogen toepassen van de penetratietheorie niet voldaan. Deze stijging in temperatuur is inhaerent aan het basisch gebied. Een complicatie is dat de grensvlakconcentratie ^{van} salpeterig- en salpeterzuur de aan het grensvlak vrijkomende warmte bepaalt. Door de temperatuurstijging veranderen de fysische grootheden; H en k zullen hiervoor gevoelig zijn.

Door het gecompliceerde karakter van alle een rol spelende factoren is hier alleen een kwalitatieve indruk gegeven en is géén correctie in de berekeningen aangebracht. Het is bovendien voorstelbaar, dat de vrijkomende warmte sneller naar binnen diffundeert dan de materie, en dat daardoor het straaltje iets opgewarmd wordt.

III. Meetresultaten.

A : 0,1 N loog als absorptievloeistof.

Punt nr	K_p in Atm^{-1}	P_{tot} in Atm	$(a + b) \cdot 10^{-5}$ in $\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}$	$a \cdot 10^{-5}$ in $\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}$	$b \cdot 10^{-5}$ in $\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}$	$\frac{b}{a}$	$P_{\text{N}_2\text{O}_4}$ in $\text{Atm} \cdot 10^{-2}$	$\frac{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}{\varphi} \cdot 10^{-6}$ in $\frac{\text{cm}^2}{\text{mol} \cdot \text{sec}}$
1 - 1	7,2	0,0772	0,258	0,152	0,106	0,70	0,96	1,53
1 - 2	7,3	0,1375	0,587	0,344	0,243	0,71	3,59	3,02
1 - 3	7,4	0,1987	0,877	0,505	0,372	0,74	7,01	4,46
1 - 4	7,5	0,2686	1,574	0,870	0,704	0,81	11,40	7,83

Experimentele condities:

$T = 25,0^\circ\text{C}$

$W = 2,64 \frac{\text{cm}^3}{\text{sec}}$

$d = 0,101 \text{ cm}$

$l = 8,1 \text{ cm}$

$\tau = 0,024 \text{ sec}$

$P_{\text{H}_2\text{O}} = 0,0313 \text{ Atm}$

\underline{E} : 0, 3 N loog als absorptievloeistof

Punt nr	K_p in Atm	P_{tot} in Atm	$(a + b) \cdot 10^5$ in $\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}$	$a \cdot 10^5$ in $\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}$	$b \cdot 10^5$ in $\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}$	$\frac{b}{a}$	$p_{N_2O_4} \cdot 10^2$ in Atm	$\overline{\varnothing}''_{N_2O_4} \cdot 10^6$ in $\frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \text{ sec}}$
3 - 1	7,3	0,132	0,924	0,531	0,393	0,74	2,93	4,08
3 - 2	7,3	0,144	1,156	0,624	0,532	0,85	3,90	4,95
3 - 3	7,4	0,208	1,579	0,850	0,729	0,86	7,51	6,76
3 - 4	7,4	0,248	1,987	1,183	0,804	0,68	9,97	8,96
3 - 5	7,5	0,282	2,269	1,372	0,897	0,72	12,29	10,32
3 - 6	7,5	0,327	2,500	1,417	1,083	0,76	15,24	11,00
3 - 7	7,6	0,371	3,425	2,022	1,403	0,70	18,39	15,39

Experimentele condities: $T = 25,0^\circ\text{C}$

$$W = 2,64 \frac{\text{cm}^3}{\text{sec}}$$

$$d = 0,101 \text{ cm}$$

$$l = 10,1 \text{ cm}$$

$$\tau = 0,0306 \text{ sec}$$

$$p_{H_2O} = 0,0312 \text{ Atm}$$

C : 0,5 N loog als absorptievlloeistof

Nr meting	K_p in Atm ⁻¹	P_{tot} in Atm	$(a + b) \cdot 10^5$ in $\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}$	$a \cdot 10^5$ in $\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}$	$b \cdot 10^5$ in $\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}$	$\frac{b}{a}$	$P_{N_2O_4} \cdot 10^2$ in Atm	$\phi''_{N_2O_4} \cdot 10^6$ in $\frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \text{sec}}$
5 - 1	7,3	0,134	0,829	0,429	0,400	0,93	3,31	3,47
5 - 2	7,5	0,273	2,501	1,395	1,106	0,79	11,77	11,16
5 - 3	7,6	0,343	3,210	1,946	1,264	0,65	16,75	14,64

$$T = 25,0^\circ\text{C}$$

$$l = 10,1 \text{ cm}$$

$$W = 2,64 \frac{\text{cm}^3}{\text{sec}}$$

$$\tau = 0,0306 \text{ sec}$$

$$d = 0,101 \text{ cm}$$

$$P_{H_2O} = 0,0310 \text{ Atm}$$

IV Berekening van Andrew (31)

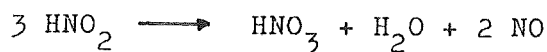
Volgens Abel kan de ontledingssnelheid van HNO_2 geschreven worden als volgt:

$$\frac{d(\text{HNO}_3)}{dt} = A \cdot \frac{(\text{HNO}_2)^4}{(\text{NO})^2} \quad *$$

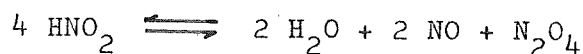
Hierin is A een constante.

Deze vergelijking is als volgt te verklaren:

De overall ontledingsreactie van HNO_2 is:



Een deel van deze reactie kan geschreven worden als:



De volgende reactie:



is de langzaamste en daardoor snelheidsbepalend voor de gehele ontleding. Deze laatste reactie suggereert:

$$\frac{d(\text{HNO}_3)}{dt} = r (\text{N}_2\text{O}_4)$$

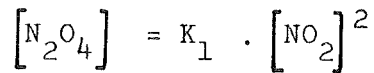
als de overmaat H_2O dusdanig is, dat er sprake is van een pseudo 1^e orde reactie.

