

Über den Verlauf der Bindung der Stickstoffoxyde an Calciumoxyd

Von

Branko S. Brčić, Danilo Dobčnik und Ljubo Golič

Aus dem Laboratorium für anorganische Chemie der Universität Ljubljana

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 30. September 1963)

Die Resultate isothermer Messungen der Sorption der Stickoxyde an CaO bei verschiedenen Drücken (0,05 bis 1 Atm) und bei Temperaturen von 20 bis 650°C werden wiedergegeben. Im untersuchten Temperaturintervall verläuft die Reaktion unter Bildung von Calciumnitrat mit kleinen Nitritbeimengungen. In bezug auf die Kinetik der Bildung kann man das untersuchte Temperaturintervall für 1 Atm Stickoxyde-Druck in drei Bereiche einteilen: unter 50°C, von 50 bis 400°C und von 450 bis 610°C. In den ersten zwei Bereichen findet die Reaktion im System fest—gasförmig statt, während im dritten die Gasphase mit einer mehr oder weniger ausgeprägten Schmelze reagiert.

Angeregt durch unsere bisherigen Arbeiten¹, entschlossen wir uns, die Reaktion der Stickstoffoxyde mit Calciumoxyd zu untersuchen. Dies war schon Gegenstand verschiedener Patente. Ausführlichere Arbeiten wurden erst in neuerer Zeit veröffentlicht. *Briner, Lugrin* und *Monnier*² haben die Einwirkung des Stickstoffdioxydes und Monoxydes auf CaO und CaCO₃ im Temperaturbereich von 15 bis 400°C untersucht. Ausführlichere Untersuchungen, doch nur im Temperaturintervall von 360 bis 470°C, wurden von *Gut, Abd-Ellatif* und *Guyer*³ veröffentlicht. Dort ist die Kinetik der Bindung der Stickoxyde ausführlich wiedergegeben, doch ist weder das Entstehen der Schmelze im System CaO—Ca(NO₃)₂¹, noch der pastöse Zustand, den schon *Briner, Lugrin* und

¹ B. S. Brčić, L. Golič, J. Jernejčič, J. Šiftar und B. Volavšek, Mh. Chem. **93**, 550 (1962).

² E. Briner, J. P. Lugrin und R. Monnier, Helv. chim. Acta **13**, 64 (1930).

³ G. Gut, M. J. Abd-Ellatif und A. Guyer, Helv. chim. Acta **45**, 506 (1962).

Monnier beobachtet haben, erwähnt. In keiner der zitierten Arbeiten ging man unseres Wissens auf Temperaturen bis 600°C oder bis zur maximalen Sorptionsgrenze. Darum möchten wir mit unseren Messungen diese Beobachtungen über das ganze Temperaturintervall ergänzen.

Experimenteller Teil

Ausgangsstoffe. CaO wurde immer frisch aus CaCO₃ (p. a. nach *Lawrence-Smith, Schering-Kahlbaum*, Berlin) bereitet. Um jede Verunreinigung (CO₂, H₂O) durch eine Übertragung zu verhindern, wurde CaO direkt auf der später beschriebenen Sorptionsmessungsapparatur präpariert. Die Probe wurde immer binnen 90 Min. auf 900° erhitzt und dann 30 Min. auf dieser Temperatur gehalten. Die Vollständigkeit des Zerfalls wurde mit der Ausdehnungsdifferenz der Spirale kontrolliert. Eine längere Glühzeit würde die spezifische Oberfläche des CaO verkleinern. Die spezifische Oberfläche des so entstandenen CaO war $5,0 \pm 0,2 \text{ m}^2/\text{g}$.

Die Stickoxyde wurden aus rauchender Salpetersäure p. a. und P₂O₅ hergestellt. Im Gasentwickler (s. Abb. 1) wurde HNO₃ auf P₂O₅ getropft und je nach Bedarf gekühlt oder erwärmt. Vor dem Eintritt der Gasmischung in den Meßteil der Apparatur mußte sie noch zwei Trockentürme mit P₂O₅ auf Glaswolle passieren. So war im Meßteil eine trockene Mischung der Stickoxyde, die aus N₂O₅ entstanden und deren Zusammensetzung durch die Versuchstemp. gegeben war⁴.

