

THE REVIEW OF PHYSICAL CHEMISTRY OF JAPAN, VOL. 30, NO. 1, AUG. 1960

ÜBER DIE AZOTIERREAKTION VON KÖRNIGEM CALCIUMCARBID, II*

Röntgendiffraktometrische Untersuchung vom reagierenden System

VON YASUHIKO ABE

(Received July 9, 1960)

An X-ray diffractometer of special design has been constructed in which the incident beam and the diffracted beam lie in a vertical plane and the sample holder is a horizontally placed thin plate of carborundum to be directly heated electrically. The sample can be heated safely up to 1200°C either in vacuum or in an appropriate gaseous atmosphere.

In this diffractometer calcium carbide either pure or mixed with calcium fluoride amounting to 17 percent of the mixture was exposed to nitrogen at atmospheric pressure at high temperatures. It has been established that calcium cyanamide, the reaction product, is still solid at 1040°C but forms a liquid phase already at 1010°C, when calcium fluoride is added, a fact significant in elucidating the well-known accelerating action of calcium fluoride.

Während unserer Untersuchung über die Kinetik der Azotierung des körnigen Calciumcarbides wurde es notwendig, den Aggregatzustand des durch die Reaktion entstandenen Calciumcyanamides festzustellen. Dazu wurde ein Röntgendiffraktometer mit einem G. M. Zählrohr aufgebaut, welches gestattet, die Probe von Carbid auf eine hohe Temperatur zu erhitzen und der Wirkung des Stickstoffs zu unterwerfen.

1. Versuchsanordnung

Es sind in Abb. 1 und 2 schematisch eine seitlich gesehene, und eine von oben gesehene Ansicht unseres Diffraktometers und in Abb. 3 ein perspektivisches Bild vom Probehalter gezeigt. Eine horizontale Platte (1) aus Siliziumcarbid ($0.8 \times 8 \times 25 \text{ mm}^3$), auf die die Probe gelegt wird, ist mittels Molybdänblechfedern (2) und Schrauben (3) an die Bolzen aus rostfreiem Stahl (4, 5) fest gepresst, welche ihrerseits an die Wärmeschutzscheibe aus rostfreiem Stahl (6) eingesetzt sind und zwar der eine (4) direkt und der andere (5) elektrisch isoliert. Die Scheibe (6) ist mittels eines Ringes (7) mit einer Schraube um die Drehachse (8) befestigt, welche die Mitte des Gefäßbodens (9) luftdicht und drehbar hindurchgeht. Der elektrische Heizstrom innerhalb des Gefäßes fließt vom isolierten Klemmen (10) an durch den Leitungsdraht (11), die Klemmschraube (12), den Bolzen (5), die Siliziumcarbidplatte (1), den Bolzen (4), die Wärmeschutzscheibe (6), und die Drehachse (8) zur Erde. Das Kühlwasser fließt durch die Bohrung (13) in der Drehachse, den Kanal (14) an der Gefäßwand und das Kupferrohr (14') am Deckel und schützt diese Teile vor Überhitzung durch

* Die erste Mitteilung, diese Zeitschrift, 29, 63 (1960)

