

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

ÜBER DIE AZOTIERREAKTION VON KÖRNIGEM CALCIUMCARBID, III

Azotierung mit Zuschlägen

VON YASUHIKO ABE

(Received July 9, 1960)

The reaction at different temperatures T between nitrogen at atmospheric pressure and calcium carbide mixed with various amounts x of calcium chloride or fluoride has been studied. It was found that the reaction is generally accelerated. Assuming that the powder particles are all spheres of the same radius a , the experimental results were arranged in the form of $l-t$ curves, where $l=(a-r)/a$, r being the radius of the still remaining carbide core at the time t . The curves have an irregular initial period followed by a straight part with an inclination S/a , the meaning of which was examined. Simple mathematical expressions for S as a function of x and T have been obtained.

The rate of passage of nitrogen through the melted calcium chloride was experimentally found to be very large in comparison with that through the solid layer of the reaction product. This rapid passage is assumed also in the liquid mixtures of the reaction product and calcium chloride or fluoride. The relation between x and the volume of nitrogen absorbed until the end of the straight part has been connected with the liquidus of the $\text{CaCN}_2 + \text{C} - \text{CaF}_2$ system and the accelerating action of calcium chloride or fluoride has been ascribed to its dissolving action on the solid reaction product layer. A tentative elucidation of the constancy of the dissolution rate S has been proposed.

Es wurde in der ersten Mitteilung¹⁾ berichtet, dass die Azotiergeschwindigkeit von zuschlagsfreiem körnigem Calciumcarbid nach dem parabolischen Zeitgesetz schnell abfällt, was dadurch erklärt werden kann, dass die um den Calciumcarbidkern gebildete Calciumcyanamid-Kohlenstoffschicht den schnellen Durchgang des Stickstoffs nach der Oberfläche des Kerns hemmt. Für technische Zwecke wird die Azotierung durch Zusatz von Calciumchlorid oder Calciumfluorid beschleunigt, ohne dass deren Wirkung als Katalysator genau bekannt ist. T. Aono²⁾ hat die Azotiergeschwindigkeit in Abhängigkeit von der zugesetzten Calciumfluoridmenge untersucht, aber nichts über die Wirkungsweise des Zuschlags gesagt. Die vorliegende Mitteilung bezieht sich auf die Kinetik der Azotierung beim Zusatz beschleunigender Substanzen.

Experimentelles

Auf die Wiedergabe apparativer Einzelheiten wird verzichtet, da die hier benutzte Versuchs-

1) Y. Abe, *diese Zeitschrift*, 29, 63 (1960)

2) T. Aono, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 7, 287 (1932)

anordnung dieselbe wie die in der ersten Mitteilung beschriebene ist. Als Reaktionsbeschleuniger wurde Calciumfluorid oder Calciumchlorid gebraucht. Calciumfluoridpulver erster Qualität wurde bei 900°C kalziniert und dann in einem Mörser gemahlen. Eine bestimmte Menge davon wurde zu 5 g Calciumcarbid im Tiegel zugemischt. Wasserfreies Calciumchloridpulver erster Qualität wurde ohne Vorbehandlung benutzt.

Versuchsergebnisse

Die Versuchsergebnisse sind in den Tabellen 1 und 2 dargestellt. Wie in der ersten Mitteilung wird die Grösse l zur bequemen Wiedergabe von Versuchsergebnissen benutzt. l ist das Verhältnis von der zur Zeit t bereits reagierten Dicke $a-r$ zum originalen Radius a des als Kugel betrachteten Carbidkorns. l lässt sich aus dem Reaktionsgrad α berechnen, der sich seinerseits experimentell als das Verhältnis vom Stickstoffvolumen, welches bis zur Zeit t von 5 g Carbidpulver absorbiert worden ist, zum Acetylenvolumen, welches sich aus 5 g frischem Carbidpulver entwickeln lässt, ergibt.

