

SUMMARY

^{17}O -NMR spectra of benzofurazan oxide at room temperature show two resonance lines. This adds evidence to support the N-oxide structure to be correct. The ^{17}O spectra are dependent on temperature, due to an equilibration. The average lifetime of the tautomers is of the order of 10^{-4} s at $+45^\circ\text{C}$. The activation energy of the equilibrium is found to be $17,2 \pm 1,5$ kcal/mole and the frequency factor is $3 \cdot 10^{14}$ to $3 \cdot 10^{16}$ s^{-1} .

Physikalisches Institut der Universität Basel
Bryn Mawr College, Bryn Mawr, Pennsylvania

61. Über die Umsetzung von Calciumoxid mit nitrosen Gasen

von G. Gut, M. J. Abd-Ellatif und A. Guyer

(11. I. 62)

Die direkte Umsetzung von Calciumoxid mit nitrosen Gasen zu Kalksalpeter nach der Gleichung $\text{CaO} + 3\text{NO}_2 = \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO}$ war schon im Jahre 1907 in Vorschlag gebracht worden¹⁾. Die Anwesenheit von Sauerstoff ist für die Calciumnitrat-Bildung nicht direkt erforderlich, sondern beeinflusst nur das sich in der Gasphase zwischen Stickstoffdioxid und seinen Dissoziationsprodukten, Stickstoffmonoxid und Sauerstoff, einstellende Gleichgewicht. Obwohl in den späteren Jahren dieser Prozess von einer Reihe von Forschern²⁾ noch weiter ausgebaut und durch Patentschriften geschützt wurde, sind nur spärliche Unterlagen aus praktischen Versuchen bekannt geworden. Es wurde daher versucht, in einer systematischen Untersuchung einige grundlegende Erscheinungen des grossen Fragenkomplexes experimentell abzuklären³⁾. Besonderes Gewicht wurde dabei auf die Behandlung des Reaktionsablaufes und dessen Zusammenhang mit der physikalischen Beschaffenheit des Calciumoxides gelegt.

A. Ausgangsmaterialien. – Als Ausgangsmaterial für die Untersuchungen diene einerseits chemisch reines Calciumoxid, andererseits solches, das durch Brennen von Jura-Kalkstein nachstehender Zusammensetzung gewonnen worden war: 55,3% CaO; 0,2% Fe_2O_3 ; 0,3% Al_2O_3 ; 0,2% SiO_2 ; 0,3% MgO; 43,7% CO_2 . Der Kalkstein wurde in einer Schlagmühle zerkleinert, auf die gewünschte Korngrösse ausgesiebt und bei verschiedenen Temperaturen gebrannt. Das reine Calciumoxid kam sowohl als Pulver wie auch in Tablettenform zur Anwendung. Der Zustand und die Eigenschaften des bei der thermischen Zersetzung von Calciumcarbonat erhaltenen Calciumoxides wurden durch die innere spezifische Oberfläche⁴⁾, die Porengrössenverteilung⁵⁾, das Porenvolumen und die Porenradien charakterisiert.

¹⁾ T. SCHLOESING, F. P. 373718 (1907).

²⁾ J. BRIGHTMORE, Brit. P. 283232 (1926); L'AZOTE FRANCAIS, F. P. 712603 (1931), 715348 (1931), 727698 (1932); KALI FORSCHUNGSANSTALT, D.R.P. 548812 (1932), 662446 (1938), 676510 (1939); J. SKAPPEL, Norw. P. 39191 (1922); D. KELLY, Brit. P. 496937 (1937); LONZA, Schw. P. 134082 (1928); C. ZANLEONI, It. P. 291496 (1930); SOCIÉTÉ HYDROELECTRIQUE ARGEBELETTE, F. P. 846316 (1938).

³⁾ M. J. ABD-ELLATIF, Dissertation ETH, Zürich 1960.

⁴⁾ F. BRUNAUER, P. H. EMMET & E. TELLER, J. Amer. chem. Soc. 59, 1553 (1937); A. GUYER jr., B. BÖHLEN, P. HOCH & A. GUYER, Helv. 42, 2672 (1959).

⁵⁾ A. GUYER jr., B. BÖHLEN & A. GUYER, Helv. 42, 2103 (1959).

Ein Vergleich der verschiedenen Proben zeigt, dass die Brenntemperatur des Kalkes die Porosität des anfallenden Calciumoxides stark beeinflusst. Bei Temperaturen von 700–900° werden stark poröse Calciumoxide mit grosser innerer Oberfläche erzeugt, während oberhalb 900° sich die Oberfläche und somit auch die Porosität infolge Sinterung des gebildeten Calciumoxides verringert.

Tabelle 1. Einfluss der Brenntemperatur auf die Mikrostruktur des Calciumoxides
Ausgangsmaterial: Calciumcarbonat von 0,038 cm³/g Porenvolumen

Brenntemperatur °C	Oberfläche (BET) m ² /g	Porenvolumen cm ³ /g	mittlerer Porenradius Å
700	3,91	0,346	650
800	3,12	0,320	600
900	2,30	0,255	900
1000	2,00	0,074	830

B. Apparatives. – Die kinetischen Messungen der Umsetzung von Stickstoffdioxid mit gebranntem Kalk wurden in zwei verschiedenen Apparaturen durchgeführt. Bei der ersten wurde die Gewichtszunahme des Reaktionsgutes periodisch gemessen, während letztere mit einem kontinuierlichen Wägesystem ausgestattet war.