Für die Messungen diente uns eine Thermowaage, welche die kontinuierliche Verfolgung der Reaktion ermöglicht. Das vertikale Rohr besteht aus zwei Teilen, die durch einen gekühlten Schliff miteinander verbunden sind. Der obere Teil ist ein Pyrexglasrohr, in welchem sich die Quarzspirale (Empfindlichkeit 0,325 mm/mg, Tragfähigkeit 500 mg), die als Gewichtsindikator dient, befindet. Der untere Teil ist eine Quarzglaseprouvette, in welcher sich die Pt-Schale mit der Probe und ein Thermoelement (Pt—Pt/Rh) befinden. Die Pt-Schale ist mit der Quarzspirale mit einem Quarzfaden verbunden. Die Ausdehnung der Spirale wurde mit einem Kathetometer mit der Genauigkeit 0,05 mm im 300 mm-Bereich und 0,005 mm im 30 mm-Bereich verfolgt. Der Rohrofen ermöglicht ein programmäßiges Erhitzen oder das Glühen bei bestimmter Temperatur. Im ersten Fall ist die Regulation manuell, im zweiten Fall automatisch mit einem Thermoregulator und Steuerthermoelement (Ni—Ni/Cr).

Auf dem vertikalen Rohrsystem sind die Anschlüsse für die Vakuumpumpe, Manometer und für den Stickstoffoxyd-Entwickler angebracht.

Die für den Versuch angewandte Einwaage (100 mg CaCO₃) wurde durch die Größe der Pt-Schale und die Tragfähigkeit der Spirale begrenzt. Nach der Zusammenstellung der Apparatur (Montage der Quarzeprouvette, Heben des Ofens) wurde CaCO₃ zum CaO geglüht. Bei dieser Operation war der Meßteil mit der Atmosphäre verbunden. Nach beendigtem Glühen wurde der Meßteil mit einer zweistufigen Rotationspumpe evakuiert und auf die Versuchstemp. gekühlt. Wenn der Ofen und das Rohr auf der Versuchstemp. thermostatiert waren, ließ man die Stickoxyde zum CaO ein. In weniger als 2 Min. wurde der gewünschte Druck (bei kleineren Drücken noch

⁴ *P. Pascal*, Nouveau traité de chimie minérale, Tome X, S. 364 f., Paris: Masson, 1956.

früher) erreicht und dann die Messung eingesetzt. Im Temperaturintervall von 150 bis 400°C wurden die Messungen schon nach 24 Stdn. beendet, bei Zimmertemp. und über 450°C dauerten sie mehrere Tage.

Die obere Temperaturgrenze, bei welcher unter unseren Bedingungen eine Reaktion noch stattfindet, wurde festgestellt durch Beobachtung des Systems CaO—Stickstoffoxyde bei einer höheren Temperatur, die ständig

