

THE REVIEW OF PHYSICAL CHEMISTRY OF JAPAN, VOL. 29, NO. 2, MAR. 1960

ÜBER DIE AZOTIERREAKTION VON KÖRNIEM CALCIUMCARBID, I

Azotierung von zuschlagfreiem Calciumcarbid

VON YASUHIKO ABE

(Received February 29, 1960)

There has been gasometrically followed to high degrees of reaction (α) the progress of the reaction between a uniformly granulated calciumcarbide powder of technical origin and nitrogen gas at 1 atm. and at 1060°, 1080°, 1100°, and 1120°C. without addition of reaction promotor, calciumcyanamide being thereby formed according to $\text{CaC}_2 + \text{N}_2 = \text{CaCN}_2 + \text{C}$. Assuming that the powder particles are all spheres of the same radius $a = 0.1$ mm, the experimental results were arranged to give the relation $a^2 l^2 = 2kt$, where $l = (a-r)/a = 1 - (1-\alpha)^{1/3}$, r the radius of the unreacted carbide core at the time t , and $2k = 2.7 \times 10^{14} \exp(-117 \text{ kcal}/RT) \text{ cm}^2/\text{min}$. This formal parabolic time law for the sphere has been considered in the light of the theories of Jander and of Serin and Ellickson.

Nachdem A. Frank und N. Caro¹⁾ 1895 entdeckten, dass die Reaktion zwischen Calciumcarbid und elementarem Stickstoff bei hohen Temperaturen zur Bildung von Calciumcyanamid fuhr, sind darüber zahlreiche Untersuchungen erschienen, unter denen zwar diejenigen nicht fehlen, die²⁾ sich mit der Kinetik der Reaktion befassen; sie lassen aber noch viel zu wünschen übrig. Natürlich dürfen wir nicht sofort auf die grundlegenden Elementarprozesse der Azotierung zutreten. Wir müssen vielmehr zuerst der Wirkungsweise der der Reaktion in festen Stoffen eigentümlichen makroskopischen Faktoren kundig sein. Die Komplizierung durch die Gestalt des Carbidpulverteilchens kann weitaus dadurch vermieden werden, dass man dasjenige Carbidpulver gebraucht, das aus gleichmässigen, verhältnismässig gröberen, rundlichen Teilchen besteht, die alle als Kugeln mit demselben Radius behandelt werden können. Dadurch können wir uns auch die Gestalt der sich um den Carbidkern bildenden Schale des Reaktionsproduktes deutlicher vorstellen. Das Gefüge des festen Produktes ist ein wichtiger Faktor in seiner Wirkung als Hindernis zur direkten Berührung des reagierenden Carbids und Stickstoffs. Die Rolle der als Reaktionsbeschleuniger zugesetzten, technisch wichtigen Stoffe ist bisher nur sehr wenig untersucht. Sie sind manchmal mit dem Ausdruck Katalysator abgetan, ohne näher in das Wesentliche der Wirkungsweise einzugehen. Wir werden uns mit dieser Frage besonders ausführlich beschäftigen. In der vorliegenden Mitteilung werden die Versuchsergebnisse über das bisher wenig untersuchte Verhalten des zuschlagfreien Calciumcarbidpräparates bei der Azotierung berichtet.

1) A. Frank und N. Caro, *Brit. Pat.* 15066 (1895)

2) H. H. Franck und Harry Endler, *Z. phys. Chem.*, **184**, 127 (1939)

T. Aono, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **7**, 143, 247, 274, 287 (1932)

Versuchsangaben

(a) Versuchsanordnung

Die Versuchsanordnung ist in Abb. 1 dargestellt. Ein elektrischer Ofen 1 von 80 mm Durchmesser im Lichten und von 330 mm Länge liegt auf dem bewegbaren Gestell 2. Um die Reaktion