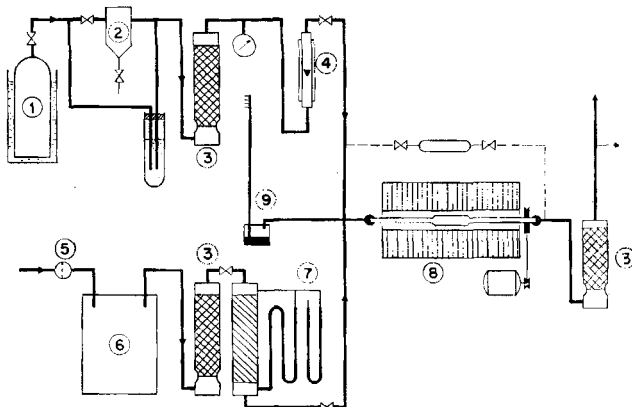


Fig. 1. Mischrohrapparatur für die Umsetzung von Calciumoxid mit nitrosen Gasen

Apparatur 1 (Fig. 1) bestand im wesentlichen aus den Mess- und Dosier-Einrichtungen für Stickstoffdioxid und Luft sowie dem Reaktionsgefäss. Das Stickstoffdioxid gelangte aus der Stahlflasche (1) durch den Abscheider (2) in mit Phosphorpentoxid gefüllte Türme (3), und anschliessend durch ein beheiztes Rotameter (4) nach dem Vermischen mit Luft in den Reaktionsraum. Der durch eine Kolbenpumpe geförderte Luftstrom wurde durch ein Ausgleichsventil (5) und ein Puffergefäss (6) konstant gehalten, mit Phosphorpentoxid (3) getrocknet, und erreichte über einen Kugelbettströmungsmesser (7) den Reaktionsraum. Das Reaktionsrohr befand sich horizontal in der Mitte eines Widerstandsofens (8), wurde an den beiden Enden von zwei Kugelschliffverbindungen gehalten und konnte mittels eines mechanischen Antriebes in Umdrehung versetzt werden. Das Reaktionsrohr war zudem mit einem Wägesystem ausgerüstet, mit welchem die Gewichtszunahme des Reaktionsgutes gemessen werden konnte. Der Druck im Reaktionsraum wurde durch ein Manometer (9) kontrolliert.

Apparatur 2 (Fig. 2) arbeitete mit einem geschlossenen Gaskreislauf. Sie bestand zur Hauptsache aus zwei Vorratsgefässen (1, 2) und dem Reaktionsofen (3). Eine eingebaute Federwaage (4) erlaubte die kontinuierliche Gewichtsbestimmung der reagierenden Feststoffe. Eine Membran-Kreislaufpumpe (5) diente zur Gaszirkulation.

C. Untersuchungen, Messresultate und Auswertung. – Die vorliegenden Versuche hatten zum Zweck, die Einflüsse der Stickstoffdioxid-Konzentration, der Reaktionstemperatur, des Nitratgehaltes der Reaktionsprodukte sowie der Korngröße und Beschaffenheit des Calciumoxides auf die Reaktionsgeschwindigkeit abzuklären. Es wurde dabei die Nitratbildung durch Bestimmung der Gewichtszunahme des reagierenden Calciumoxides laufend verfolgt.

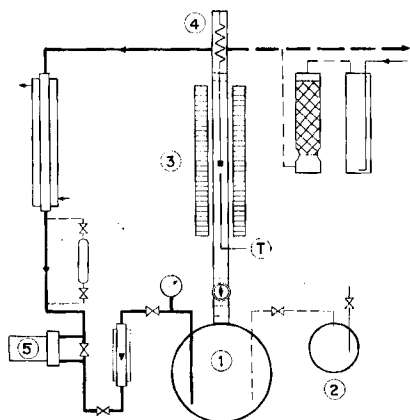


Fig. 2. Kreislaufapparatur für die Umsetzung von Calciumoxid mit nitrosen Gasen

Die Umsetzungsgeschwindigkeit v' sei im folgenden als Mole gebildetes Calciumnitrat pro Mol vorhandenes Calciumoxid pro Zeiteinheit (Mol-%/Min.) definiert. Zur Auswertung der Ergebnisse wurde auch die Umsetzungsgeschwindigkeit v , ausgedrückt in Molen Calciumnitrat pro Flächen- und Zeiteinheit (Mol/Sek.cm²), benutzt.

1. Stickstoffdioxid-Konzentration. Der Einfluss der Stickstoffdioxid-Konzentration auf die Umsetzungsgeschwindigkeit des Calciumoxides wurde an Calciumoxid-Pulver und an Tabletten mit Gaskonzentrationen von 2–31% Stickstoffdioxid in Luft bei 370 und 420° untersucht.

Bei der Wahl der Gasgeschwindigkeit musste das sich zwischen Stickstoffdioxid, Stickoxid und Sauerstoff einstellende Gleichgewicht berücksichtigt werden. Wie durch Berechnungen gezeigt werden kann und durch experimentelle Befunde auch bestätigt werden konnte, wird dieses Gleichgewicht bei Kontaktzeiten von 1–3 Sekunden und Temperaturen höher als 370° bei weitem nicht erreicht, wodurch die Differenz der Gaskonzentrationen zwischen Ein- und Austrittsstelle des Reaktionsrohres minimal gehalten werden kann.

