



Doctoral Thesis

Ueber die Umsetzung von Calciumoxyd mit nitrosen Gasen

Author(s):

Abdellatif, Mohamed Ismail

Publication Date:

1960

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000270621> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Über die Umsetzung von Calciumoxyd mit nitrosen Gasen

VON DER

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN
HOCHSCHULE IN ZÜRICH

ZUR ERLANGUNG

DER WÜRDE EINES DOKTORS DER
TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

GENEHMIGTE

PROMOTIONSARBEIT

VORGELEGT VON

Mohamed Ismail Abd-Ellatif

B. Sc. Kairo

Staatsangehöriger der Vereinigten Arabischen Republik

Referent: Herr Prof. Dr. A. Guyer

Korreferent: Herr P.-D. Dr. N. Ibl

Zürich 1960

Offsetdruck: Schmidberger & Müller

ZUSAMMENFASSUNG

Die Synthese von Calciumnitrat aus Calciumoxyd und nitrosen Gasen wurde im Temperaturbereich von 360 bis 470^oC für verschiedene Gaszusammensetzungen theoretisch und experimentell untersucht.

1. Auf Grund einer Reihe von Versuchen und theoretischen Betrachtungen wurde der Reaktionsmechanismus besprochen. Es zeigte sich, dass die Bildung des als Nebenprodukt anfallenden Calciumnitrits auf die Anwesenheit von Stickoxyd zurückzuführen ist.
2. Es wurden Berechnungen über den thermischen Zerfall von Stickstoffdixyid zu Stickoxyd und Sauerstoff in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit für verschiedene Sauerstoffkonzentrationen und Totaldrucke ausgeführt.
3. Für die erwähnten Temperaturen und Konzentrationsbereiche wurden kinetische Untersuchungen angestellt, die zu folgendem Ergebnis führten:
 - a) Die Calciumnitratbildung verläuft bezüglich der Stickstoffdixyidkonzentration nach einem Gesetz erster Ordnung.
 - b) Die Konstante des Geschwindigkeitsgesetzes folgt der Regel von Arrhenius. Die daraus berechnete Aktivierungsenergie für die Nitratbildung beträgt 13,0 kcal/Mol.
 - c) Die nach Literaturangaben berechneten Zersetzungsdrucke von Calciumnitrat stimmen mit den experimentellen Befunden überein. Die optimale Reaktionstemperatur beträgt 440^oC.
4. Es wurde festgestellt und durch Berechnungen bewiesen, dass bei Anwendung von Stickstoffdixyid-Luftgemischen höherer Konzentration, bedingt durch die bei der Reaktion frei werdenden Wärmemengen und ungenügende Wärmeabfuhr, das an der Oberfläche sich bildende Calciumnitrat zu schmelzen beginnt. Daraus ergibt sich die Forderung, dass bei der technischen Durchführung des Prozesses vorteilhaft mit verdünnten Gasen gearbeitet wird.
5. Der zeitliche Ablauf der Reaktion wurde an Pulver, Körnern verschiedener Grösse und an Tabletten verfolgt. Versuche über die gebildete Nitratschichtdicke zeigten, dass die Umsetzung von der Oberfläche aus fortschreitend in Schichten erfolgt. Die Reaktionsgeschwindigkeit wurde daher nicht auf die Gewichts- sondern auf die

Flächeneinheit bezogen. Mit bei verschiedenen Temperaturen gebranntem Kalk konnte die Verknüpfung zwischen innerer Oberfläche, Brenntemperatur, Umsetzungsgeschwindigkeit und Umsetzungsgrad klargelegt werden. Weichgebrannter Kalk mit grosser innerer Oberfläche zeigte, bedingt durch Diffusionsvorgänge, eine auf die Oberflächeneinheit bezogene geringere Umsetzungsgeschwindigkeit, aber einen höheren Umsetzungsgrad als totgebrannter Kalk, der infolge Sinterung eine relativ kleine innere Oberfläche aufweist.

6. Versuche über den Einfluss von Fremdstoffzusätzen auf die Zusammensetzung der Endprodukte ergaben:
 - a) Die Anwesenheit grösserer Mengen Wasserdampf in den Reaktionsgasen bringt keinen Vorteil, da die Nitratkörner zu sintern beginnen und noch nicht umgesetztes Calciumoxyd abdecken, womit die Reaktion schon bei niedrigen Umsätzen zum Stillstand kommt.
 - b) Beimischungen wie Oxyde des Eisens, Aluminiums und Siliciums erniedrigen die Nitratbeute und bewirken eine Erhöhung des Nitritgehaltes. Diese Behauptung wird dadurch gestützt, dass es gelingt, durch Zugabe schwefelhaltiger Verbindungen die Nitritbildung weitgehend zu unterdrücken.
 - c) Alkalisalze, vor allem Alkalihydroxyde erhöhen die Reaktionsfähigkeit und steigern den Umsetzungsgrad.