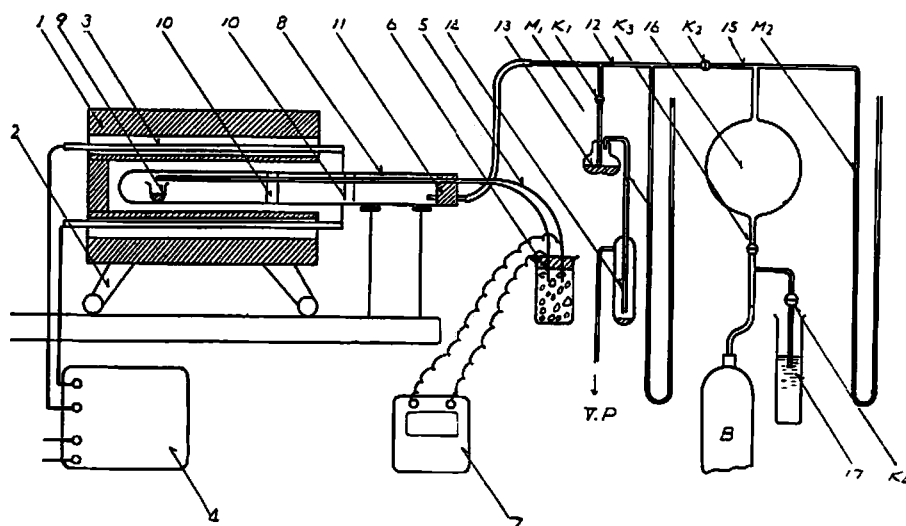


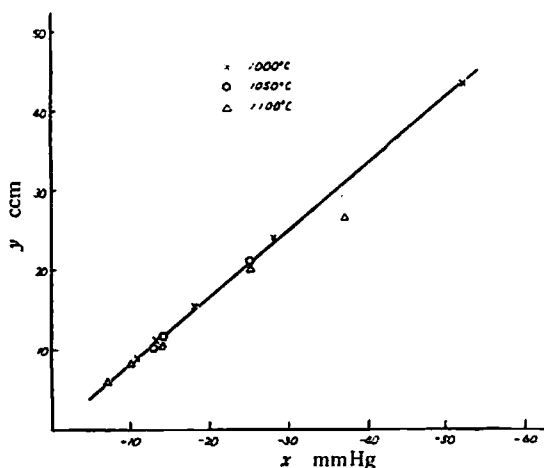
Abb. 1 Versuchsanordnung

schnell zum Stillstand zu bringen, wird der Ofen weggeschoben und das Reaktionsrohr in der kalten Luft abgeschreckt. 3 ist SiC Heizstange. Die Speisung des Ofens mit elektrischer Leistung erfolgt über dem Regeltransformator 4.

Das Reaktionsrohr 8 ist ein undurchsichtiges Quarzrohr von 50 mm äusserem Durchmesser und 550 mm Länge. 9 ist ein Nickeltiegel mit Carbidgepräparat. 10 ein Paar Wärmeschutzbleche, welche Wärmestrahlung zurückwerfen und den Gummistopfen 11 schützen sollen. 11 hat zwei Bohrungen, die eine für das Thermoelementschutzrohr und die andere für die Zuleitung des Stickstoffs. Die heisse Lötstelle des Thermoelementes 5 aus Pt-Pt-Rh 13% liegt gleich über dem Carbidgepräparat. Die Zuleitung ist mit dem Quecksilbermanometer M_1 durch Gummischlauch, und mit der Vakuumpumpe V. P. durch den Hahn K_1 , die Trockenflasche 13 mit P_2O_5 und die Staubfalle 14 in Verbindung. Der rechts des Hahns K_2 liegende Teil der Apparatur ist die Vorrichtung 15 für die erste und die darauf folgende wiederholte Speisung des Reaktionsrohrs mit den genau definierten Mengen Reaktionsgas. 15 besteht aus dem Gasbehälter 16 von 2,5 l Inhalt, dem Quecksilbermanometer M_2 , den Hähnen K_3 und K_4 , und dem Wasserüberdruckventile 17 mit dem Überdruck von 38 mm H_2O (s. w. u.), durch welches der Stickstoff aus der Bombe durchfliesst.

Beim Versuch wird zuerst das Reaktionsrohr 8 unter ständigem Evakuieren auf die bestimmte Temperatur erhitzt, dann die Evakuierung durch Verschliessen des Hahns K_1 abgestellt und der Stickstoff, der im Gasbehälter 16 unter dem durch Vorversuche bestimmten Druck steht, durch Öffnung des Hahns K_2 eingelassen, und sobald der Druck im Reaktionsrohr etwa in einer Sekunde