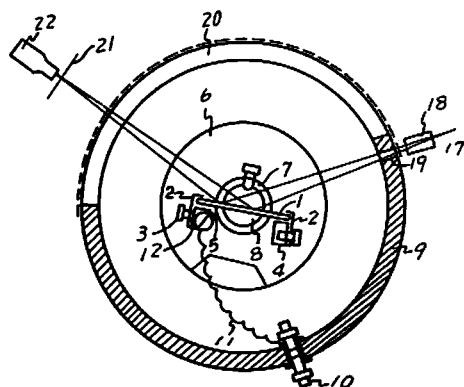


Abb. 1 Röntgendiffraktometer,
seitlich gesehen

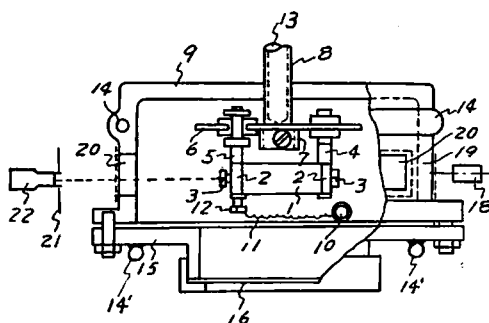


Abb. 2 Röntgendiffraktometer,
von oben gesehen

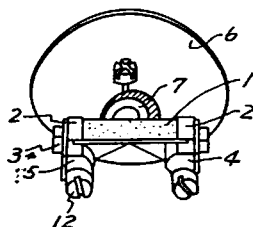


Abb. 3 Probehalter

Wärmeleitung und -strahlung von der erhitzten Siliziumcarbidplatte. Der Deckel (15) hat ein Quarzglasfenster (16), durch welches die Temperatur der erhitzten Probe von aussen optisch gemessen werden kann. Der Gefässboden ist mit einer Saugleitung zur Vakuumpumpe und einer Gaszuleitung versehen, so dass das Innere des Gefässes evakuiert oder mit einem beliebigen Gas gefüllt werden kann.

Die Röntgenstrahlen von der Kupfer-Antikathode (17) gehen durch den Spalt (18) und das Glimmerfenster (19) und treffen die Probe auf der Heizplatte (1). Die abgebeugten Strahlen treten durch das mit einer 0.02 mm dicken Nickelfolie überklebte, sich entlang der Seitenwand des zylinderförmigen Gefässes erstreckende Fenster (20) aus und gelangen durch den Spalt (21) ins G. M. Zählrohr (22).

Das Zählrohr (22) zusammen mit dem Spalt (21) dreht sich um die Achse (8) doppelt so schnell wie der Probehalter. Die Drehung wurde auf einen möglichst engen, zur Identifizierung

notwendigen Winkelbereich beschränkt, damit einerseits die Veränderung der sich umsetzenden Probe möglichst genau verfolgt werden konnte, und andererseits die Probe bei Verschmelzung vom Probekhalter nicht abtropfen konnte.

Es wurden gebraucht die Röntgenröhre Typ D-IF von der Firma Rigakudenki Co. mit einer Kupfer-Antikathode, betrieben bei 30 kV und 20 mA, das G. M. Zählrohr-Ratemeter Typ PW-4041 der Philips Gesellschaft m. b. H. und der Schreiber von der Firma Hokushindenki Co.

Der Bombenstickstoff wurde, um diesen von der letzten Spur von Sauerstoff zu befreien, nach der üblichen Reinigung durch das auf etwa 170°C erhitze aktive Kupfer geleitet¹⁾ und mit Silicagel getrocknet.

Die Probe von etwa 25 mg auf der Heizplatte wurde unter ständigem Durchströmen gereinigten Stickstoffs erhitzt. Das optische Pyrometer der Hokushindenki Co. zeigte, dass die Temperatur der Probe um etwa 50°C im Vakuum und um etwa 20°C im Stickstoff bei einem atmosphärischen Druck niedriger als die Temperatur der Heizplatte (1000°–1200°C) war.

2. Vorläufige Versuche bei Zimmertemperatur

Die Eichung des Diffraktometers geschah mit Kupferpulver als Probe. Es wurde festgestellt, dass der Papiervorschub um 10 mm (pro Minute) dem Unterschied des Beugungswinkels um 1.67° (pro Minute) entspricht.

Die mit unserem Diffraktometer erhaltenen Daten von technischem Calciumcyanamid weichen nur wenig von denen von Bredig²⁾ ab. Die Linie von (211) fällt mit einer Linie von Calciumoxyd zusammen (Abb. 4).