(I) Der Reaktionsverlauf beim Calciumchloridzuschlag

(1) Die $l-t$ Kurven der Azotierung bei 1000°C von 5 g körnigem Calciumcarbid mit verschiedenen Mengen zugesetzten Calciumchlorids sind in Abb. 1 dargestellt. Unter ähnlichen Versuchsbedingungen ist die Reaktionsgeschwindigkeit $-dr/dt$ mit Zuschlag immer grösser als die ohne Zuschlag bei einer vergleichbaren Reaktionsstufe. Die Kurve, die beim 1 g Calciumchloridzuschlag erhalten wurde, biegt sich anfänglich nach der Zeitachse, um dann in einen langen, geradlinigen Verlauf überzugehen. Diese Kurve als Grundkurve verfolgen alle die bei geringeren Chloridzuschlägen

Tabelle 1 Azotierverlauf von 5 g körnigem Calciumcarbid beim Calciumchloridzuschlag
Aus 5 g Calciumcarbid entwickeltes C₂H₂-Volumen: 2700 ccm

Reaktionstemperatur °C		1000					1000	1060	1100
CaCl ₂ -Zusatzmenge g	0	0.15	0.25	0.5	1.0		1.0	1.0	1.0
Korngrösse mm		ca. 0.2					ca. 0.25		
Absorbiertes N ₂ -Volumen ccm		bis zur Zeit min							
100							7.0	3.0	2.5
200		19.5	7.5	7.5	7.5		14.0	7.0	5.5
300		45.0	14.0	11.0	10.5	11.2	21.0	10.5	8.0
400			24.5	16.0	16.5	16.0	30.0	15.0	11.5
500				42.5	24.0	24.5	24.8		
600					97.0	36.0	32.0	32.5	
700						49	39.0	40.0	
800						68	48.0	49.0	
900						83.5	57.0	57.0	
1000							77.0	69.0	
1100							102.0	81.0	

Über die Azotierreaktion von körnigem Calciumcarbid, III

55

Tabelle 2 Azotierverlauf von 5 g körnigem Calciumcarbid beim Calciumfluoridzuschlag
Aus 5 g Calciumcarbid entwickeltes C₂H₂-Volumen: 2700 ccm

Reaktionstemperatur °C		1000		1060		1100		1120				
CaF ₂ -Zusatzmenge g		0.05	0.1	0.3	0.05	0.1	0.2	0.3	0.05	0.1	0.15	
Korngroße mm		ca. 0.25										
Absorbiertes N ₂ -Volumen ccm		bis zur Zeit min										
50		5	5	5	2	4	5	6	2	3	4	7
100		15	14	22	5	7	8	9	4	5	6	10
150		29	25	37	9	12	12	12	6	6	7	13
200			35	50	14	18	16	16	9	8	9	15
250				64	19	24	21	20	13	12	11	18
300					82	24	32	27	25	17	16	21
350						100	32	42	34	27	23	22
400							54	43	34	27	26	22
450								51	42	35	32	26
500									44	39	30	33
550										55	46	35
600											36	25
650												22
700												17
750												17
800												19
850												
900												
950												
1000												

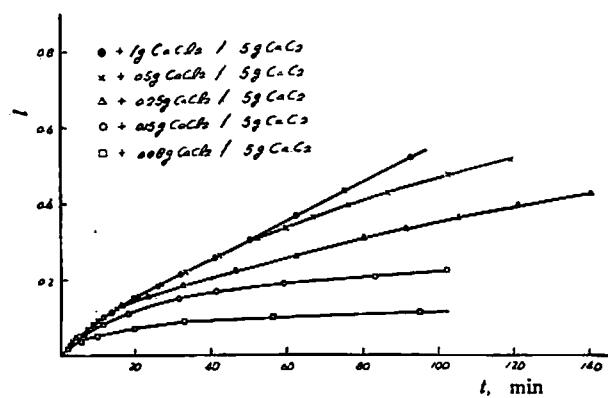


Abb. 1 Azotierverlauf beim CaCl₂-Zuschlag bei 1000°C

erhaltenen Kurven, um bei bestimmten Punkten (Wendepunkten) davon abzuweichen und dann allmählich flächer zu verlaufen.