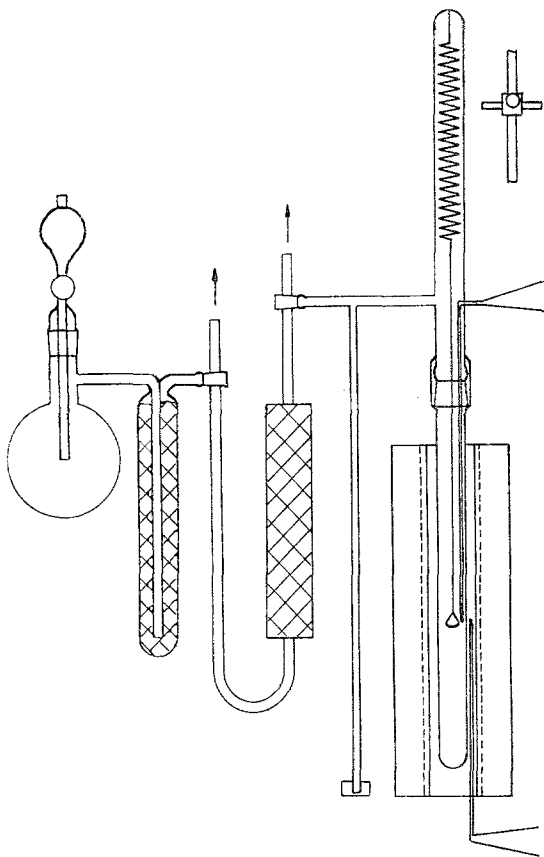


Abb. 1. Schema der Apparatur für die kontinuierliche gravimetrische Verfolgung der Sorption der Stickstoffoxyde an Calciumoxyd

um 10°C erniedrigt wurde, bis die Reaktion eintrat. Nach jeder Erniedrigung der Temp. hatte man das System 240 Min. konstant gehalten und erst dann weitergekühlt.

In dem Reaktionsprodukt wurde der Nitritstickstoff nach *Abeledo* und *Kolthoff*⁵ und der Gesamtstickstoff nach *Devarda*⁶ bestimmt. Der Versuch wurde so beendet, daß man nach der Messung den Ofen entfernte, die Quarzeprouvette mit einem Luftstrom kühlt und gleichzeitig die Stickoxyde

⁵ C. A. Abeledo und I. M. Kolthoff, J. Amer. chem. Soc. **53**, 2896 (1931).

⁶ W. F. Hillebrand, G. E. F. Lundell, H. A. Bright und J. I. Hoffman, Appl. Inorg. Analysis, 2nd Ed., S. 786, New York: Wiley, 1953.

absaugte. Die Probe wurde so rasch gekühlt, daß eine weitere Bindung der Stickstoffoxyde oder eine Zersetzung des Calciumnitrats verhindert war. Die Veränderungen der Ausdehnung der Spirale bei dieser Operation waren nämlich unmeßbar.

Der gesamte Temperaturbereich wurde in Intervallen von 50° untersucht, nur bei der Bestimmung der oberen Reaktionsgrenze betragen die Intervalle 10°.

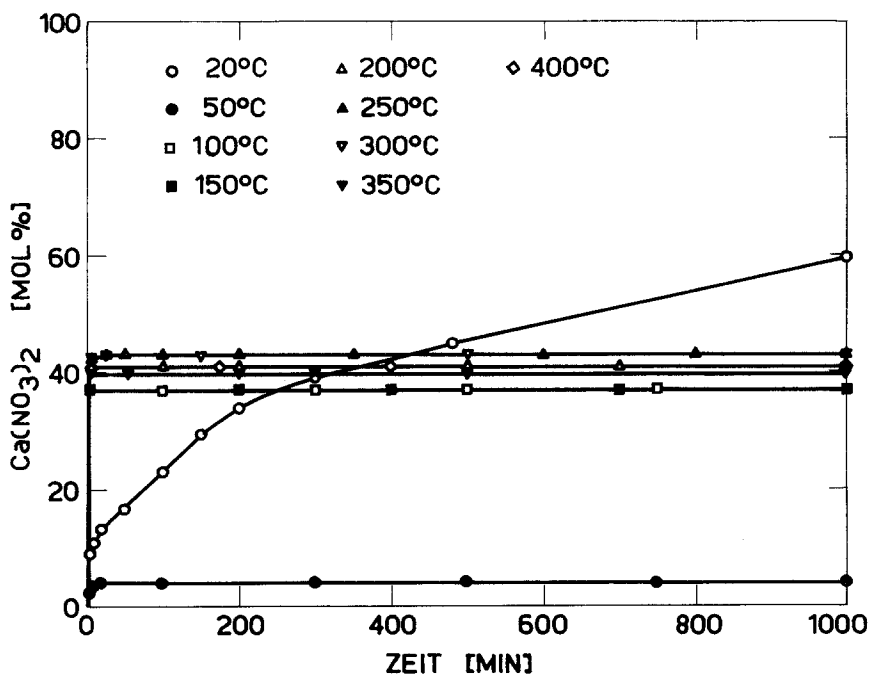


Abb. 2. Zeitabhängigkeit der Calciumnitratbildung bei 20 bis 400°C und 1 Atm Stickoxyde-Druck