Via de wet van Henry ligt het verband met de gasfase:

$$(\text{N}_2\text{O}_4) = H_1 [\text{N}_2\text{O}_4]$$

* Met ronde haakjes geeft Andrew concentraties in de vloeistoffase aan; met teksthaken concentraties in de gasfase.

Verder geldt:



met K_1 als evenwichtsconstante.

Er komt dus:

$$\frac{d(\text{HNO}_3)}{dt} = r \cdot H_1 \cdot K_1 \cdot [\text{NO}_2]^2 \quad 1$$

Gevonden was:

$$\frac{d(\text{HNO}_3)}{dt} = A \cdot \frac{(\text{HNO}_2)^4}{(\text{NO})^2} \quad 2$$

Uit 1 en 2 volgt dat

$$A = \frac{H_1 K_1 \cdot H_3^2 \cdot [\text{NO}_2]^2 \cdot [\text{NO}]^2}{(\text{HNO}_2)^4} \quad \text{in} \quad \frac{\text{cm}^3}{\text{grammol} \cdot \text{sec}}$$

Met H_3 = oplosbaarheidsconstante van NO.

Omdat zowel de vloeistof als het gas in $\frac{\text{molen}}{\text{cm}^3}$ zijn gegeven, zijn H_1 en H_3 dimensieloos.

Van deze vergelijking is $r H_1$ de onbekende.

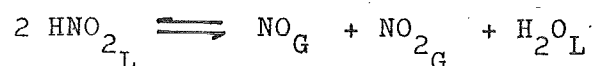
$\frac{A}{H_3^2}$ is in de litteratuur gegeven, evenals K_1 .

Rest nog te bepalen de waarde van:

$$\frac{[\text{NO}_2]^2 \cdot [\text{NO}]^2}{(\text{HNO}_2)^4}$$

Dit heeft Andrew zowel experimenteel als calculatorisch gedaan.

Berekening van de evenwichtsconstante van de reactie:



De indices L en G duiden op de vloeistof - respectievelijk de gasfase.

Bij evenwicht geldt:

$$2\mu_{\text{HNO}_2\text{L}} - \mu_{\text{NO}_\text{G}} - \mu_{\text{NO}_2\text{G}} - \mu_{\text{H}_2\text{O}_\text{L}} = RT \ln K$$

Gegeven:

$$\mu_{\text{HNO}_2\text{L}} = - 13020 \text{ cal (per mol)}$$

$$\mu_{\text{NO}_\text{G}} = + 20720 \text{ cal "}$$

$$\mu_{\text{NO}_2\text{G}} = + 12390 \text{ cal "}$$

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}_\text{L}} = - 56690 \text{ cal "}$$

$$R = 1,985 \frac{\text{cal}}{^\circ\text{C}}$$

$$T \text{ in } ^\circ\text{K} = 298^\circ\text{K}$$

Adus wordt: $K = 1,5 \cdot 10^{-2}$

$$K = \frac{P_{\text{NO}} \cdot P_{\text{NO}_2} \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{HNO}_2]^2} \quad \text{met } P \text{ in } \text{Atm}$$

$[\text{G}] \text{ in } \frac{\text{grammol}}{\text{liter}}$

Omdat in verdunde oplossingen wordt gewerkt verdwijnt H_2O :

$$K = \frac{P_{\text{NO}} \cdot P_{\text{NO}_2}}{[\text{HNO}_2]^2} \quad \text{in } \text{Atm}^2 \cdot \frac{\text{liter}^2}{\text{grammol}^2}$$

Andrew drukt alles uit in $\frac{\text{grammol}}{\text{cm}^3}$

Bij 25°C geldt: $1 \text{ Atm} = \frac{1}{23600} \frac{\text{grammol}}{\text{cm}^3}$

(Immers het volume van 1 grammeulecul gas is bij 0°C en 1 Atm gelijk aan 22,4 liter).

Zo komt tenslotte voor K als de atmosferen en concentraties omgerekend zijn:

$$K = 1,5 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{1}{23600} \cdot \frac{1}{23600} \cdot 1000 \cdot 1000$$

$$K = 2,6 \cdot 10^{-5}$$

(dimensieloos)

Het bezwaar tegen deze berekening is, dat de thermodynamische potentialen niet met grote nauwkeurigheid bekend zijn. Doordat grote onnauwkeurige getallen van elkaar worden afgetrokken, is de grootte van het verschil tamelijk onzeker.

Een onzekerheid van 2% in de waarde van de thermodynamische potentiaal van NO is zeer wel denkbaar. Wanneer de waarde van NO 400 cal hoger wordt verondersteld, verandert K met een factor $\frac{2}{3}$.

$$\text{Daar } r \cdot H_1 = \frac{A}{H_3^2} \cdot \frac{1}{K_1} \cdot \frac{1}{K^2}$$

verandert $r \cdot H_1$ met een factor $\frac{9}{4}$.

$$\left. \begin{array}{l} \text{Als } r \cdot H_1 = \alpha \\ r^{\frac{1}{2}} \cdot H_1 = \beta \end{array} \right\} r = \frac{\alpha^2}{\beta^2}$$

Dan verandert r met een factor $\underline{5}$ en heeft dan dezelfde grootte als door Blind gemeten.