Die Geradlinigkeit der $t-t$ Kurve bedeutet, dass sich die Oberfläche des noch nicht reagierten Carbidkerns mit einer konstanten Geschwindigkeit S zurückzieht, weil definitionsgemäß $a(dl/dt) = -dr/dt = S$ ist.

(2) Die Abhängigkeit von S von der Reaktionstemperatur. Versuche bei 1060° oder 1100°C mit geringerem Calciumchloridzuschlag sind wegen schneller Verdampfung des zugesetzten Calciumchlorids sehr schwer auszuführen. Die Ergebnisse der Versuche, die mit höchstem Calciumchloridzuschlag (20 Prozent) ausgeführt wurden, sind in Abb. 2 (oberste Linie) dargestellt, woraus sich ergibt

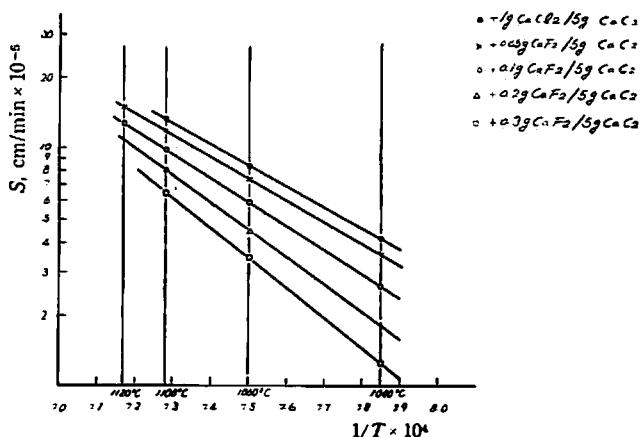


Abb. 2 S in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur

$$\ln S = \ln A - E/RT, \quad (1)$$

wo $A=223 \text{ cm/sec}$ und $E=39.6 \text{ kcal}$ ist. Diese Beziehung soll im Bereich des Zuschlagsbetrags von 20 bis 5 Prozent gelten, weil innerhalb dieses Bereichs die Neigung des geradlinigen Teils dieselbe ist (Abb. 1).

(3) Die Abhängigkeit des Wendepunktes von der Zusatzmenge von Calciumchlorid. Je grösser die Zusatzmenge ist, desto mehr Stickstoff wird bis zum Wendepunkt absorbiert. So ist aus Abb. 3 ein lineares Verhältnis ersichtlich.

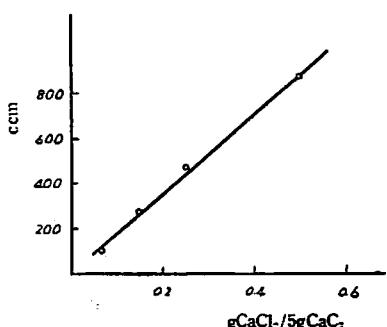


Abb. 3 Bis zum Wendepunkt absorbiertes N_2 -Volumen in Abhängigkeit von der Zusatzmenge des CaCl_2

(II) Der Reaktionsverlauf beim Calciumfluoridzuschlag

(1) Die $t-t$ Kurve. Wir haben viele $t-t$ Kurven der Azotierung von 5 g körnigem Calciumcarbid mit verschiedenen Mengen von zugesetztem Calciumfluorid und bei verschiedenen Temperaturen erhalten. Davon seien nur diejenigen bei 1100°C in Abb. 4 dargestellt. Diese Kurven sind ver-

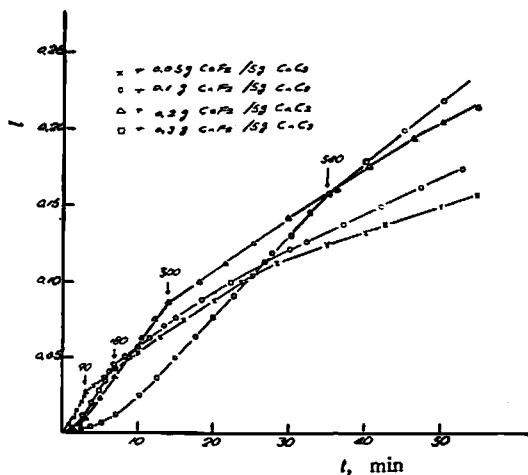


Abb. 4 Azotierverlauf beim CaF_2 -Zuschlag bei 1100°C.