den Gleichgewichtswert von 1 At. erreicht hat, wird der Hahn K_2 geschlossen. Dieses Moment wird als Anfangspunkt der Zeitmessung gewählt. Dann wird der Stickstoff in 14 durch Öffnung des Hahns K_3 nachgefüllt, bis er durch das Überdruckventile 17 durchzufließen beginnt; der Hahn K_3 wird dann geschlossen. Mittlerweile fällt im Reaktionsrohr der Druck des Stickstoffs durch Reaktion mit Calciumcarbid ab und sobald er -12 mmHg erreicht hat, wird die Zeit abgelesen, und der Hahn K_2 geöffnet. In weniger als einer Sekunde gleichen sich die Drucke in 15 und 8 aus und zwar infolge des gewählten Überdrucks in 17, auf den Atmosphärendruck; der Hahn K_2 wird schnell geschlossen. Dieses Verfahren wird wiederholt, solange man die Azotierung verfolgen will. Die so jedesmal eingelassene Stickstoffmenge beträgt einen konstanten Wert von 10 ccm . Der Überdruck in 17 wurde folgenderweise bestimmt. Nämlich, zuerst wurde die Stickstoffbombe durch die Hempelsche Gasbürette mit Wasser als Sperrflüssigkeit ersetzt. Das Reaktionsrohr, welches einen mit Quarzpulver geschichteten Tiegel enthielt, wurde auf die bestimmte Temperatur geheizt und dann die ganze Versuchsanordnung einschliesslich der Gasbürette mit der Luft bei 1 At. gefüllt. Dann wurde der Hahn K_2 zugemacht und der links davon liegende Teil um $x\text{ mmHg}$ evakuiert, der Hahn K_2 geöffnet und die zur Wiederherstellung des anfänglichen atmosphärischen Drucks innerhalb der ganzen Apparatur benötigte Luftmenge $y\text{ ccm}$ mittels der Hempelschen Bürette bestimmt. Die so erhaltenen Werte von y wurden gegen x in Abb. 2 aufgetragen, woraus sich ergibt,

Abb. 2 x - y Kurve

dass die Druckverminderung um $x=12\text{ mmHg}$ $y=10\text{ ccm}$ der Luft entspricht. Die bei verschiedenen Temperaturen zu erhaltenden x - y Kurven sollten zwar theoretisch voneinander verschieden sein, aber die bei 1000° , 1050° und 1100°C erhaltenen Kurven haben sich als praktisch identisch herausgestellt. Danach wurde der Minderdruck im linken Teile immer auf denselben Wert von 12 mmHg , und der Überdruck im rechten Teile auf verschiedene Werte von $X\text{ mm H}_2\text{O}$ eingestellt, und dann die nach der Öffnung des Hahns K_2 herrschenden Über- oder Minderdrucke $V\text{ mmHg}$ gemessen. Graphisch lässt sich daraus der Wert von X für $V=0$ zu $38\text{ mm H}_2\text{O}$ bestimmen (Abb. 3). Bei diesem Überdruck ist die aus dem rechten in den linken Teil eingelassene Stickstoffmenge gerade 10 ccm .

Um den Einfluss der Wärmeausdehnung des ins erhitze, evakuierte Reaktionsrohr einge-

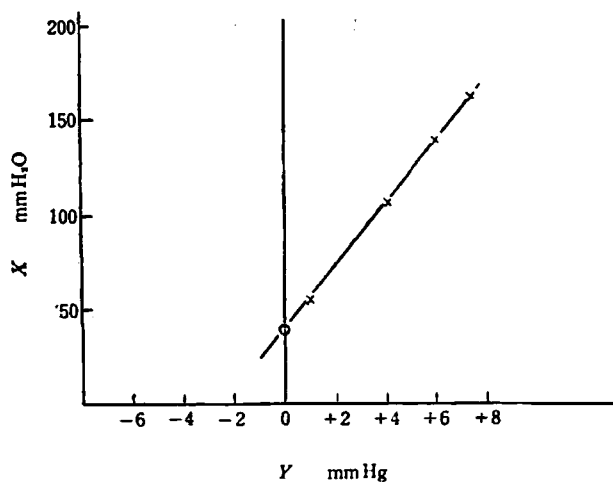


Abb. 3 X-Y Kurve

lassenen, kalten Stickstoffs auf die Azotiergeschwindigkeitsmessung zu schätzen, wurde der Druckanstieg im Reaktionsrohr ohne Calciumcarbidinsatz vom Moment des Einlassens an verfolgt. Abb. 4 zeigt den Druckverlauf. Der langsame Druckanstieg kommt wohl davon, dass sich die Temperaturverbreitung über den Wandungen des Reaktionsrohrs infolge der Wärmeübertragung durch