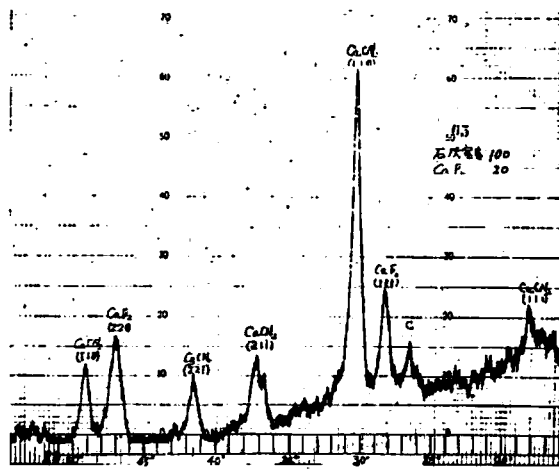


Abb. 4 Diffraktometrisches Diagramm von Gemisch, $\text{CaCN}_2\text{—C}$ 83% + CaF_2 17% bei Zimmertemperatur

1) G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, (1954), S. 353

2) M. A. Bredig, *J. Am. Chem. Soc.*, 64, 1732 (1942)

Unsere Daten von reinem Calciumfluorid stimmen mit denen in der Hanawaldschen Tabelle gut überein. Calciumfluorid gemischt mit Calciumcyanamid ist bei Zimmertemperatur bis auf 3 Prozent gerade noch nachweisbar.

3. Vorläufige Versuche bei hohen Temperaturen

Es war unmöglich zu vermeiden, dass die Proben bei hohen Temperaturen unkontrollierbar mehr oder weniger oxydiert wurden, obwohl der eingelassene Stickstoff vorher vom Sauerstoff sorgfältig gereinigt worden war. Die in der Probe enthaltene Feuchtigkeit kann wohl dafür verantwortlich sein.

Das Diffraktogramm vom technischen Calciumcyanamid zeigt, dass dieses bis auf 1060°C noch fest bleibt, obwohl sich die Beugungslinie (110) nach kleinen Winkeln etwas verschoben hat (Abb. 5). So z. B. ist die Beugungswinkel der Linie (110) bei 1000°C 29.8°, der dem Gitterabstand von