schieden von den beim Calciumchloridzuschlag erhaltenen in dem Sinne, erstens, dass sie von Anfang an auseinander gehen, zweitens, dass sie bei höheren Temperaturen eine Induktionsperiode zeigen, welche mit der zunehmenden Zusatzmenge länger wird, und schliesslich drittens, dass die Neigung des dieser Periode folgenden, geradlinigen Teils von der Zusatzmenge abhängt. Die Geradlinigkeit bricht bei einem Punkt (Wendepunkt) ab, um dann allmählich in eine andere Gerade überzugehen (vgl. die bald zu veröffentlichte fünfte Mitteilung).

(2) Die Abhängigkeit von S von der Reaktionstemperatur. Trägt man $\log S$ gegen $1/T$ auf, so erhält man je eine Gerade für jede Zusatzmenge (Abb. 2, untere vier Linien), woraus sich ergibt

$$\ln S = \ln A - E/RT. \quad (2)$$

Hier sind A und E die Konstanten, die nicht von der Reaktionstemperatur, aber von der Zusatzmenge abhängig sind. Trägt man E und $\log A$, die sich aus Abb. 2 berechnen lassen, gegen die zugesetzte Fluoridmenge x auf, so erhält man eine Gerade (Abb. 5):

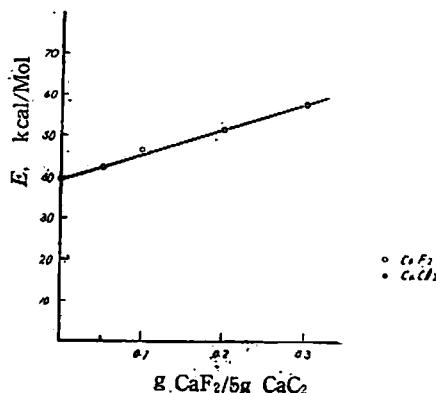
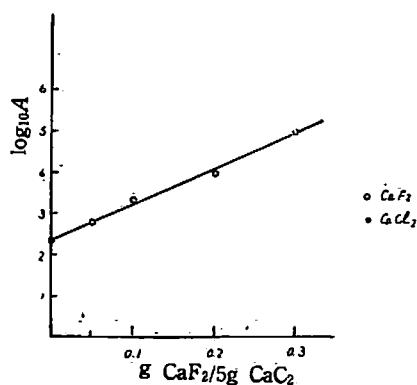
$$E = E_0 + C_x \quad (3)$$

bzw. eine andere (Abb. 6):

$$\ln A = \ln A_0 + D_x. \quad (4)$$

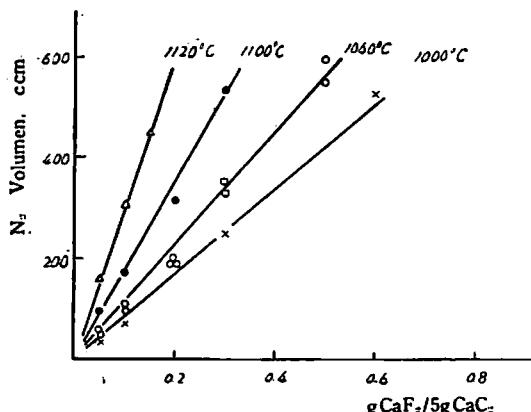
E_0 und A_0 sind die auf $x=0$ extrapolierten Werte von E bzw. A . Die Werte von C und D sind 62.6 kcal/g CaF_2 bzw. 20.6/g CaF_2 . Aus Gleichungen (2), (3) und (4) erhält man die Beziehung

$$\ln S = (\ln A_0 + D_x) - (E_0 + C_x)/RT \quad (5)$$

Abb. 5 E in Abhängigkeit von der Zusatzmenge des CaF_2 Abb. 6 A in Abhängigkeit von der Zusatzmenge des CaF_2

Es ist sehr interessant, dass A_0 und E_0 zahlenmäßig A bzw. E im Fall des Calciumchloridzuschlags gleich sind.