Abb. 4 Der durch Erwärmung des kalten Stickstoffs verursachte Druckanstieg innerhalb des Reaktionsrohrs

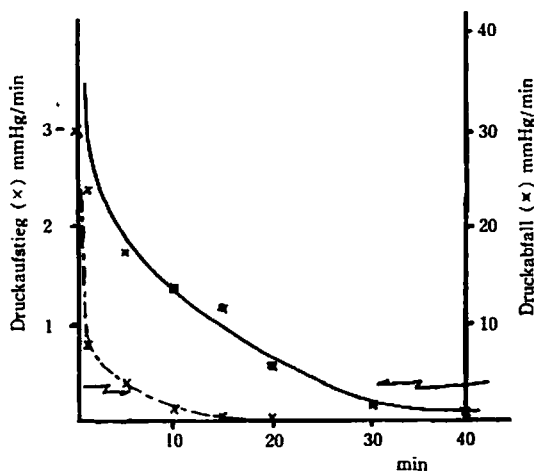
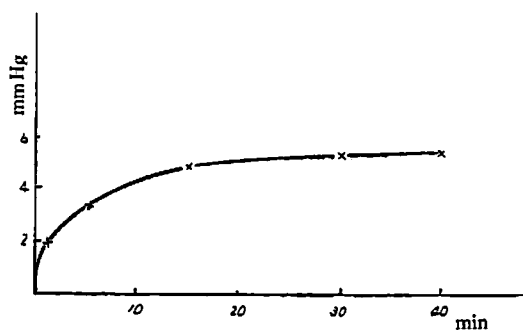


Abb. 5 Druckveränderungsgeschwindigkeiten

den eingefügten Stickstoff allmählich ändert. Die aus Abb. 4 berechnete Druckaufstiegsgeschwindigkeit ist als Funktion der Zeit in Abb. 5 gezeigt. Daneben steht zum Vergleich die Druckabfallsgeschwindigkeit einer von uns beobachteten langsamsten Azotierungen in verkleinertem Massstabe (1/10). Daraus ersieht man, dass die Wärmeausdehnung der Luft die Messgenauigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit nicht sehr beeinträchtigt.

(b) Präparat

Das zum Versuche benutzte Calciumcarbid ist ein Produkt der Shin-Etsu Chemical Industry G. m. b. H., Naoetsu Fabrik. Daraus wurde nach Zerstossen in einer Stabmühle die Siebfraction 60 bis 70 Maschen (0.2 mm) herausgenommen und durch weiteres Absieben von anhaftenden feinerem Pulver abgetrennt. Der Carbidgehalt des Präparates beträgt, nach dem Glühen im Vakuum bei 1000°–1120°C, ca. 74% (d. h., 1 kg entwickelt ca. 270 l Acetylen bei 15°C und 1 At.), der Rest besteht fast völlig aus Calciumoxyd.

Zum Versuch wird eine Menge körniges Calciumcarbidpräparat auf den flachen Boden des Nickeltiegels gelegt. Um den Einfluss der Schichtdicke auf die Azotiergeschwindigkeit zu ersehen, wurden 5 bzw. 10 g Präparat für einen Versuch genommen. Es wurde gefunden, dass die Reaktionsgeschwindigkeit pro 1 g Carbid diesebe für beide Fälle war; die Schichtdicke ist also belanglos.

Der Bombenstickstoff wurde zum Versuch ohne weitere Reinigung gebraucht. Es wurde stets vorher durch colorimetrische Analyse mit Pyrogallol festgestellt, dass der Sauerstoffgehalt weniger als 0.005% war. Wir wollen doch einmal den Einfluss des beigemengten Sauerstoffs betrachten. Die zuerst in den linken Teil der Versuchsanordnung eingelassene Stickstoffmenge beträgt etwa 1 l und die nachgefüllte Menge etwa 1.4 l, und die darin enthaltene gesamte Sauerstoffmenge etwa 0.12 ccm. Diese kann also mit höchstens 0.01% des in 5 g Präparat enthaltene Carbides reagieren, vorausgesetzt, dass die Reaktion im Sinne der Gleichung $2\text{CaC}_2 + 3\text{O}_2 = 2\text{CaO} + 4\text{CO}$ verläuft. Diese scheinbar unbedeutende Wirkung des Sauerstoffs kann in Wirklichkeit noch ausgeprägter sein, weil der im zuerst eingelassenen Stickstoff enthaltene Sauerstoff die Oberflächenschicht des Carbidkorns in Oxyd umwandeln kann.