Aus Fig. 3 und 4 ergibt sich der Zusammenhang zwischen der Stickstoffdioxid-Konzentration und der Reaktionsgeschwindigkeit v für verschiedene Umsetzungsgrade. Es zeigt sich, dass im Konzentrationsbereich von $5 \cdot 10^{-4}$ bis $22 \cdot 10^{-4}$ Mol NO₂/cm³ Proportionalität zwischen den Logarithmen der Anfangsgeschwindigkeit und der Gaskonzentration besteht. Diese Abhängigkeit kann folgendermassen formuliert werden:

$$\log v = n \cdot \log C + \log k' \quad (1)$$

n = Proportionalitätsfaktor

C = Stickstoffdioxid-Konzentration (Mol/cm³)

k' = Konstante

Die Steigung der Geraden (Faktor n) ergibt für Versuche mit Calciumoxid-Tabletten den Wert 1,15; mit Calciumoxid-Pulver 1,18 bei 370° und 0.99 bei 420°. Die Größenordnung des Proportionalitätsfaktors ($n \approx 1$) lässt den Schluss zu, dass die Startreaktion bezüglich der Stickstoffdioxid-Konzentration erster Ordnung ist. Mit steigendem Umsetzungsgrad ändert sich die Umsetzungsgeschwindigkeit bei

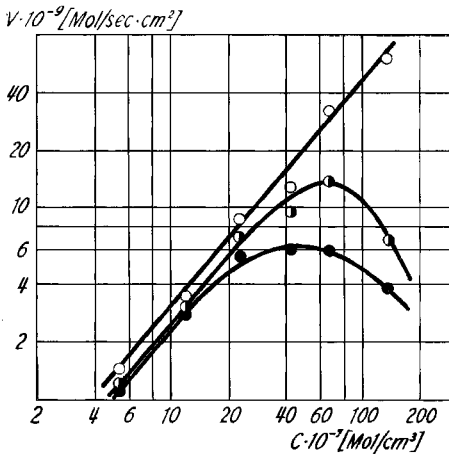


Fig. 3. Umsetzungsgeschwindigkeit v von Calciumoxid-Tabletten in Abhängigkeit von der Gaskonzentration

○ 1% ◐ 6% ● 8% Umsatz

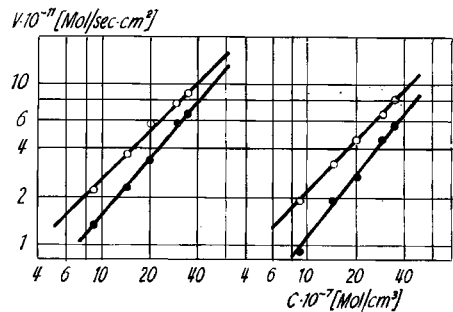


Fig. 4. Umsetzungsgeschwindigkeit v von Calciumoxid-Pulver bei Umsätzen von 2,5 und 20% in Abhängigkeit von der Gaskonzentration

○ 420° ● 370°C

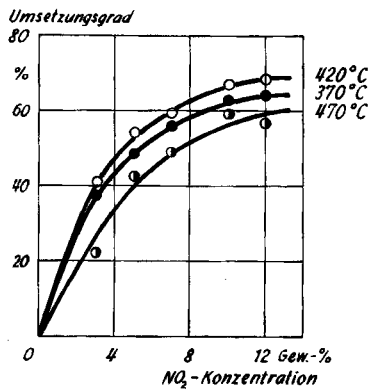


Fig. 5. Umsetzungsgrad des Calciumoxides in Abhängigkeit von der Gaskonzentration und der Temperatur

höheren Stickstoffdioxid-Konzentrationen in anderer Weise als bei niedrigeren. Diese Erscheinung zeigt, dass die Verdichtung der Oberfläche durch das gebildete Calciumnitrat nicht der alleinige Grund hierfür sein kann. Auch eine Veränderung der Reaktionsordnung würde ein anderes Bild für die betrachtete Abhängigkeit ergeben. Die starke Abnahme der Umsetzungsgeschwindigkeit bei höheren Gaskonzentrationen

muss auf die Hemmung der Reaktion durch Erschwerung der Diffusion in den Poren zurückgeführt werden.

Fig. 5 zeigt den maximal möglichen Umsetzungsgrad von Calciumoxid in Funktion der Stickstoffdioxid-Konzentration bei verschiedenen Temperaturen. Es kann festgestellt werden, dass eine Erhöhung der Stickstoffdioxid-Konzentration auf 14 Gew. % zu keiner bemerkenswerten Steigerung des Umsetzungsgrades führt, dagegen zeichnet sich ein deutliches Temperaturoptimum ab, das zwischen 370 und 470° liegen muss.