V Berekening van de gassenstelling bij aanwezigheid van NO

Wanneer verondersteld wordt dat er NO aanwezig is in de atmosfeer om het vloeistofstraaltje, hetzij door desorptie, hetzij door invoer van NO-gas, dan zijn de evenwichtsspanningen van ^{de} gassen te bepalen. Met de aanname dat er géén gasreactie tussen N_2O_4 en H_2O optreedt en dat de evenwichtssituatie wordt bereikt, gelden de volgende betrekkingen:

$$1) \frac{p_{NO_2}^2}{p_{N_2O_4}} = K_1$$

$$2) \frac{p_{NO} \cdot p_{NO_2}}{p_{N_2O_3}} = K_2$$

$$3) \frac{P_{\text{HNO}_2}}{P_{\text{NO}} \cdot P_{\text{NO}_2} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}} = K_3$$

$$4) P = P_{\text{NO}} + P_{\text{NO}_2} + P_{\text{N}_2\text{O}_4} + P_{\text{N}_2\text{O}_3} + P_{\text{HNO}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$5) P_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$6) P_{\text{NO}} = P_{\text{NO}} + P_{\text{N}_2\text{O}_3} + \frac{1}{2} P_{\text{HNO}_2}$$

Met de hierboven vermelde aannamen zijn 6 componenten in de gasfase aanwezig, waarvoor 6 betrekkingen zijn opgesteld. Betrekkingen 1) 2) en 3) zijn de optredende evenwichten. Betrekking 4) is de totaal druk, welke afgelezen wordt, opgebouwd uit de partiëlespanningen der aanwezige componenten. Betrekking 5) is de verzadigde waterdampspanning behorende bij de temperatuur waarbij gewerkt wordt. Betrekking 6) geeft aan hoe de oorspronkelijk aanwezige NO zich na reactie verdeelt over de verschillende componenten. Immers één molecuul N_2O_3 is opgebouwd uit één molecuul NO plus rest volgens de reactievergelijking. Eén molecuul HNO_2 is opgebouwd uit $\frac{1}{2}$ molecuul NO plus een rest om dezelfde reden.

Geval I : Er is zeer lage NO druk, bijv. door desorptie van NO uit het straaltje.

Stel bij 25°C:

$$\frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}} = 0,14 \text{ Atm} \quad (41)$$

$$\frac{P_{\text{NO}} \cdot P_{\text{NO}_2}}{P_{\text{N}_2\text{O}_3}} = 1,9 \text{ Atm} \quad (41, 46)$$

$$\frac{P_{\text{HNO}_2}^2}{P_{\text{NO}} \cdot P_{\text{NO}_2} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}} = 1,65 \text{ Atm}^{-1} \quad (47)$$

$$P = p_{N_2O_4} + p_{NO_2} + p_{N_2O_3} + p_{NO} + p_{HNO_2} + p_{H_2O} = 0,2 \text{ Atm}$$

$$p_{H_2O} = 23,8 \text{ mm Hg} \approx 3 \cdot 10^{-2} \text{ Atm}$$

$$p_{NO} = p_{NO} + p_{N_2O_3} + \frac{1}{2} p_{HNO_2} = 10^{-4} \text{ Atm.}$$

Onder deze omstandigheden is :

$$(p_{NO} + p_{N_2O_3} + p_{HNO_2}) \text{ t.o.v. } (p_{N_2O_4} + p_{NO_2} + p_{H_2O})$$

te verwaarlozen. Dan komt:

$$7,14 p_{NO_2}^2 + p_{NO_2} - 0,1698 = 0$$

$$\text{Hieruit: } p_{NO_2} = 9,9 \cdot 10^{-2} \text{ Atm.}$$

$$p_{N_2O_4} = 7,0 \cdot 10^{-2} \text{ Atm}$$

$$p_{NO} = 6,8 \cdot 10^{-6} \text{ Atm}$$

$$p_{N_2O_3} = 3,5 \cdot 10^{-7} \text{ Atm}$$

$$p_{HNO_2} = 1,86 \cdot 10^{-4} \text{ Atm}$$

Met deze berekening is dus aangetoond, dat bij zeer lage NO drukken, zoals bij desorptie de orde van grootte zal zijn, de p_{HNO_2} aanzienlijk is, namelijk het 20-voudige ruwweg van de p_{NO} .

Geval II: Bij hogere NO-drukken mogen géén verwaarlozingen worden toegepast.

Wanneer de componenten in NO_2 uitgedrukt worden:

$$p_{N_2O_4} = \frac{1}{K_1} \cdot p_{NO_2}^2$$

$$p_{NO_2} = \left(\frac{-\sqrt{K_3 \cdot p_{H_2O} \cdot p_{NO_2}} + K_3 p_{H_2O} \cdot p_{NO_2} + \sqrt{\frac{4(K_2 + p_{NO_2}) \cdot p_{NO}}{K_2}}}{2} \right)^2$$

$$p_{N_2O_3} = \frac{1}{K_2} \cdot p_{NO_2} \cdot p_{NO}$$

$$p_{HNO_2} = \sqrt{K_3 \cdot p_{H_2O} \cdot p_{NO} \cdot p_{NO_2}}$$

Wordt dit uitgewerkt, dan ontstaat tenslotte een vergelijking met $p_{NO_2} = x$ van de gedaante:

$$x^5 + ax^4 + bx^3 + cx^2 + dx + e = 0$$

Om deze vrij ingewikkelde bewerkingen te omzeilen kan het volgende gedaan worden:

Stel de uiteindelijke NO-druk p_{NO} ; bereken vervolgens de samenstelling en reken tenslotte terug naar p_{NO}^0 .

Als de componenten in p_{NO_2} en p_{NO} uitgedrukt worden:

$$p_{N_2O_4} = \frac{1}{K_1} \cdot p_{NO_2}^2$$

$$p_{N_2O_3} = \frac{1}{K_2} \cdot p_{NO} \cdot p_{NO_2}$$

$$p_{HNO_2} = \sqrt{\frac{K_3}{K_2} \cdot p_{NO} \cdot p_{H_2O} \cdot p_{NO_2}}$$

$$P - p_{H_2O} - p_{NO} = \frac{1}{K_1} \cdot p_{NO_2}^2 + \left(1 + \frac{p_{NO}}{K_2}\right) p_{NO_2} + \sqrt{\frac{K_3}{K_2} \cdot p_{NO} \cdot p_{H_2O} \cdot p_{NO_2}}$$

$$\sqrt{p_{NO_2}}$$

of met $\sqrt{p_{\text{NO}_2}} = x$:

$$x^4 + \left(\frac{K_2 + p_{\text{NO}}}{K_1 K_2} \right) \cdot x^2 + \sqrt{\frac{K_3}{K_1^2 K_2} \cdot p_{\text{NO}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot x - K_1 (P - p_{\text{H}_2\text{O}} - p_{\text{NO}}) = 0.$$