(c) Temperatur

Die Lage des Präparates und die Verbreitung der Temperatur innerhalb des Reaktionsrohrs ist in Abb. 6 und Tabelle 1 dargestellt. Die Temperatur wurde mit der Hand auf $\pm 2^\circ\text{C}$ konstant gehalten.

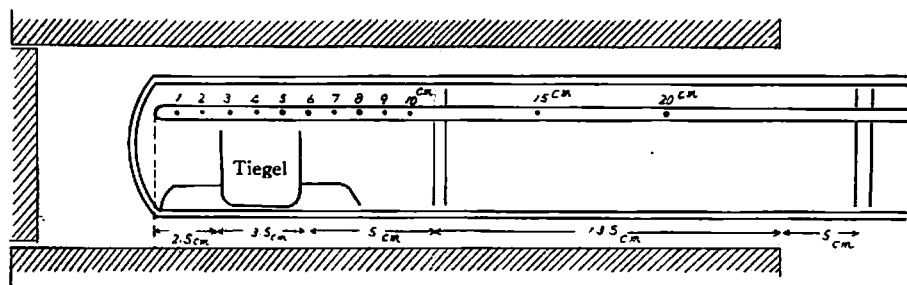


Abb. 6 Die Stellen der Temperaturmessung und die Lage des Tiegels im Reaktionsrohr

Tabelle 1 Temperaturverbreitung innerhalb des Reaktionsrohrs

| Entfernung von der Spitze des Schutzrohrs cm | Lage des Tiegels | | | | | | | | | | | |
|---|------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 15 | 20 |
| Temperaturen an den in Abb. 6 gezeigten Stellen °C | 1000 | 1002 | 1003 | 1009 | 1009 | 1008 | 1003 | 1000 | 998 | 990 | 910 | 800 |
| | 1073 | 1078 | 1080 | 1081 | 1081 | 1080 | 1078 | 1073 | 1069 | 1061 | 980 | 870 |
| | 1111 | 1115 | 1116 | 1115 | 1112 | 1110 | 1107 | 1100 | 1100 | 1093 | 1012 | 890 |

Die Azotierreaktion von Calciumcarbid ist ziemlich exotherm (54.8 kcal/CaC₂), und die Temperaturerhöhung des Präparates kann am Beginn der Azotierung eine beträchtliche sein. Um diese näher zu betrachten, wurden das Reaktionsrohr und der Tiegel senkrecht gestellt und die Lötstelle des Thermoelementes im Schutzrohr in das Präparat eingetaucht. Es wurde gefunden, dass die Temperaturerhöhung nur etwa 1°C war. Das ist aber nicht unverständlich, weil die Reaktion ziemlich langsam ist und die Wärmeableitung von der reagierenden dünnen Schicht nach aussen verhältnismässig leicht ist.

(d) Reaktion

Zum Versuche wurden stets 5g körniges Carbidpräparat in den Nickeltiegel genommen und die Azotiergeschwindigkeit bei 1060°, 1080°, 1100° und 1120°C, wie oben erwähnt, gasometrisch verfolgt. Nach der Unterbrechung der Azotierung durch Abkühlung, wurde die Gewichtszunahme des Präparates durch Wägung und der Stickstoffgehalt durch das Kjeldahlsche Verfahren und der übrigebleibende Carbidgehalt durch das entwickelte Volumen des Acetylens bestimmt.

Versuchsergebnisse

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Die Materialbilanz vor und nach der Reaktion ist ziemlich gut, aber der Verlust wird bei höheren Temperaturen deutlicher. Das kommt wohl davon, dass sich das Calciumcarbid bei hohen Temperaturen allmählich zersetzt und das gebildete Calciumcyanamid langsam verdampft.