2. *Reaktionstemperatur und Dissoziationsdruck des Calciumnitrates.* Die Messungen der Temperaturabhängigkeit der Umsetzungsgeschwindigkeit erstreckten sich auf den Temperaturbereich von 360–470° und wurden an Calciumoxid-Tabletten ausgeführt. Die Umsetzungsgeschwindigkeit wurde dabei als Mittelwert für die ersten 10 Minuten Reaktionsdauer definiert. Die Versuchsergebnisse sind in Fig. 6 graphisch dargestellt; daraus geht hervor, dass die Rückreaktion bei Temperaturen über 450° schon zu Beginn der Reaktion einen erheblichen Einfluss auf die Umsetzungsgeschwindigkeit ausübt. Die graphische Interpolation lässt erkennen, dass die Zersetzungsgeschwindigkeit bei 470° ca. 70% der ursprünglichen Umsetzungsgeschwindigkeit ausmacht. Dies steht im Einklang mit den gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten von Calciumoxid-Pulver bei 470° (vergl. Fig. 9). Weiter ergibt sich, dass die optimale Reaktionstemperatur bei ca. 440° liegt, was die Feststellung verschiedener Autoren⁶⁾, dass sich Calciumnitrat erst bei 450° deutlich zu zersetzen beginnt, bestätigt.

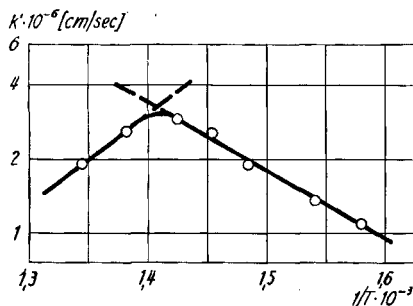


Fig. 6. Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k' in Abhängigkeit vom reziproken Wert der absoluten Temperatur

Das Absinken der Umsetzungsgeschwindigkeit bei Temperaturen oberhalb 450° kann auf die Einstellung des Gleichgewichtes zurückgeführt werden. So wurde z. B. bei 470° mit einem 1,95-proz. Stickstoffdioxid/Luft-Gemisch kein konstanter Umsetzungsgrad erhalten, da der Zersetzungsdruck des Nitrates ungefähr diesem Stickstoffdioxid-Partialdruck entspricht. Wird der Zersetzungsdruck nach Gleichung (2) unter Berücksichtigung des im Stickstoffdioxid/Luft-Gemisch vorhandenen Sauerstoffes berechnet, so ergibt sich ein Stickstoffdioxid-Partialdruck von 0,016 at, entsprechend einem Stickstoffdioxid-Gehalt des Luftgemisches von 1,6%.

⁶⁾ W. Svz, Dissertation ETH, Zürich 1936; O. Schott, Beiträge zur Kenntnis von anorganischen Schmelzverbindungen, S. 78 (1880).

Dies steht im Einklang mit den praktischen Befunden. Die aus der Temperaturabhängigkeitsgleichung berechnete Aktivierungsenergie ergibt sich zu 13 kcal/Mol; es sei dazu aber einschränkend erwähnt, dass der erhaltene Wert stark vom Gitterzustand des verwendeten Calciumoxides abhängig ist⁷⁾.

$$1/K_p = (p - p')^{1/2} \cdot (4p)^2 \tag{2}$$

K_p = Gleichgewichtskonstante für die Dissoziation (at)

p' = Dissoziationsdruck des Sauerstoffes (at)

p = Anfangs-Partialdruck des Sauerstoffes (at)

3. *Nitratgehalt des Reaktionsproduktes.* Wie schon angedeutet, setzt das gebildete Calciumnitrat dem weiteren Fortschreiten der Reaktion einen Widerstand entgegen. WICKER⁸⁾ hat den Umsatz zwischen gasförmigen und festen Stoffen berechnet und eine allgemein gültige Gleichung angegeben. Analog dem OHM'schen Gesetz ist die Reaktionsgeschwindigkeit gleich dem Quotienten aus einer treibenden Konzentrationsdifferenz Δc und einem Widerstand W :

$$v = \Delta c / W. \tag{3}$$

Unter Verwendung des ersten FICK'schen Gesetzes für den Stofftransport für Reaktionen erster Ordnung und unter Berücksichtigung der beiden Richtungen des Reaktionsverlaufes ergibt sich:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{c_I - k_2/k_1 \cdot c_{II}}{1/F_0 k_1 + 1/D \int d\delta/F} \tag{4}$$

k = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante

c = Gaskonzentrationen

F_0 = Querschnitt der Reaktionszone

δ = Schichtdicke des festen Reaktionsproduktes

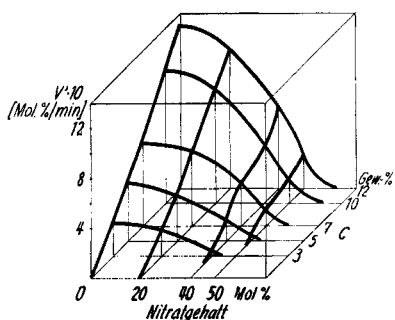


Fig. 7. bei 370° C

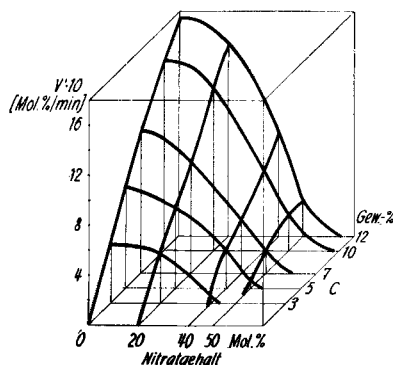


Fig. 8. bei 420° C

$1/F_0 k_1$ entspricht dem Reaktionswiderstand, $1/D \int d\delta/F$ dem Diffusionswiderstand. Beide Ausdrücke zusammen geben den Gesamtwiderstand W entsprechend der Geschwindigkeitsgleichung (3).