Iets eenvoudiger wordt het als de p_{HNO_2} gesteld wordt.
Dan komt er:

$$x^3 + K_1 \cdot x^2 + K_1 \left\{ \frac{p_{\text{HNO}_2}^2}{K_2 K_3 p_{\text{H}_2\text{O}}} - (P - p_{\text{H}_2\text{O}} - p_{\text{HNO}_2}) \right\} x + \frac{K_1}{K_2 K_3} \cdot \frac{p_{\text{HNO}_2}^2}{p_{\text{H}_2\text{O}}} = 0$$

Een wezenlijk eenvoudiger methode voor het berekenen van de evenwichtsconcentraties zou als volgt kunnen plaats vinden:

Stel dat zowel NO als stikstofperoxyde toegevoerd worden. Door meting kan de p_{NO}^0 bepaald worden. Eveneens kan de druk van de stikstofperoxyde berekend worden voor het aan een reactie deelneemt door vloeibaar N_2O_4 toe te voeren in een gecalibreerde buis. In dit geval is géén NO_2 aanwezig.

Noem deze druk P^1 . Dan geldt:

$$P^1 = p_{\text{N}_2\text{O}_4} + p_{\text{NO}_2}$$

$$\frac{p_{\text{NO}_2}^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}} = K$$

Hieruit kan een $p_{\text{N}_2\text{O}_4}^0$ berekend worden, omdat

$$p^{\circ}_{N_2O_4} = p_{N_2O_4} + \frac{1}{2} p_{NO_2}$$

Na reactie om het straaltje zijn 6 componenten aanwezig.
 Voor het bepalen van deze componenten zijn dus 6 vergelijkingen nodig:

$$1) p^{\circ}_{N_2O_4} = p_{N_2O_4} + \frac{1}{2} p_{NO_2} + \frac{1}{2} p_{N_2O_3} + \frac{1}{4} p_{HNO_2}$$

$$2) P = p_{N_2O_4} + p_{NO_2} + p_{N_2O_3} + p_{NO} + p_{HNO_2} + p_{H_2O}$$

$$3) p^{\circ}_{NO} = p_{NO} + p_{N_2O_3} + \frac{1}{2} p_{HNO_2}$$

$$4) \frac{p_{NO_2}^2}{p_{N_2O_4}} = K_1$$

$$5) \frac{p_{N_2O_3}}{p_{NO} p_{NO_2}} = K_2$$

$$6) p_{H_2O}$$

Hieruit:

$$p^{\circ}_{N_2O_4} = p_{N_2O_4} + \frac{1}{2} p_{NO_2} - \frac{1}{2} p^{\circ}_{NO} - \frac{1}{2} p_{NO}$$

$$p_{NO} = -2 p^{\circ}_{N_2O_4} - p^{\circ}_{NO} + \frac{2}{K_1} p_{NO_2}^2 + p_{NO_2}$$

$$p_{N_2O_3} = K_2 \cdot p_{NO} \cdot p_{NO_2}$$

$$p_{HNO_2} = 2 p_{NO}^{\circ} - 2 p_{NO} - 2 p_{N_2O_3}$$

$$p_{HNO_2} + p_{N_2O_3} + p_{NO} = 2 p_{NO}^{\circ} - p_{NO} - p_{N_2O_3}$$

Invullen in 2) geeft:

$$\begin{aligned}
 P = & \frac{1}{K_1} \cdot p_{NO_2}^2 + p_{NO_2} + p_{H_2O} + 2 p_{NO}^{\circ} + 2 p_{N_2O_4}^{\circ} + p_{NO}^{\circ} - \\
 & - \frac{2}{K_1} \cdot p_{NO_2}^2 - p_{NO_2} + 2 K_2 \cdot p_{N_2O_4}^{\circ} \cdot p_{NO_2} + K_2 \cdot p_{NO}^{\circ} \cdot p_{NO_2} - \\
 & - 2 \frac{K_2}{K_1} \cdot p_{NO_2}^3 - K_2 p_{NO_2}^2 .
 \end{aligned}$$

Uitwerken met $p_{NO_2} = x$ geeft:

$$\begin{aligned}
 x^3 + \frac{1 + K_1 K_2}{2 K_2} \cdot x^2 - \frac{K_1}{2} (2 p_{N_2O_4}^{\circ} + p_{NO}^{\circ}) x + \\
 + \frac{K_1}{2 K_2} (P - 3 p_{NO}^{\circ} - 2 p_{N_2O_4}^{\circ} - p_{H_2O}) = 0.
 \end{aligned}$$

Aldus zijn de partiaalspanningen gemakkelijker te bepalen.

VI Dissociatie constante van HNO₂.

Volgens Schmid (48) geldt:

$$K = \frac{[H^+] \cdot [NO_2^-]}{[HNO_2]} = 5,1 \cdot 10^{-4} \quad \text{bij } 25^\circ\text{C.}$$

Schmid heeft speciale voorzorgen genomen om te voorkomen dat HNO₂ gaat disproportionneren.

Latere onderzoekers (49) hebben potentiometrisch de dissociatie bepaald en vinden een hogere waarde:

$$K = 7,0 \cdot 10^{-4} \quad \text{bij } 25^\circ\text{C}$$

Waarschijnlijk is hier geen rekening gehouden met mogelijke HNO₂ ontleding.

Gray (18) geeft als K-waarde:

$$K = 6 \cdot 10^{-4} \quad \text{bij } 25^\circ\text{C.}$$

VII

Grafieken en Tekeningen.

Grafiek I : verband $\overline{\delta''}$ N_2O_4 en $p_{N_2O_4}$

Grafiek II : verband $\frac{b}{a}$ en $p_{N_2O_4}$

Figuur 1 : meetopstelling.

Hierachter : verklaring van de in figuur 1 gebruikte symbolen.