Um die Versuchsergebnisse auszuwerten, wollen wir annehmen, dass das Calciumcarbidpräparat aus lauter gleichgrossen Kugeln besteht und eine solche Kugel von aussen nach innen gleichmässig ins Reaktionsprodukt übergeht. Der Radius der Carbidkugel wird also von ihrem anfänglichen Wert a mit der Zeit abnehmen und zur Zeit t den Wert r nehmen. Wir können nun den Reaktionsgrad zweifach definieren. Nämlich, erstens, $\alpha = (a^3 - r^3)/a^3$ gibt das Verhältnis von der bereits reagierten Carbidmenge zu der ursprünglich vorhandenen Carbidmenge und kann experimentel gegeben als das Verhältnis vom Stickstoffvolumen, welches bis zur Zeit t absorbiert worden ist, zum Acetylenvolumen, welches aus 5g frischem Carbidpräparat gewonnen wird. Das Verhältnis von der bereits reagierten Carbidschalendicke $a - r$ zum anfänglichen Radius a , also, $l = (a - r)/a$ kann auch den Reaktionsgrad definieren. l kann aus α gemäss der Gleichung $l = 1 - (1 - \alpha)^{1/3}$ berechnet werden und soll hiernach lediglich als Mass des Reaktionsablaufs betrachtet werden. In Abb. 7 ist der Logarithmus von l , welches aus den Versuchsdaten gerechnet worden ist, gegen den Logarithmus

Tabelle 2 Versuchsergebnisse

| T: 1060°C C ₂ H ₂ : 1360 cm a: 1.03 × 10 ⁻² cm | | | | | | | | | | | |
|--|------|------|------|------|------|------|-------|-------|------|------|------|
| N ₂ | 150 | 200 | 250 | 300 | 350 | 400 | | | | | |
| $l^2 = \{1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{2}}\}^2 \times 10^3$ | 1.44 | 2.5 | 4.2 | 6.4 | 9.0 | 12.1 | | | | | |
| t | 16.0 | 27.0 | 44.0 | 70.0 | 105 | 140 | | | | | |
| $2k' = l^2/t \times 10^4$ | 0.92 | 0.92 | 0.95 | 0.91 | 0.85 | 0.86 | | | | | |
| $\bar{2k}' = 0.89 \times 10^{-4}/\text{min}$ $2k = \bar{2k}' \times a^2 = 0.94 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{min}$ | | | | | | | | | | | |
| T: 1080°C C ₂ H ₂ : 1320 cm a: 1.02 × 10 ⁻² cm | | | | | | | | | | | |
| N ₂ | 150 | 200 | 250 | 300 | 350 | 400 | 450 | 500 | | | |
| $l^2 = \{1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{2}}\}^2 \times 10^3$ | 1.6 | 3.0 | 4.9 | 7.2 | 10 | 13.2 | 16.9 | 22.5 | | | |
| t | 10.2 | 15.6 | 24.0 | 39.0 | 60.7 | 82.5 | 107.4 | 140.2 | | | |
| $2k' = l^2/t \times 10^4$ | 1.57 | 1.93 | 2.04 | 1.84 | 1.65 | 1.60 | 1.58 | 1.61 | | | |
| $\bar{2k}' = 1.7 \times 10^{-4}/\text{min}$ $2k = \bar{2k}' \times a^2 = 1.8 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{min}$ | | | | | | | | | | | |
| T: 1100°C C ₂ H ₂ : 1270 ccm a: 1.01 × 10 ⁻² cm | | | | | | | | | | | |
| N ₂ | 200 | 250 | 300 | 350 | 400 | 450 | 500 | | | | |
| $l^2 = \{1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{2}}\}^2 \times 10^3$ | 3.6 | 5.5 | 7.6 | 10.6 | 14.4 | 19.6 | 26.0 | | | | |
| t | 10.1 | 14.3 | 20.7 | 31.0 | 45.0 | 64.0 | 85.0 | | | | |
| $2k' = l^2/t \times 10^4$ | 3.56 | 3.84 | 3.68 | 3.42 | 3.20 | 3.07 | 3.06 | | | | |
| $\bar{2k}' = 3.4 \times 10^{-4}/\text{min}$ $2k = \bar{2k}' \times a^2 = 3.5 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{min}$ | | | | | | | | | | | |
| T: 1120°C C ₂ H ₂ : 1226 ccm a: 0.95 × 10 ⁻² cm | | | | | | | | | | | |
| N ₂ | 200 | 250 | 300 | 350 | 400 | 450 | 500 | 550 | 600 | 650 | 700 |
| $l^2 = \{1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{2}}\}^2 \times 10^3$ | 3.6 | 5.4 | 8.1 | 11.0 | 15.6 | 19.6 | 25.6 | 30.6 | 36.0 | 44.0 | 56.0 |
| t | 5.9 | 9.1 | 13.0 | 17.3 | 22.3 | 28.2 | 35.3 | 44.0 | 53.2 | 64.6 | 77.6 |
| $2k' = l^2/t \times 10^4$ | 6.1 | 5.9 | 6.2 | 6.4 | 7.0 | 6.9 | 7.2 | 6.9 | 6.7 | 6.8 | 7.2 |
| $\bar{2k}' = 6.6 \times 10^{-4}/\text{min}$ $2k = \bar{2k}' \times a^2 = 5.9 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{min}$ | | | | | | | | | | | |