(3) Die Abhängigkeit des Wendepunktes von der Zusatzmenge. Wie es beim Calciumchloridzuschlag der Fall war, so ist auch hier das Stickstoffvolumen, welches bis zum Ende des ersten, geradlinigen Teils (dem Wendepunkt) absorbiert worden ist, der Zusatzmenge des Calciumfluorids proportional (Abb. 7). Der Proportionalitätsfaktor nimmt mit der Reaktionstemperatur zu.

Abb. 7 Bis zum Wendepunkt absorbiertes N_2 -Volumen in Abhängigkeit von der Zusatzmenge des CaF_2 bei verschiedenen Temperaturen

(III) Die Durchlässigkeit der geschmolzenen Calciumchloridschicht für Stickstoff

Zum Zwecke der Diskussion wurde der folgende Versuch ausgeführt. In einen Nickeltiegel wurden zuerst eine Schicht von 5 g Calciumcarbidkörner von 60–80 Maschen, dann darauf ein 150-maschiges Nickeldrahtnetz und dann schliesslich darauf eine Schicht von 5 g Calciumchlorid gelegt und die Absorptionsgeschwindigkeit von Stickstoff bei 1000°C gemessen. Eine konstante Geschwindigkeit von 4 ccm/min wurde beobachtet, während die absorbierte Stickstoffmenge von 50 ccm bis zu 200 ccm zunahm. Nach der Reaktion wurde gefunden, dass die hellbraune Calciumchlorid-

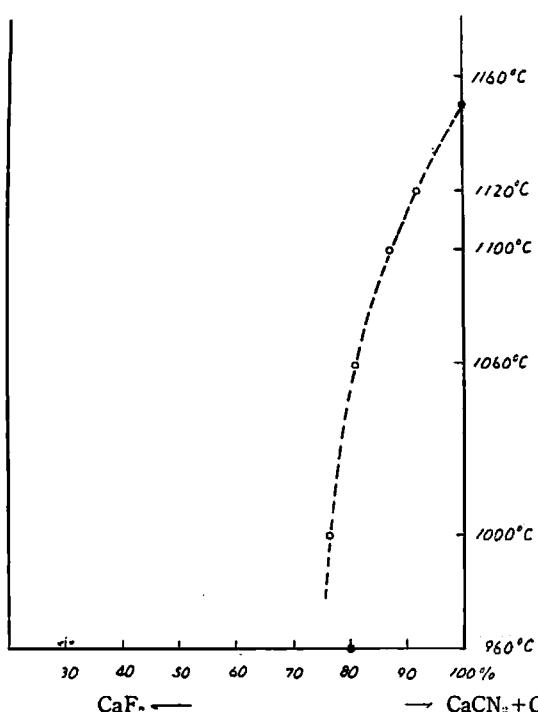
schicht oberhalb des Drahtnetzes nahezu stickstofffrei war und die schwarze Carbidschicht unterhalb des Drahtnetzes einen dem Volumen von ca. 200 ccm entsprechenden Stickstoffgehalt aufwies. Daraus lässt sich die Durchlässigkeit in der Längsrichtung einer 1 cm langen, 1 cm² grossen Säule geschmolzenen Calciumchlorides für Stickstoff bei einem atmosphärischen Druck zu 0.003 ccm/sec. cm berechnen, wobei der Stickstoffdruck auf der Austrittsfläche gleich Null gesetzt ist. Die Schichtdicke von der Calciumchloridschmelze um die Carbidkugel beträgt 0.01 mm, wenn sich 1 g Calciumchlorid auf die gesamte Oberfläche von 5 g Carbidkugeln vom Durchmesser 0.2 mm gleichmäßig verteilt. Die gesamte Schicht kann also bei 1000°C ungefähr 1000 ccm Stickstoff pro Sekunde durchlassen, während die Aufnahmegeschwindigkeit in unseren bisher beschriebenen Versuchen höchstens nur 1-2 ccm/sec beträgt. Die Durchlässigkeit der Calciumchlorid-Calciumcyanamidschmelze oder der Calciumfluorid-Calciumcyanamidschmelze wurde nicht gemessen. Sie mag vielfach kleiner als die der Calciumchloridschmelze sein, der Durchgang des Stickstoffs in diesen Schmelzen kann nicht ein geschwindigkeitsbestimmender Prozess der Azotierung sein.