Figuur 2 : toestel voor de reductie volgens Parnas-Wagner.

Figuur 3 : opstelling voor de NO experimenten.

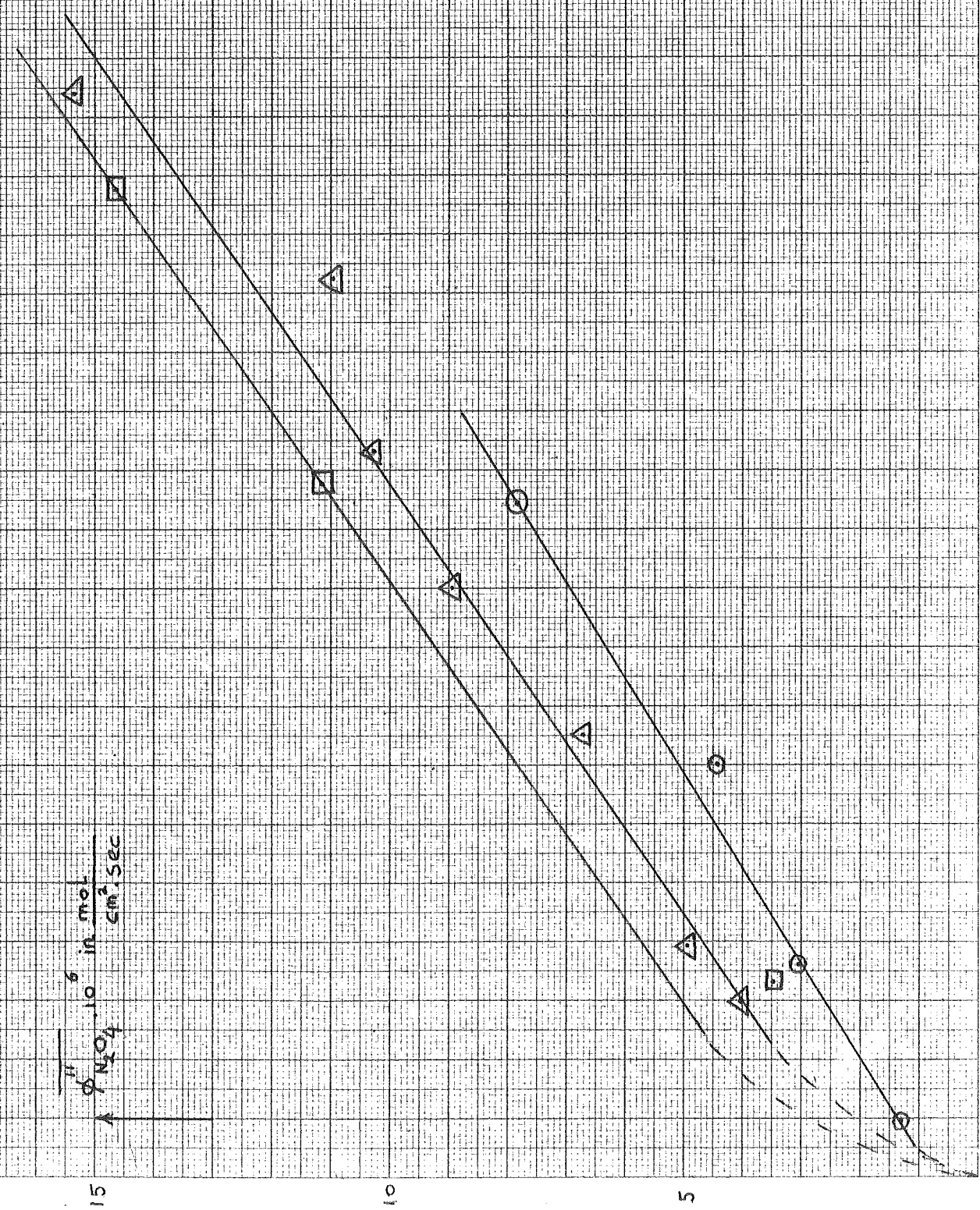
$\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt}$ in $\frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \cdot \text{sec}}$