T: Reaktionstemperatur

C₂H₂: aus 5 g Carbidpräparat gewonnenes Acetylenvolumen

a: Radius der Carbidkugel

N₂: zur Zeit t bereits aufgenommenes Stickstoffvolumen in ccm α : N₂/C₂H₂

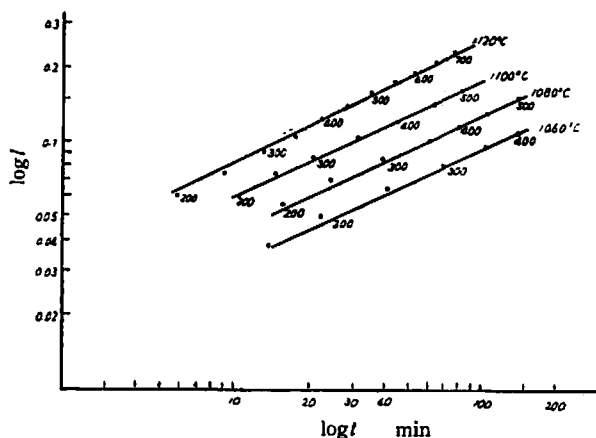
t: Zeit in Minuten

 $\bar{2k}'$: Mittelwert von 2k'

der Reaktionszeit t aufgetragen. Wie man daraus ersieht, sind die Kurven, abgesehen von den Anfangsteilen, Geraden mit der Neigungen 1/2, d. h.,

$$l^2 = 2k't \quad (1)$$

Der Reaktionsverlauf des zuschlagfreien Carbidpulvers gehorcht also formal dem parabolischen Zeitgesetz, und 2k' oder $2k'a^2 \equiv 2k$ kann sodann als die Anlaufkonstante angesehen werden.

Abb. 7 $\log l - \log t$ Kurve

Diskussion

Sannomiya³⁾ hat eine wichtige Beobachtung gemacht, dass die Azotiergeschwindigkeit des körnigen Calciumcarbidpräparates viel weniger schnell als bei unseren Versuchen abnahm, falls die Reaktionsproduktschicht durch Schüttelung ständig abgeschält wurde. Das bedeutet, dass die Reaktion des Calciumcarbides mit Stickstoff eigentlich eine schnelle sein und der frühzeitige Abfall der Geschwindigkeit durch die feste Produktschicht herbeigeführt werden muss.

Die Dicke der Produktschicht c muss im allgemeinen von der bereits reagierten Carbidsschicht $a-r$ um den Faktor K verschieden sein, also, $c=K(a-r)$. K ist von eins verschieden, falls das Produktvolumen dem Ausgangsvolumen nicht gleich ist. Wir wollen die Grösse von K näher überlegen. Erstens, ist das Volumen der gebildeten Substanz grösser als das der Ausgangssubstanz, so werden in der frisch gebildeten, wohl sehr kompakten Produktschale früher oder später notwendigerweise Risse auftreten, weil sich die Substanz innerhalb der Produktschale infolge der Reaktion ausdehnt. Die Grösse der durch die Produktschicht verursachten Reaktionshemmung wird also nicht beträchtlich grösser als die anfängliche wachsen. Zweitens, ist das Volumen der gebildeten Substanz kleiner als das der Ausgangssubstanz, so wird die frisch gebildete Produktschale schon von Anfang an gleichmässig verteilte winzige Risse enthalten. Wir müssen also wohl eine sehr kleine oder überhaupt keine Reaktionshemmung erwarten. Schliesslich drittens, wenn die Volumina der gebildeten Substanz und der Ausgangssubstanz gleichgross sind, so kann die Produktschicht zwar eine kompakte sein, aber die aus dem technischen Produkt von 70~80% Reinheit gebildete Schicht kann viel poröser als sonst sein. Die Tatsache, dass unsere Versuchsdaten dem parabolischen Zeitgesetz gehorchen, deutet an, dass die Grösse von K in der Nähe von eins liegt. Wir wollen deshalb hiernach K ausser Betracht lassen.