⁷⁾ G. F. HÜTTIG, Handbuch der Katalyse 6, 518 (1943).

⁸⁾ E. WICKER, Verfahrenstechnik 88, 85 (1939).

Da nach Gleichung (4) die Geschwindigkeit der Umsetzung gasförmig - fest umgekehrt proportional zum Reaktions- und Diffusionswiderstand ist, darf erwartet werden, dass der durch Bildung einer neuen, festen Phase wachsende Diffusionsweg den Diffusionswiderstand vergrößert und somit die Umsetzungsgeschwindigkeit herabsetzt.

In einer Reihe von Versuchen wurde die Umsetzung bei verschiedenen Temperaturen und Gaskonzentrationen bis zum Gleichgewicht durchgeführt. In Fig. 7, 8 und 9 sind die Versuchsergebnisse graphisch dargestellt. Jede Figur stellt die Abhängigkeit der Umsetzungsgeschwindigkeit v' von der Zusammensetzung der Reaktionsprodukte und der Stickstoffdioxid-Konzentration dar. Die Kurven besitzen einen unter sich ähnlichen Charakter, was zur Annahme führt, dass der Einfluss des Nitratgehaltes bei konstanter Temperatur gleich sei und nur von der Beschaffenheit des Ausgangsmaterials abhängt.

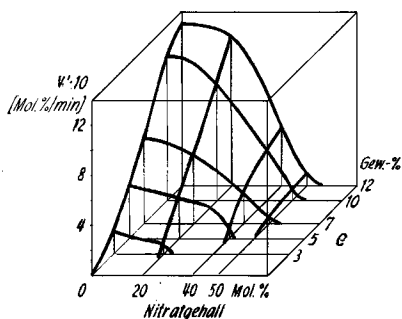


Fig. 9. bei 470°C

Umsetzungsgeschwindigkeit v' von Calciumoxid mit Stickstoffdioxid in Abhängigkeit von Nitratgehalt und Gaskonzentration bei verschiedenen Temperaturen

Aus den gemessenen Daten konnte nachfolgende Geschwindigkeitsgleichung aufgestellt werden, welche die experimentellen Ergebnisse sehr gut umschreibt (vgl. Tabelle 2):

$$v' = dx/dt = k'(c)^n \cdot (1 - Bx^2) \quad (5)$$

k' = temperaturabhängige Geschwindigkeitskonstante (Min.^{-1})

c = Stickstoffdioxid-Konzentration (Mol-%),

n = experimentell bestimmter Exponent.

B = temperaturabhängige Konstante.

x = Umsetzungsgrad (Mol-%).

Die Zeitabhängigkeit zeigt logarithmischen Charakter. Es rührt dies davon her, dass durch die Reaktion des Stickstoffdioxides mit dem Calciumoxid an der Oberfläche eine neue Phase entsteht. Wäre die Anlaufschicht locker gebildet, d. h. wären die Äquivalentvolumina der Reaktionsprodukte kleiner als diejenigen der Edukte, so würde die Umsetzung ungehemmt weiter fortschreiten können. Da die Anlaufschicht im vorliegenden Fall aber fest geschlossen ist, kann der weitere Angriff nur auf dem Weg der Diffusion durch die Anlaufschicht hindurch stattfinden.

Der Ausdruck $(1 - Bx^2)$ in Gleichung (5) ergab sich aus den Messwerten und stellt den Hemmungsfaktor dar. Das Glied Bx^2 enthält den Diffusionswiderstand. Durch

Einsetzen des für die Reaktionsordnung auf experimentellem Weg gefundenen Wertes 1 für den Exponenten n (vgl. Seite 509) und Integrieren wird die Bestimmungsgleichung für den Umsetzungsgrad x erhalten:

$$x = \frac{1}{\sqrt{B}} \cdot \frac{e^{2\sqrt{B}kct} - 1}{e^{2\sqrt{B}kct} + 1} \quad (6)$$

Ein Vergleich zwischen den experimentell gefundenen und den nach Gleichung (6) berechneten Geschwindigkeitswerten wird in Tabelle 2 gegeben. Bis zu einem Umsetzungsgrad von ca. 45% ergeben sich mit den praktischen Befunden gut übereinstimmende Werte.

Tabelle 2. Gemessene und nach Gleichung (6) berechnete Umsetzungsgeschwindigkeiten für zwei Stickstoffdioxid-Konzentrationen

Temp. °C	Umsetzungs- grad Mol-%	7% Stickstoffdioxid Mol-%/Min.		10% Stickstoffdioxid Mol-%/Min.	
		v' exp.	v' ber.	v' exp.	v' ber.
370	5	6,5	6,6	10,3	9,9
	20	6,6	6,0	8,5	8,4
	40	3,0	2,9	4,3	3,4
420	5	11,0	10,7	15,2	15,0
	20	9,2	9,3	13,0	12,8
	40	4,6	4,6	6,5	6,8

4. Korngrösse und Beschaffenheit des Calciumoxides. Durch Variieren der Korngrösse sowie der Herstellungsart des Calciumoxides kann der Zusammenhang zwischen Umsetzungsgeschwindigkeit und Diffusion ermittelt werden.