Grafiek I

De absorptiesnelheid

van N_2O_4 als functie van $P_{\text{N}_2\text{O}_4}$ bij 25°C

- 0,1 N laag
- △ 0,3 N laag
- 0,5 N laag

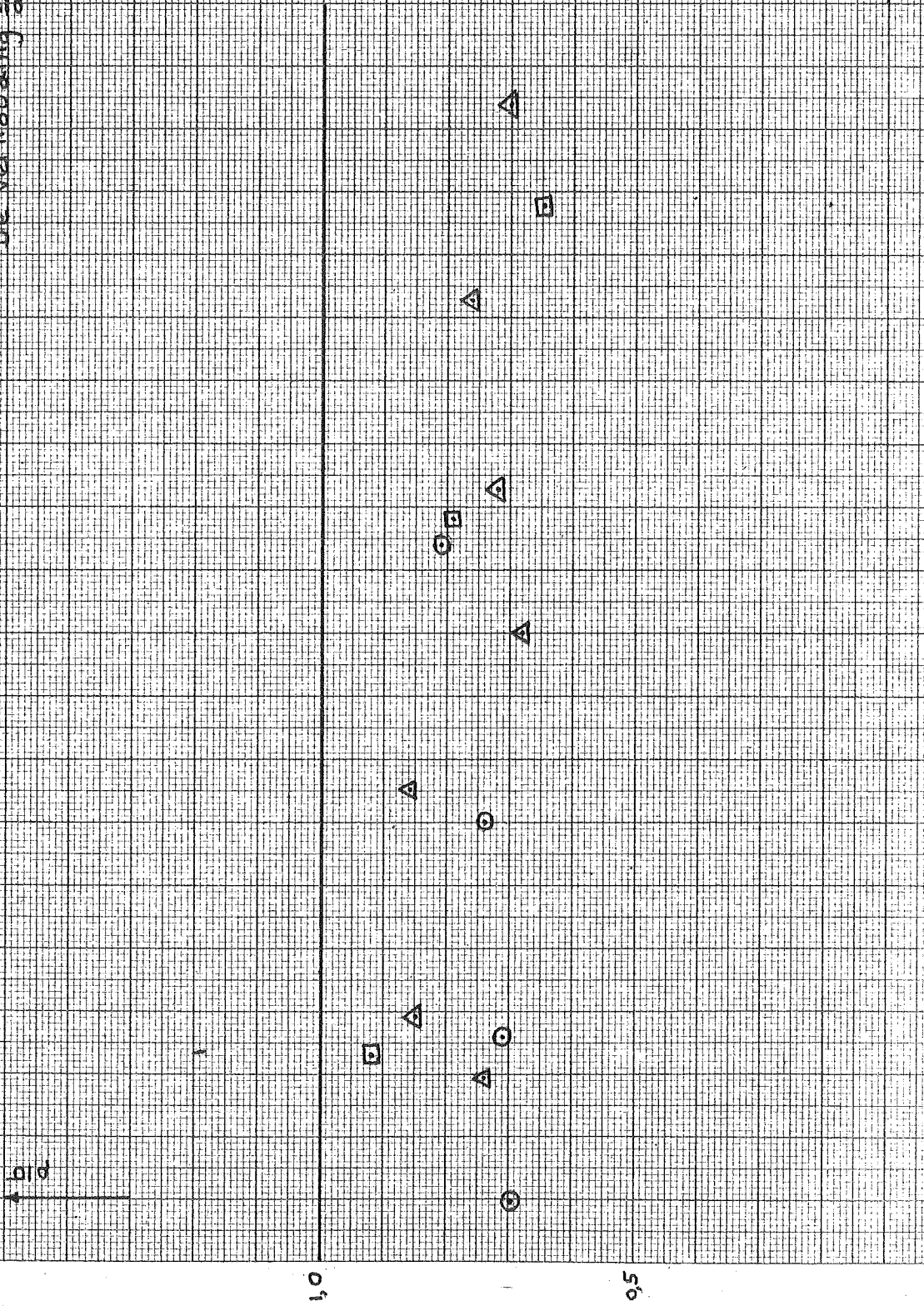


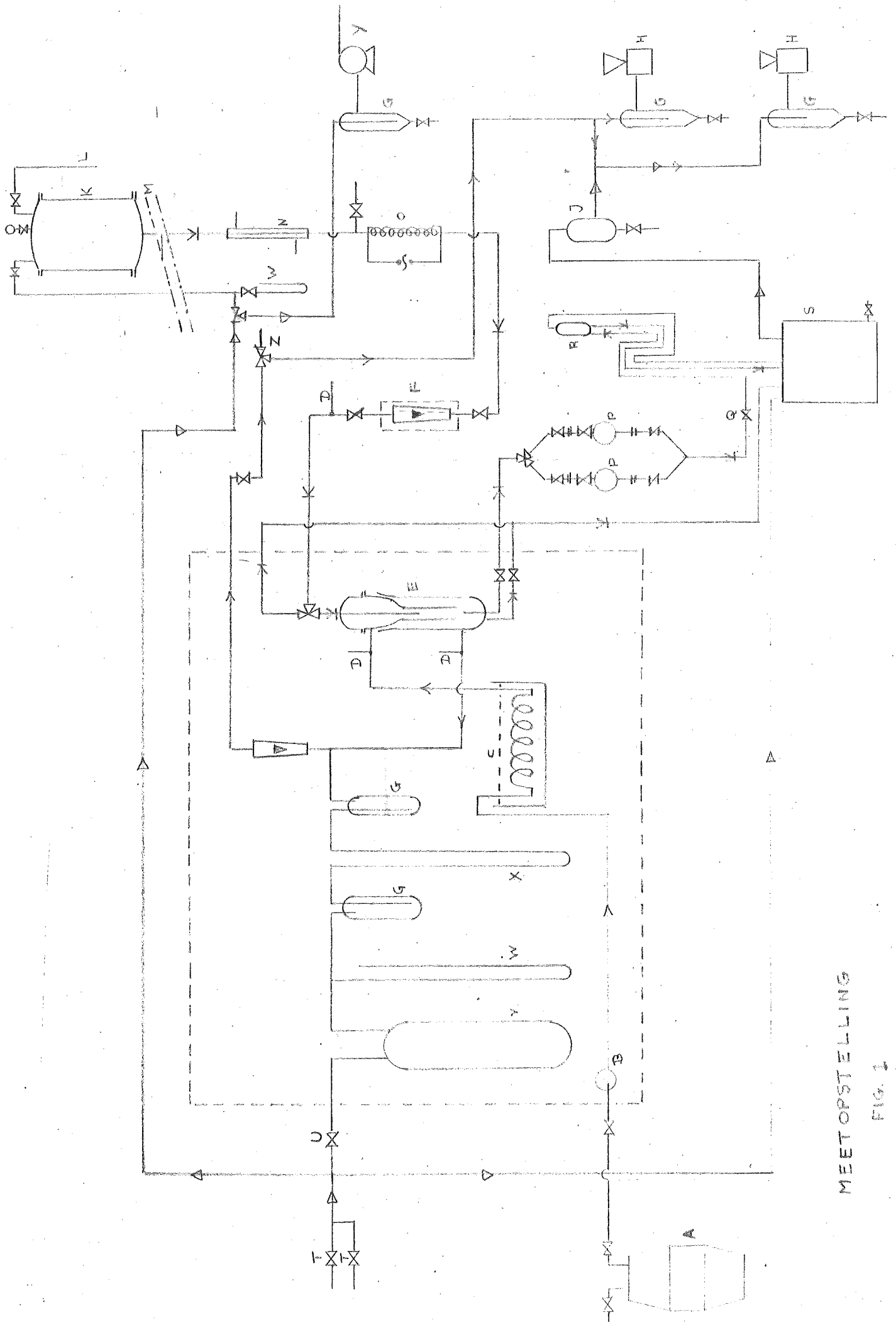
$\rightarrow P_{\text{N}_2\text{O}_4} \cdot 10^2$ in Atm