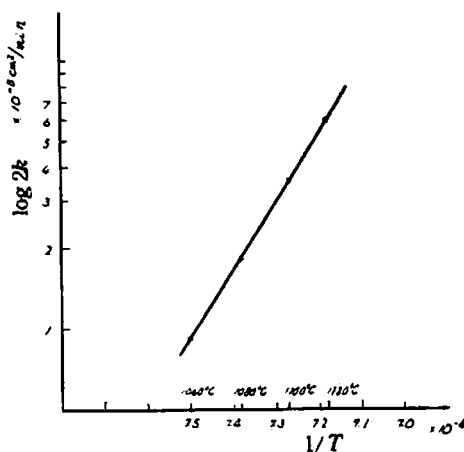
Betreffs der Gültigkeit des parabolischen Zeitgesetzes bei unserem Falle seien folgende Bemerkungen gemacht. Jander⁴⁾ hat die Anlaufreaktion für den Fall des kugelförmigen Teilchens

3) Y. Sannomiya, *Private Mitteilung*.

4) W. Jander, *Z. anorg. all. Chem.* **163**, 1 (1927)

betrachtet und unter derselben Annahme, die im Fall der ebenen Platte zum parabolischen Zeitgesetz führt, den mit der Gleichung (1) identischen Ausdruck abgeleitet. Serin und Ellickson⁵⁾ haben eine genaue Lösung der sich auf dem Fickschen Diffusionsgesetz stützenden Gleichung für die Kugel erhalten und α als Funktion von $\pi^2 Dt/a^2$ gegeben; D bedeutet hier die Diffusionskonstante. Sie haben weiter mittels ihrer exakten Lösung die Werte von $l^2/\pi^2 Dt/a^2$ für verschiedene Werte von l gerechnet und gefunden, dass sie innerhalb eines gewissen Bereichs von α (0.05~0.56) ziemlich konstant (0.133~0.143, durchschnittlich 0.138) bleiben, was, nach den Autoren, die Gültigkeit des Janderschen Zeitgesetzes bedeuten soll. Wir haben aber darauf verzichtet, mit der daraus zu erhaltenden Beziehung $2k'=0.138\pi^2 D/a^2$ den Wert von D auszurechnen.

In Tabelle 2 ist die Berechnungsweise der Anlaufkonstante $2k$ aus den Versuchsergebnissen gegeben. Trägt man $\log 2k$ gegen $1/T$ auf, so erhält man eine Gerade (Abb. 8), woraus sich ergibt $2k=2.7 \times 10^{14} \exp(-117 \text{ kcal}/RT) \text{ cm}^2/\text{min}$.

Abb. 8 $\log 2k - 1/T$ Kurve

Früher hat Aono²⁾ berichtet, dass die Azotierung eines feinen Carbidpulvers auch beim Calciumfluoridzusatz bei 860° und 950°C nach dem parabolischen Zeitgesetz verläuft. Nach unserer bald zu berichtenden Ansicht ist diese Tatsache in der Weise zu deuten, dass das Calciumfluorid bei diesen niedrigen Temperaturen noch *fest* bleibt und folglich keine Wirkung auf die Azotiergeschwindigkeit ausüben kann. Aus seinen Versuchsergebnissen ergibt sich die Aktivierungsenergie zu 116 kcal. Die gute Übereinstimmung mit unserem Wert kann zwar zufällig sein, aber diese grossen Werte der Aktivierungsenergie scheinen etwas vom Reaktionsmechanismus anzudeuten, worauf wir aber jetzt nicht eingehen können. Es kann aber wenigstens soviel behauptet werden, dass der geschwindigkeitsbestimmende Prozess nicht ein blosser, physikalischer Diffusionsvorgang durch das poröse Medium ist.

Für die kritische Durchsicht des Manuskripts bin ich Herrn Professor Emeritus Dr. Nobuji

5) B. Serin und R. T. Ellickson, *J. Chem. Phys.*, 2, 742 (1941)

Sasaki, Universität zu Kyoto, zu Dank verpflichtet. Die vorliegende Arbeit bildet einen Teil der für einen neuen Azotierprozess des Calciumcarbides ausgeführten Grundforschung, in Shin-Etsu Chem. Ind. G. m. b. H. Herrn Abteilungsführer U. Minemura möchte ich für seine freundliche Leitung meinen wärmsten Dank aussprechen.

*Zentralforschungsinstitut
Shin-Etsu Chemical Industry G. m. b. H.
Tokyo, Japan*