In Fig. 10–13 wird für variablen Korndurchmesser und verschiedene Brenntemperaturen die Abhängigkeit der Umsetzungsgeschwindigkeit vom im jeweiligen Zeitpunkt vorhandenen Calciumnitrat gezeigt. Jede Figur bezieht sich auf eine bestimmte Brenntemperatur der Calciumoxid-Proben. Es lässt sich allgemein erkennen, dass die Korngrösse sowie die Beschaffenheit des Calciumoxides den Umsetzungsgrad und die Umsetzungsgeschwindigkeit stark beeinflussen. Mit zunehmender Korngrösse und steigender Brenntemperatur sinkt der Umsetzungsgrad; es scheint, dass die Oberfläche des Calciumoxides die Reaktion mit dem Stickstoffdioxid wesentlich dirigiert, was sich auch in der Proportionalität zwischen dem Umsetzungsgrad von Calciumoxid-Körnern mit 0,55 mm Durchmesser und der spezifischen Oberfläche bestätigt (Fig. 14).

Zu einer allgemeinen Aussage über die Abhängigkeit der maximalen Umsetzungsgrade von der Korngrösse und der Brenntemperatur gelangt man durch die Interpretation der graphischen Darstellung der Versuchsergebnisse in logarithmischem Maßstab (Fig. 15). Aus den Gradienten der maximalen Umsetzungsgrade bei den verschiedenen Brenntemperaturen wird ersichtlich, dass der Einfluss der Oberfläche des Calciumoxides umso grösser ist, je höher die Brenntemperatur war. Die innere Oberfläche wird durch Sintern verkleinert, so dass für die Umsetzung die äussere

Oberfläche verstärkten Einfluss erhält. Bei grösseren Teilchen ist die Abnahme des Verhältnisses von innerer Oberfläche zu Gesamfläche durch Sintern gross, für feinere Teilchen dagegen sind diese Verhältnisse von untergeordneter Bedeutung und ihre Veränderung mit der Brenntemperatur beeinflusst deshalb den Umsetzungsgrad verhältnismässig wenig. Bei sehr feinem Pulver, bei welchem die Oberfläche keinen merklichen Einfluss mehr ausübt, ist eine fast vollständige Umsetzung zu erwarten.

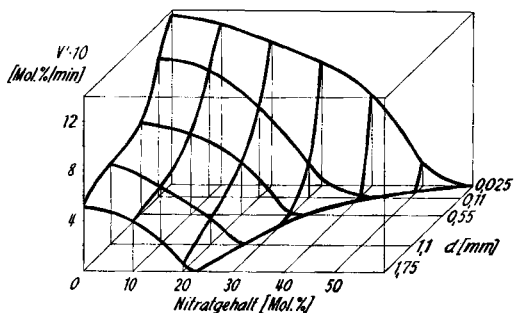


Fig. 10. 700° C

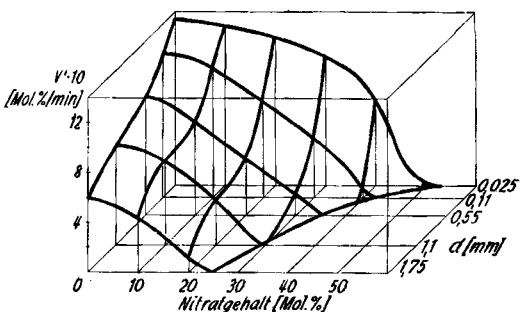


Fig. 11. 800° C

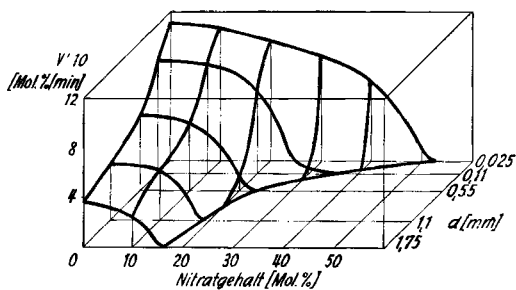


Fig. 12. 900° C

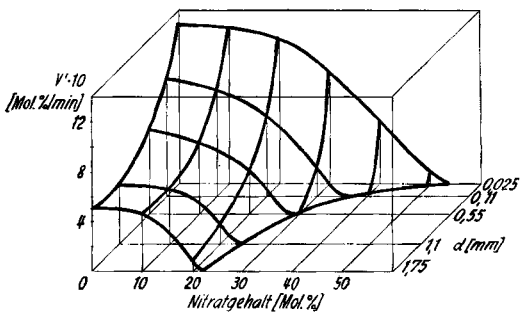


Fig. 13. 1000° C

Umsetzungsgeschwindigkeit v' in Abhängigkeit von der Korngrösse und dem Nitratgehalt bei verschiedenen Brenntemperaturen

Durch röntgenographische Untersuchungen wurde festgestellt, dass parallel mit der Oberflächenabnahme durch Brennen nur ein Kristallwachstum des gebildeten Calciumoxides eintritt, die Gitterstruktur aber erhalten bleibt⁹⁾. Daraus folgt, dass für die Umsetzung des Stickstoffdioxides eine umso höhere Aktivität des gebrannten Kalkes erwartet werden kann, je ähnlicher die Struktur des Calciumoxides jener des ursprünglichen Calciumcarbonates ist¹⁰⁾.