Grafiek II

De verhouding $\frac{b}{a}$ als functie van $P_{N_2O_4}$




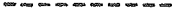
- 0,1 N laag
- △ 0,3 N laag
- 0,5 N laag



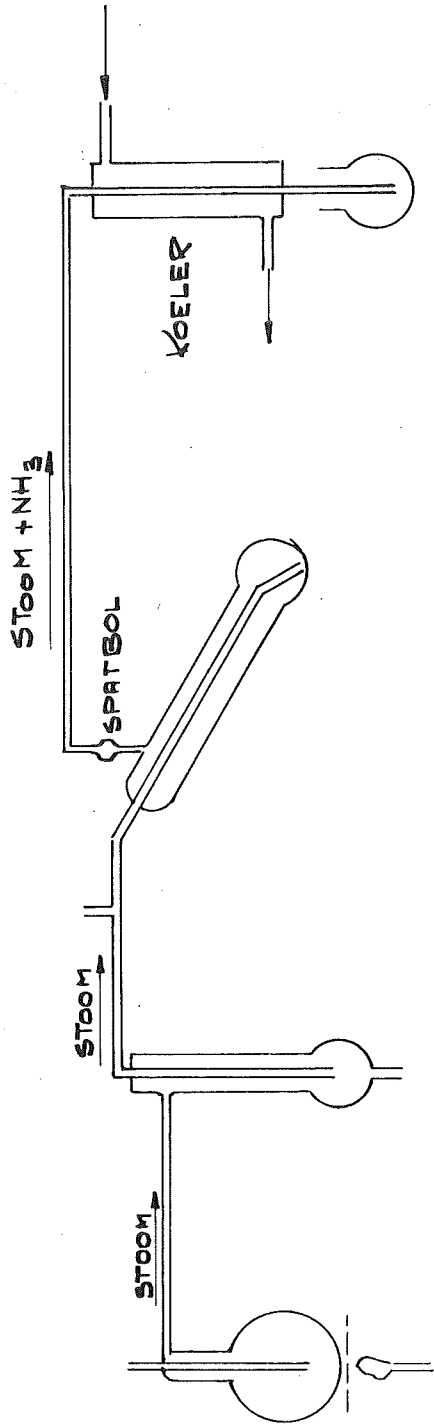


MEETOPSTELLING
FIG. 1

Verklaring der letters en tekens van figuur 1.

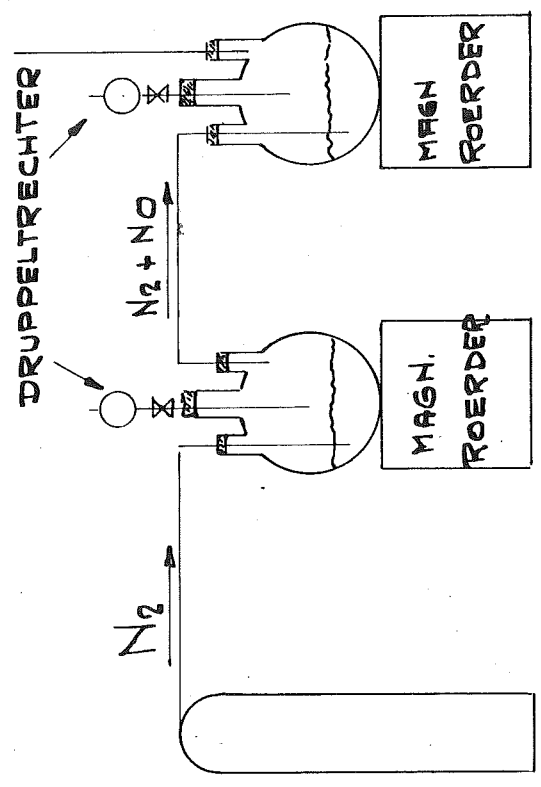
	stikstofperoxyde-stroom.
	luchtstroom.
	vloeistofstroom.
	thermostatisch.

A	stikstofperoxyde-voorraadvat.
B	met glaswol gevulde vuilvanger.
C	thermostaat-bak.
D	thermometer.
E	absorptievaatje.
F	rotameter.
G	vloeistofvanger.
H	waterstraalpomp.
J	stikstofperoxyde-indicator, vloeistofvanger.
K	loog-voorraadvat.
L	vulleiding.
M	hoogteverschil 5 m.
N	koeler.
O	electricch verhitte voorverwarmer.
P	monstervaatje.
Q	regelkraan voor instelling straaltje.
R	overloop-vaatje.
S	vloeistof-opvangvat.
T	kraan voor het regelen van de inlekkende lucht.
U	afsluiter van constante drukruimte.
V	constante-drukvat.
W	kwikmanometer.
X	differentiaalmanometer, gevuld met dibutylphthalaat.
Y	oliepomp.
Z	driewegkraan voor toelaten van lucht bij het onder normale druk brengen van de apparatuur.



FIGUUR 2

OPSTELLING VOOR DE
STOOMDESTILLATIE BY DE
REDUCTIE VAN NITRAAT EN
NITRIET VOLGENS
PARNAS - WAGNER



FIGUUR 3

OPSTELLING VOOR DE
BEREIDING VAN EN
EXPERIMENTEN MET NO.

Lijst van gebruikte symbolen.