Diskussion

(1) Die Beziehung des Wendepunktes zur Liquiduskurve des Calciumfluorid-Calciumcyanamid + Kohlenstoffsystems. Aus dem Stickstoffvolumen, welches bis zum Wendepunkt absorbiert worden ist, kann man die bis dahin gebildete Menge von Calciumcyanamid und folglich dessen Molprozent im Gemisch mit dem zugesetzten Calciumfluorid berechnen. Trägt man dieses Molprozent als Abszisse gegen die Reaktionstemperatur als Ordinate auf, so erhält man die in Abb. 8 mit O bezeichneten vier Punkte. Andererseits liegt nach H. H. Franck³⁾ der Schmelzpunkt des Gemisches von Calciumcyanamid mit äquivalenter Menge Kohlenstoff bei 1144°C, wobei Calciumcyanamid gemäss der Reaktion: $\text{CaCN}_2 + \text{C} \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{CN})_2$ teilweise in Calciumcyanid umgewandelt ist. Nach dem Autor sinkt der Schmelzpunkt durch Zusatz von Calciumfluorid zu 20 Prozent auf 960°C ab. Diese zwei Punkte sind in Abb. 8 mit ● eingezeichnet. Nimmt man Ungenauigkeiten bei der Bestimmung der obigen vier Punkte in Betracht, so darf man annehmen, dass die genannten sechs Punkte zusammen die Liquiduskurve auf der Cyanamidseite des Calciumfluorid-Calciumcyanamid + Kohlenstoffsystems bilden, auf welcher die Schmelze an Cyanamid als gesättigt betrachtet werden kann. Diese Schlussfolgerung steht auch in Einklang mit unserem röntgenspektroskopischen Befund, der in der zweiten Mitteilung⁴⁾ berichtet wurde. Das durch Azotierung entstandene Calciumcyanamid bildet mit einer Menge vom zugesetzten, bei der Reaktionstemperatur noch festen Calciumfluorid eine am Fluorid gesättigte Schmelze. Während sich das Cyanamid weiter bildet, wächst die Schmelze an Gewicht unter Beibehaltung ihrer konstanten Zusammensetzung bis das zugesetzte Fluorid vollständig aufgelöst wird. Dann nimmt die Konzentration der Schmelze an Cyanamid immer zu, bis sie schliesslich daran gesättigt wird. Ähnliche Verhältnisse lassen sich auch beim Calcium-

3) G. Petersen und H. H. Franck, *Z. anorg. all. Chem.*, **237**, 1 (1938)

4) Y. Abe, *diese Zeitschrift*, **30**, 45 (1960)

Abb. 8 Liquiduskurve des $\text{CaCN}_2 + \text{C} - \text{CaF}_2$ -Systems

chloridzusatz vermuten, was aber wegen der hohen Flüchtigkeit von Calciumchlorid bei höheren Temperaturen experimentell nicht leicht zu bestätigen ist. Ein bemerkenswerter Unterschied ist, dass Calciumchlorid in Gegesatz zu Calciumfluorid bei der Reaktionstemperatur schon geschmolzen ist und demzufolge eine glatte auflösende Wirkung von Anfang an zu erwarten ist.