Für die technische Ausführung der Umsetzung bleibt noch weiter die Abhängigkeit der Umsetzungsgeschwindigkeit von den Reaktions- und Diffusions-Einflüssen offen. An Hand der auf Seite 511 angegebenen Gleichungen und nach Umrechnung der für die ausgeführten Versuche gemessenen Umsetzungsgeschwindigkeit gelingt es,

⁹⁾ J. WÜHRER, Zement, Kalk, Gips 19, 354 (1954).

¹⁰⁾ E. BRANDENBERGER, Schweiz. mineralog. petrogr. Mitt. 13, 91 (1933); D. FUCHS, Physik. Chemie als Einführung in die Technik, S. 315 (1957).

einen relativen Umsetzungsgrad und die relative Umsetzungszeit t/t_r zu ermitteln (Fig. 16 und 17):

$$t_e = t_r + t_d$$

t_e = Umsetzungsdauer

t_r = für die Reaktion notwendige Zeit ohne Diffusionswiderstand

t_d = Diffusionszeit

t_d/t_r ist eine charakteristische Kenngrösse für den wechselseitigen Einfluss der Reaktion und der Diffusion auf den zeitlichen Ablauf der Umsetzung. Beherrscht die Reaktionsgeschwindigkeit allein die Umsetzung ($t_d/t_r = 0$), so ist die Zeit/Umsetzungs-Kurve eine Gerade; mit steigendem Diffusionseinfluss überlagern sich die Parabeln.

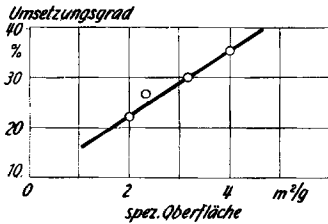


Fig. 14. Umsetzungsgrad in Abhängigkeit von der Oberfläche des Calciumoxides

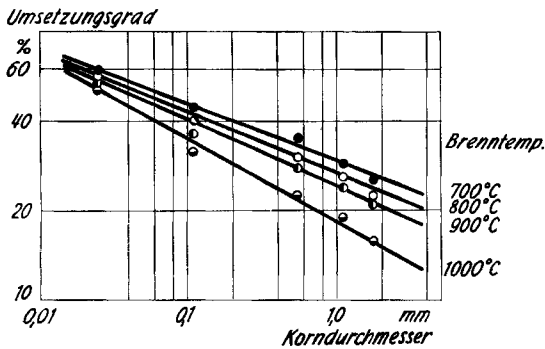


Fig. 15. Umsetzungsgrad des Calciumoxides in Abhängigkeit von Korngrösse und Brenntemperatur

Bemerkenswert ist, dass der Diffusionseinfluss von bei 700° gebranntem Kalk einen höheren Wert annimmt als bei solchem, der bei 1000° gebrannt wurde. Dieser nimmt darüber hinaus noch mit wachsender Korngrösse zu; bei 700° werden die letzten 20% vom relativen Umsetzungsgrad und bei 1000° die letzten 10% fast ausschliesslich vom Diffusionsvorgang beherrscht. Ausserdem ist noch zu bemerken, dass bei feinen Teilchen mehr als die Hälfte des gesamten Umsatzes mit verhältnismässig geringem Diffusionswiderstand verläuft. Den gleichen wechselseitigen Zusammenhang des Reaktions- und Diffusions-Widerstandes zeigen die Umsetzungsgeschwindigkeiten in Funktion der Brenntemperatur für verschiedene Umsetzungsgrade (Fig. 18). Die umgerechneten Werte für v' sind den Fig. 10–13 entnommen.

Die mit steigender Brenntemperatur absinkende Aktivität des Calciumoxides würde an sich eine Abnahme der Umsetzungsgeschwindigkeit bedingen. Das tatsächliche Verhalten entspricht aber der Erscheinung, dass mit steigender Brenntemperatur die innere Oberfläche absinkt und die Poren vergrössert werden. Infolge Diffusionseinfluss wird die Gesamtläche des weichgebrannten Kalkes für die Reak-

Relativer Umsetzungsgrad und relative Umsetzungsdauer für bei verschiedenen Temperaturen gebranntes Calciumoxid

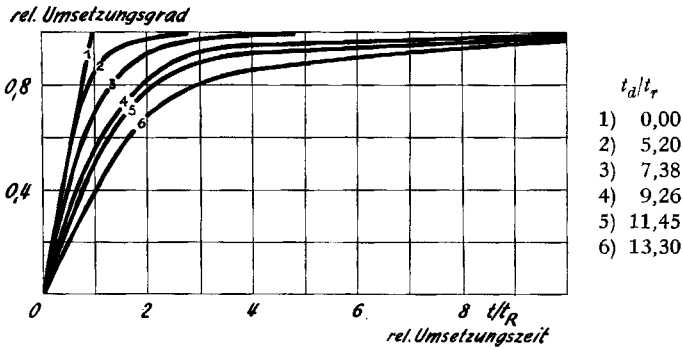


Fig. 16. Brenntemperatur 700° C, Umsetzungszeit 270 Min.