	Dimensie
$[A]$ = concentratie van A	$\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}$
$[A]^*$ = verzadigingsconcentratie van A in absorptievloeistof	$\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}$
A = oppervlak van het straaltje	cm^2
a = concentratie van HNO_3	$\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}$
b = concentratie van HNO_2	$\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}$
D = diffusiecoëfficiënt	$\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}}$
d = diameter van het straaltje	cm
H = oplosbaarheidsconstante van N_2O_4	$\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \cdot \text{Atm}}$
k = reactiesnelheidsconstante	sec ⁻¹
K_p = evenwichtsconstante van $\text{N}_2\text{O}_4 - \text{NO}_2$	atm ⁻¹
l = lengte van het straaltje	cm
P_{tot} = totaal druk	atm
p_A = partiaaldruk van A	atm
$p_{\text{N}_2\text{O}_4}^*$ = partiaaldruk van N_2O_4 aan het grensvlak	atm
T = temperatuur	°C of °K
t = tijd	sec
v = stroomsnelheid van het straaltje	$\frac{\text{cm}}{\text{sec}}$
W = absorptievloeistof debiet	$\frac{\text{cm}^3}{\text{sec}}$
x = schijnbare N_2O_4 concentratie	$\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}$

τ = contacttijd

sec

$\overline{\phi}_{N_2O_4}''$ = gemiddelde absorptiesnelheid van N_2O_4

$\frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \cdot \text{sec}}$

ϕ_m = absorptiesnelheid

$\frac{\text{gram}}{\text{sec}}$

index L doelt op de vloeistoffase

index G doelt op de gasfase.

Literatuur

1. W.A. Dekker, Dissertatie Delft, 1958.
2. E. Snoeck, Afstudeerverslag Delft, 1958.
3. M.P.P. Blind, Afstudeerverslag Delft, 1959.
4. F.S. Chambers, T.K. Sherwood, Ind. Eng. Chem. 29 1415 (1937).
5. K.G. Denbigh and A.J. Prince, J. Chem. Soc. 790 (1947).
6. P.G. Caudle and K.G. Denbigh, Dissertatie Cambridge (1953).
7. M.S. Peters and J.L. Holman, Ind. Eng. Chem. 47 2536 (1955).
8. M. Wendel en R.L. Pigford, A. I. Ch.E. Journal 4 249 (1958).
9. M.S. Peters, C.P. Ross en E. Klein, A. I. Ch.E. Journal 1 105 (1955).
10. M.S. Peters en E.J. Koval, Ind. Eng. Chem. 51 577 (1959).
11. W.A. Dekker, E. Snoeck en H. Kramers, Chem. Eng. Sci. 11 61 (1959).
12. R.A.T.O. Nysing, Dissertatie Delft (1957).
13. R.A.T.O. Nysing, R.H. Hendriksz en H. Kramers, Chem. Eng. Sci. 10 88 (1958)
14. P. Raimondi en H.L. Toor, A. I. Ch.E. Journal, 5 86 (1959).
15. J. Mason, J. Chem. Soc. 128 (1959).
16. C.C. Addison en R. Thompson, J. Chem. Soc. S 211, S 218 (1949).
17. F. Seel, Angew. Chem. 69 99 (1957).
18. P. Gray, The chemistry of dinitrogen tetroxide.
The Royal Institute of Chemistry.
Lectures, Monographs, Reports, 1958 no. 4.
19. C.K. Ingold, D.J. Millen, H.G. Poole, J. Chem. Soc. 2576 (1950).

20. P. Gray, A.D. Yoffe, Chem. Rev. 55 1069 (1955).
21. J.J. Carberry, Chem. Eng. Sci. 9 189 (1959).
22. F. Seel, Angew. Chem. 68 272 (1956).
23. H. Schmid, Handbuch der Katalyse Bd II blz. 11 e.v. (Wien, 1940).
24. H. Schmid, Mh. Chem. 85 424 (1954).
25. T.A. Turney en G.A. Wright, Chem. Rev. 59 497 (1959).
26. F. Seel, J. Nógrádi, H. Breit, Z. anorg. allg. Chem. 269 102 (1952).
27. H. Schmid, Mh. Chem. 83 346 (1952).
28. J.H. Smith, J. Am. Chem. Soc. 69 1741 (1947).
29. M. Anbar, H. Taube, J. Am. Chem. Soc. 77 2993 (1955).
30. G. Zóltán, Szabó, Lajos C. Bartha. J. Chem. Soc. 1784 (1956).
31. S.P.S. Andrew en D. Hanson. Voordracht, Second European Symposium on Chemical Reaction Engineering, Amsterdam, April 1960.
32. E. Bartholomé en H. Gerstacker, Die Penetrationstheorie und ihre Anwendung auf kinetische Untersuchungen der physikalischen und chemischen Gasabsorption in Flüssigkeiten.
33. H. Kramers, M.P.P. Blind en E. Snoeck, Voordracht, Second European Symposium on Chemical Reaction Engineering, Amsterdam, april 1960.
34. P.V. Danckwerts, Trans. Faraday Soc. 46 300 (1950).
35. Parnas en Wagner, Z. Anal. Ch., 114 272 (1938).
36. Normaalblad V 3104 blz. 76 (juni 1953).
37. R.R. Wenner, Thermochemical calculations, McGraw Hill, New York (1941).
38. K. Schreber, Zeitschr. für phys. Chem. 24 651 (1897).

39. T. Wourtzal, Comptes Rend. 170 229 (1920).
40. M. Bodenstein, Zeitschr. für phys. chem. 100 68 (1922).
41. F.H. Verhoek en F. Daniels, J. Am. Chem. Soc. 53 1250 (1931).
42. A.F. Holleman, Leerboek der Anorganische Chemie, 16^e druk 1953,
blz. 318.
43. P.V. Danckwerts, Appl. Sci. Res. 3A 385 (1953).
44. C.R. Hodgman, Handbook of Chemistry and physics (1958).
45. Int. Critical Tables VII 241 (1930).
V 178, 179 (1930).
46. I.R. Beattie, S.W. Bell, J. Chem. Soc. 1681 (1957).
47. L.G. Wayne, D.M. Yost, J. Chem. Phys. 19 41 (1951).
48. H. Schmid, R. Marchgräber, F. Dunkl, Zeitschr. Elektrochem. 43
337 (1937).
49. H.T.S. Britton, H. Greenslade Britton, J. Chem. Soc. 3892 (1952).