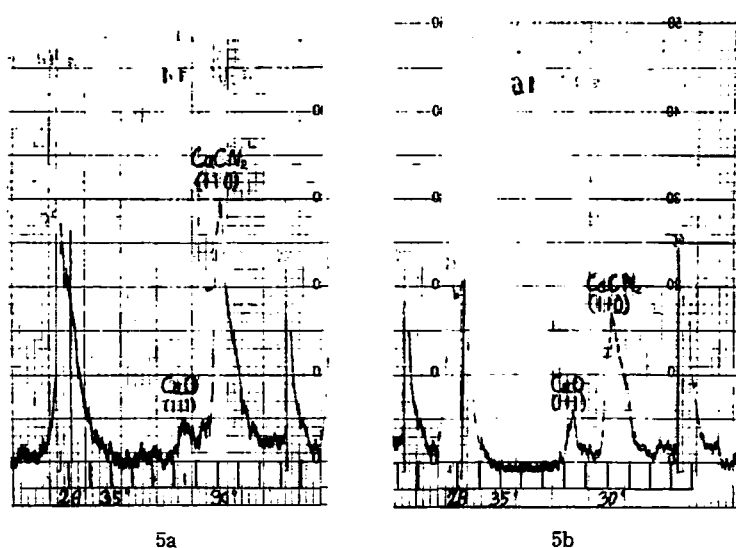


Abb. 5. Diffraktometrisches Diagramm von CaCN_2 —C

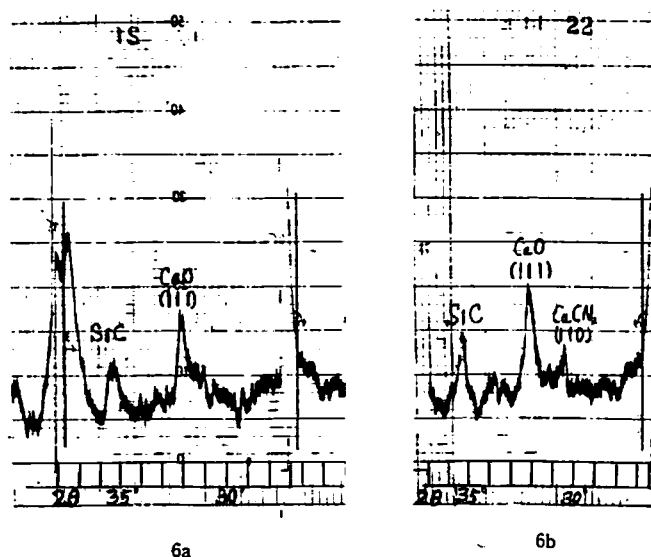
a: bei 1000°C;
b: bei 1060°C

3.00 Å entspricht, während die entsprechenden Werte bei Zimmertemperatur 30.2° bzw. 2.93 Å sind, woraus sich der durchschnittliche, lineare Wärmeausdehnungskoeffizient von Calciumcyanamid zu $2.5 \times 10^{-5}/^\circ\text{C}$ berechnen lässt. Auf ähnliche Weise hat sich der Ausdehnungskoeffizient von Calciumfluorid zu $2.6 \times 10^{-5}/^\circ\text{C}$ ergeben*. Eine andere Probe von Calciumcyanamid wurde von neuem bis auf 1170–1200°C erhitzt (Abb. 6a). Bei 1000°C ist schon die Oxydation zu merken, bei 1170–1200°C verschwindet die Cyanamidlinie (110) vollständig, was man so zu deuten hat, dass das Calciumcyanamid bei diesen Temperaturen in den geschmolzenen Zustand übergegangen ist und nicht etwa durch Oxydation vollständig verschwunden ist, weil sich beim Abkühlen die Linie

* Zum Vergleich sei hier der Wärmeausdehnungskoeffizient von Calciumfluorid aus "International Critical Tables" zitiert: 1.85×10^{-5} bei 265.7°K und 1.30×10^{-5} bei 186.9°K. Der von Calciumcyanamid ist unbekannt.

Über die Azotierreaktion von körnigem Calciumcarbid, II

49

Abb. 6 Diffraktometrisches Diagramm von $\text{CaCN}_2\text{—C}$

a: bei 1170–1200°C;
b: nach Abkühlung auf Zimmertemperatur

(110), obwohl viel schwächer, wieder auftritt (Abb. 6b). Tatsächlich sieht die nach dem Versuche abgekühlte Probe so aus, dass diese einmal geschmolzen ist.

Wird ein Gemisch aus 83 Prozent technischem Calciumcyanamid und 17 Prozent Calciumfluorid erhitzt, so sind die Linien beider Substanzen bei 1010°C verschwunden (Abb. 7). Beim Abkühlen treten die Linien bei 920°C noch nicht auf. Sie erscheinen jedoch nach einer langsamen