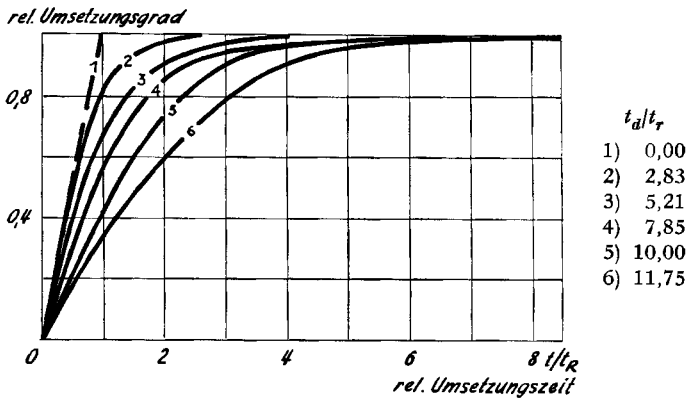


Fig. 17. Brenntemperatur 1000° C, Umsetzungszeit 180 Min.

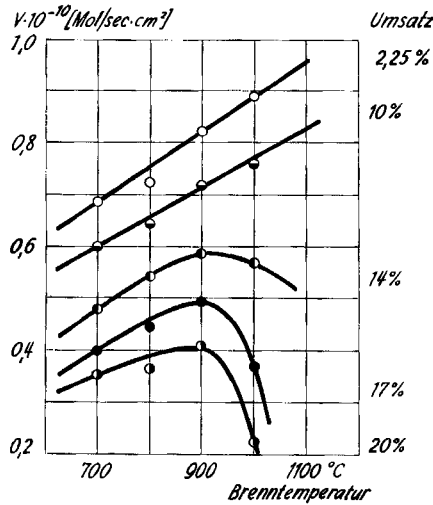


Fig. 18. Umsetzungsgeschwindigkeit bei verschiedenen Umsetzungsgraden in Abhängigkeit von der Brenntemperatur des Calciumoxides

tion nicht gleichzeitig zugänglich. Dies erklärt weiter das Verhalten bei höheren Umsätzen, wobei die gesamte Oberfläche von totgebranntem Kalk rascher als diejenige von weichgebranntem Kalk zum Nitrat umgesetzt wird und dadurch die Geschwindigkeit schneller absinkt. Bei weichgebranntem Kalk beherrscht folglich der Diffusionsvorgang die Umsetzungsgeschwindigkeit. Die Verringerung der Korngrösse verkürzt den Diffusionsweg zum Innern des Calciumoxid-Teilchens und vergrössert die äussere, leicht zugängliche Oberfläche, was mit einer Steigerung der Umsetzungsgeschwindigkeit verbunden ist. Der Einfluss der Korngrösse auf die Umsetzungsgeschwindigkeit ist daher, wie nunmehr verständlich ist, bei totgebranntem Kalk geringer als bei weichgebranntem.

SUMMARY

Kinetic studies on the synthesis of calcium nitrate from calcium oxide and nitrous gases between 360 and 470°C have shown that this is a first order reaction in relation to the nitrogen dioxide concentration. From the temperature effect on the reaction rate constant k' , which follows the rule of ARRHENIUS, the activation energy has been determined. The progress of the reaction with time was measured with powders, grains of different sizes and tablets. The relation between combustion temperature, internal surface, reaction rate and degree of reaction has been clarified using quicklime calcined at different temperatures.

Technisch-chemisches Laboratorium
Eidg. Technische Hochschule, Zürich

62. Synthesen in der Vitamin-A₂-Reihe

1. Mitteilung

Die Darstellung von kristallinem all-*trans*-Vitamin A₂ und von zwei Isomeren mit sterischer Hinderung

von U. Schwieter, G. Saucy, M. Montavon, C. v. Planta, R. Rüegg und O. Isler

(7. XII. 61)

Bei Untersuchungen von Süsswasserfischen fanden im Jahre 1937 WALD im Sehpurpur (Porphyropsin)¹⁾ sowie LEDERER *et al.*²⁾ und EDISBURY *et al.*³⁾ in den Leberölen eine dem Vitamin A ähnliche Verbindung. Wegen ihrer nahen Verwandtschaft zum Vitamin A wurde sie vom Arbeitskreise um MORTON³⁾ Vitamin A₂ genannt. Vitamin A₂ (I) ist 3,4-Dehydrovitamin A⁴⁾.

¹⁾ G. WALD, *Nature* 139, 1017 (1937).

²⁾ E. LEDERER, V. ROSANOVA, A. E. GILLAM & I. M. HEILBRON, *Nature* 140, 233 (1937).

³⁾ J. R. EDISBURY, R. A. MORTON & G. W. SIMPKINS, *Nature* 140, 234 (1937).

⁴⁾ Wir verwenden die von KARRER für die Carotinoide vorgeschlagene Numerierung der Kohlenstoffatome, wie sie von der Internationalen Union für Reine und Angewandte Chemie für die Provitamine A empfohlen wurde (Compt. rend. Conf. Union intern. chim. pure et appl. 14^e Conf., Londres, p. 142) und seit Dezember 1960 in den Chemical Abstracts Verwendung findet.