(2) Die Wirkungsweise der Zuschläge. Zur Überlegung dieses Problems wollen wir die bisher erhaltenen, experimentellen und theoretischen Folgerungen zusammenfassen. Die Reaktion zwischen Calciumcarbid und Stickstoff ist eigentlich sehr schnell (die erste Mitteilung¹¹). Der parabolische Abfall der Reaktionsgeschwindigkeit wird durch die Annahme erklärt, dass der schnelle Zutritt des Stickstoffs an die frische Oberfläche von Calciumcarbid durch die wachsende, feste Calciumcyanamid-Kohlenstoffsschicht erschwert wird (die erste Mitteilung). Die Zuschläge wirken auf die feste Schicht auflösend, und die so entstandene Schmelze hat eine Durchlässigkeit für Stickstoff, die gegenüber derjenigen der festen Schicht als unendlich gross angesehen werden kann. Aus dieser Zusammenfassung kann man folgern, dass die Zuschläge die sich um den Carbidkern bildende feste Cyanamidschicht fortlaufend von aussen in die Schmelze umwandeln, um dadurch den schnelleren Zutritt des Stickstoffs an die Carbidoberfläche zuzulassen.

Betrachten wir auch hier die Carbidkörner als ebenso viele Kugeln von demselben Radius a , so besteht die in Anwesenheit eines Zuschlags reagierende Carbidkugel aus der noch unreagiert gebliebenen Carbidkugel vom Radius r , der die Kugel umschliessenden festen Cyanamid-Kohlenstoffsschicht von der Dicke c und der auswendigen Hülle der Schmelze. Die Gestalt der flüssigen Hülle ist in reaktionskinetischer Hinsicht gleichgültig, da diese gegen den Durchgang des Stickstoffs nur

Über die Azotierreaktion von körnigem Calciumcarbid, III

61

einen geringfügigen Widerstand leistet.

Die Reaktionsgeschwindigkeit kann auch in diesem Fall durch

$$-dr/dt = k/c$$

gegeben werden, wo k denselben Wert wie im parabolischen Zeitgesetz hat. Die Reaktion mit dem Zuschlag weist einen geradlinigen Teil in der $t-t$ Kurve auf, wo $-dr/dt$ offenbar einen konstanten Wert S hat. Daraus folgt unmittelbar, dass dort auch die Dicke der festen Cyanamid-Kohlenstoff-Kugelschale konstant bleibt. Das bedeutet aber, dass die Auflösungsgeschwindigkeit der Kugelschale der Reaktionsgeschwindigkeit S gleich sein muss.

Es wurde oben gezeigt, dass in der Azotierungskurve mit dem Calciumfluoridzuschlag das Ende des geradlinigen Teils dem Sättigungspunkt der Schmelze an Calciumcyanamid entspricht. Die Auflösung von Cyanamid muss dann bis zur Sättigung mit einer konstanten Geschwindigkeit vor sich gehen. Dieser offensichtliche Widerspruch lässt sich aber durch die nicht sehr willkürliche Annahme überwinden, dass das durch Reaktion entstandene Gemisch von Cyanamid und Kohlenstoff an sich nicht löslich ist, und dass es in einen löslichen Zustand mit einer konstanten Geschwindigkeit S übergeht, welche gegenüber der eigentlichen Auflösungsgeschwindigkeit sehr klein ist. Auf diese Weise kann man auch die grosse Temperaturabhängigkeit von S oder den grossen E Wert von 39.6 kcal in der Gleichung (1) verstehen, denn der Auflösungsvorgang hat im allgemeinen eine viel kleinere Aktivierungsenergie.

Andererseits ist es sehr wahrscheinlich, dass das Gefüge des frisch entstandenen Gemisches von Cyanamid und Kohlenstoff und folglich auch die Umwandlungsgeschwindigkeit desselben von der Reaktionstemperatur stark beeinflusst werden kann. In den E Wert muss also ausser der echten Aktivierungsenergie der Umwandlung eine der Temperaturabhängigkeit der Struktur entsprechende Grösse mit eingerechnet sein. Mit dieser Sachlage in Zusammenhang steht wohl auch die Tatsache, dass der Wert von S von der Zusatzmenge von Calciumfluorid abhängt, was sonst nicht verständlich ist. Dieses Problem und auch die bedeutungsvolle Tatsache, dass die Werte von E und A bei abnehmender Zusatzmenge vom Fluorid beziehungsweise zu den entsprechenden Werten beim Calciumchloridzusatz konvergieren, sollen einer späteren Überlegung überlassen werden.

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 besten Dank aussprechen.

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