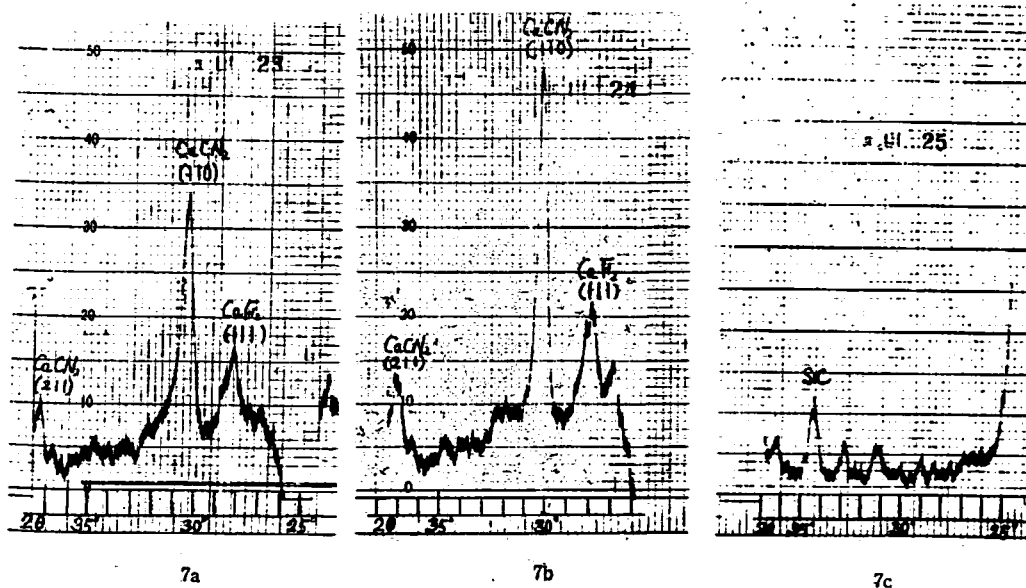


Abb. 7 Diffraktometrisches Diagramm von Gemisch, $\text{CaCN}_2\text{—C}$ 83% + CaF_2 17%
a: bei Zimmertemperatur; b: bei 720°C; c: bei 1010°C

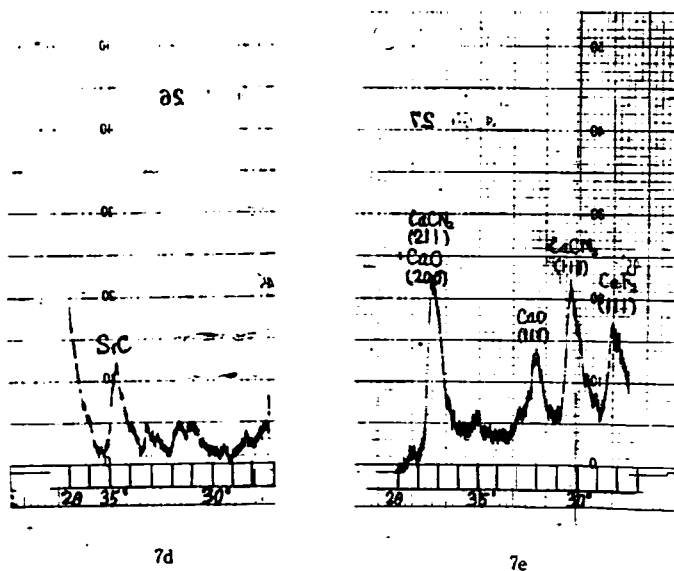


Abb. 7

d: bei 920°C;
e: bei Zimmer-
temperatur

Abkühlung auf Zimmertemperatur. Daraus kann man sagen, dass das Gemisch bei 1010°C schon flüssig geworden ist. Es ist aber fraglich, ob der Schmelzpunkt dieses Gemisches niedriger als 920°C liegt, weil das verflüssigte Gemisch durch schnelles Abkühlen auf Zimmertemperatur nicht zum kristallinen Zustand erstarrt (Abb. 8).

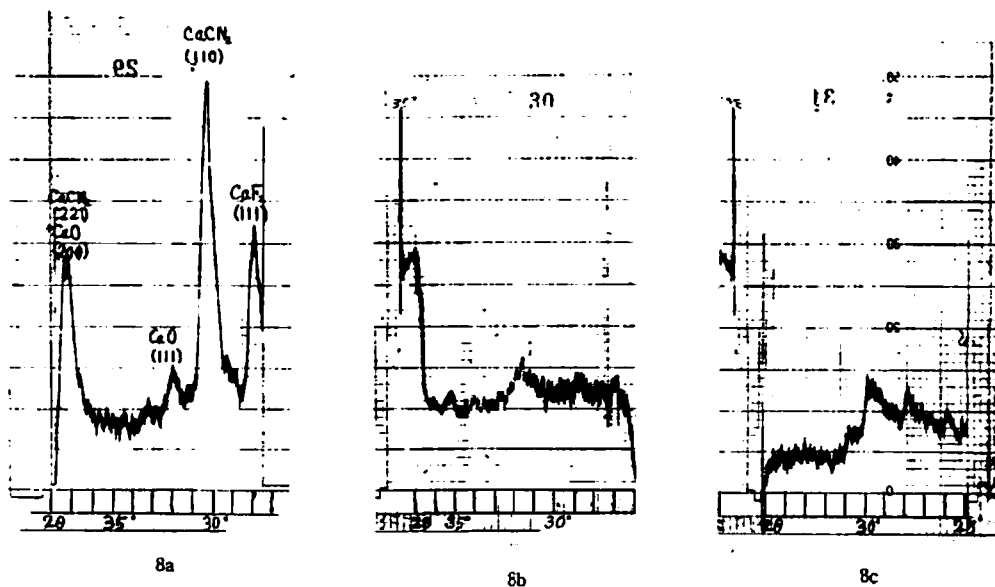


Abb. 8 Diffraktometrisches Diagramm von Gemisch, CaCN_2 -C 83% + CaF_2 17%
a: bei 820°C; bei 1020°C; c: nach Abschrecken auf Zimmertemperatur

4. Azotierung von feinpulverigem Calciumcarbid

Um feinpulveriges Calciumcarbid vor Luftfeuchtigkeit zu schützen, wurden Carbidkörner in vorher durch Sieden von Feuchtigkeit befreitem, flüssigem Paraffin zerrieben und der so erhaltene Carbidbrei auf die Heizplatte gebracht und in Vakuum erhitzt, so dass das Paraffin wegdampfte.

Die so hergestellte Carbidprobe wurde ohne Calciumfluoridzuschlag bei 1040°C azotiert. Die Hauptbeugungslinie von Calciumcarbid II bei Zimmertemperatur (Abb. 9a), und die von über 435°C beständigem Calciumcarbid IV³⁾ fallen mit der Calciumcyanamidhauptlinie (110) beinahe zusammen. Aber wir dürfen die Linie, die wir an der azotierten Probe bei 1040°C beobachten, sehr wohl dem neu gebildeten, sich im festen Zustand befindlichen Calciumcyanamid zuschreiben, weil das Carbid in der Probe schon weitgehend azotiert worden sein muss (Abb. 9b).

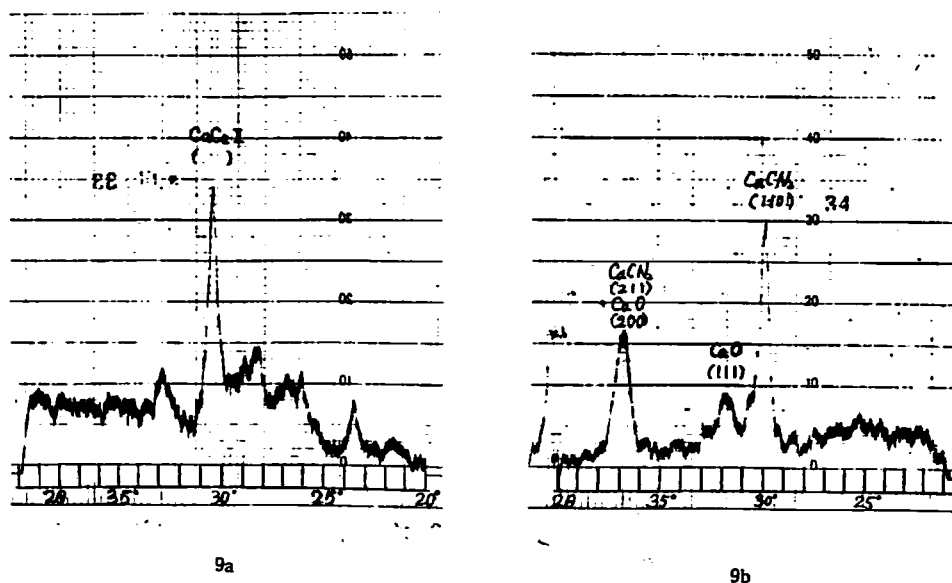
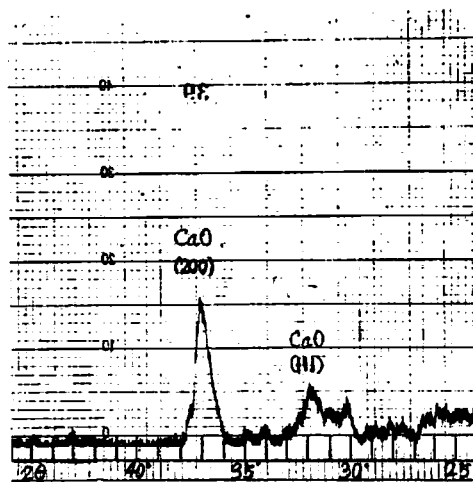


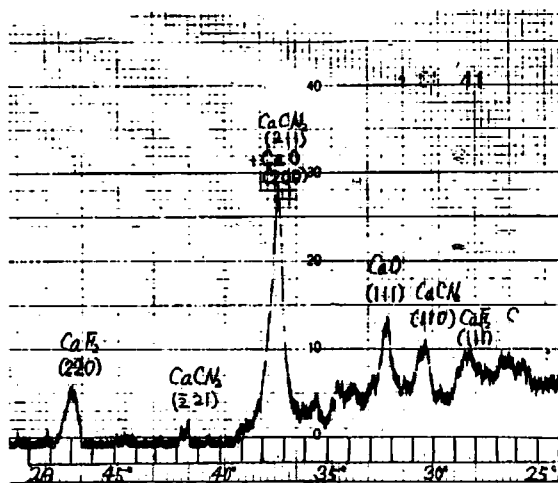
Abb. 9 Diffraktometrisches Diagramm von CaC II
a: bei Zimmertemperatur; b: bei 1040°C nach Azotierung bei 1040°C

Eine Probe von feingepulvertem Calciumcarbid (83 Prozent) mit Calciumfluoridzuschlag (17 Prozent) wurde bei 1040°C azotiert. In Abb. 10a sind weder die Linien von Calciumfluorid noch die von Calciumcyanamid, das sicher schon gebildet sein muss, zu ersehen. Die Tatsache, dass keine Linie bei $2\theta = 30^\circ$ auftritt, unterstützt unsere obige Schlussfolgerung, dass die Linie bei $2\theta = 30^\circ$ in Abb. 9b nicht die von Calciumcarbid, sondern die von Calciumcyanamid sein muss. Die nach dem Versuche abgekühlte Probe weist das Zeichen der Verschmelzung auf und gibt Abb. 10b. Die Linien von Calciumfluorid sind wieder erschienen. Die schwache Linie (221) allein zeigt das Vorhandensein von kristallinischem Calciumcyanamid an, während die anderen stärkeren (211) und (110) mit der Hauptlinie von Calciumoxyd bzw. der von Calciumcarbid zusammenfallen. Aus diesen Tatsachen kann man sagen, dass bei 1040°C das durch Azotierung entstandene Calcium-

3) M. A. Bredig, *J. Phys. Chem.*, **16**, 806 (1942)



10a



10b

Abb. 10 Diffraktometrisches Diagramm von Gemisch, $\text{CaCN}_2\text{—C}$ 83% + CaF_2 17%

- a: bei 1040°C nach Azotierung
bei 1040°C;
b: nach Abkühlung auf Zimmer-
temperatur

cyanamid mit dem zugefügten Calciumfluorid eine Flüssigkeit bildet.

Für die kritische Durchsicht des Manuskripts bin ich Herrn Professor Emeritus Dr. Nobuji Sasaki, Universität zu Kyoto, zu Dank verpflichtet. Die vorliegende Arbeit bildet einen Teil einer Grundforschung, die zwecks eines neuen Azotierprozesses des Calciumcarbides in Shin-Etsu Chem. Ind. G. m. b. H. ausgeführt wurde. 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