Resultate und Diskussion

Die Resultate sind in Abbildungen wiedergegeben, in welchen als Ordinate das entstandene Calciumnitrat (in Molprozent), als Abszisse die Zeit aufgetragen sind. Die Resultate zeigen den Durchschnitt mehrerer Messungen, die in den Grenzen ± 2 Mol% reproduzierbar sind. Bei dieser Darstellung wird angenommen, daß die ganze Zunahme des Gewichtes nur der Entstehung des $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ zuzuschreiben ist, weil nur wenig $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ entsteht. Maximal bildet sich Nitritstickstoff bei 150°C, wo er 6% des Gesamten ausmacht, über 350°C aber nur 2%. Auch mit der Zeit verringert sich die Menge des Nitritstickstoffs. So gab es z. B. bei 300°C nach 40 Min. 4,3%, nach 180 Min. 2,6% und nach 1200 Min. nur noch 1,9% Nitritstickstoff.

Abb. 2 stellt die Messungen zwischen Zimmertemperatur und 400°C, bei 1 Atm. Stickoxyde-Druck, dar. Außer der Kurve bei Zimmertem-

peratur ist für alle anderen charakteristisch, daß sie schnell einen maximalen Wert erreichen und dann fast konstant bleiben. Diese Zeit ist kleiner als 5 Minuten. Tab. 1 zeigt die Menge des $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, die bei verschiedenen Temperaturen entsteht.

Tabelle 1

T ° C	Maximale Menge des gebildeten $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ Mol%
50	4
100	37
150	37
200	41
250	43
300	43
350	40
400	41

Die Kurve bei Zimmertemperatur unterscheidet sich von allen anderen in diesem Temperaturintervall. Die Sorption verläuft nämlich bei dieser Temperatur kontinuierlich bis zu hohen Werten (94,5 Mol% in 4200 Min.).

Abb. 3 zeigt die Messungen über 450°C , ebenfalls für 1 Atm. Stickoxyde-Druck. Die Reaktion verläuft hier am Anfang sehr schnell, dann aber immer langsamer. Mit der Erhöhung der Temperatur wird der Unterschied der beiden Geschwindigkeiten immer undeutlicher.

In Abb. 4 sind die Resultate der Messungen im ganzen Temperaturintervall für 0,1 Atm. Stickoxyde-Druck ersichtlich. Die 20° -Kurve ist sanft geneigt und zeigt, daß 6,5 Mol% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ erst nach 4300 Min. gebildet werden. Im Intervall von 150 bis 350°C sind die Resultate denen bei 1 Atm. analog, nur daß die Sorption hier langsamer verläuft. Im Bereich 400° bis 450°C entstehen nach längerer Zeit wieder über 40 Mol% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Die obere Sorptionsgrenze verschiebt sich jetzt zu niedrigerer Temperatur, so daß bei 500°C die Menge des $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ von 250 bis 1580 Min. konstant bleibt, u. zw. 1,8 Mol%.

Abb. 5 gibt die Druckabhängigkeit der Nitratbildung bei 300°C wieder. Der Grenzwert des $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ist in allen vier Fällen gleich, die Reaktionsgeschwindigkeit aber verschieden. Analoge Stickoxyde-Druckabhängigkeit zeigt Abb. 6 für die Temperatur 450°C , die Menge des gebildeten $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ist aber viel höher. Bei kleinerem Druck ist der Übergang von der großen Sorptionsgeschwindigkeit am Anfang zu kleinen Sorptionsgeschwindigkeiten weniger scharf. Bei 0,05 Atm. ist kein Übergang mehr sichtbar.

Ein Vergleich der Abbildungen für 1 Atm. Stickoxyde-Druck zeigt, daß man die erhaltenen Resultate in drei verschiedene Typen gruppieren

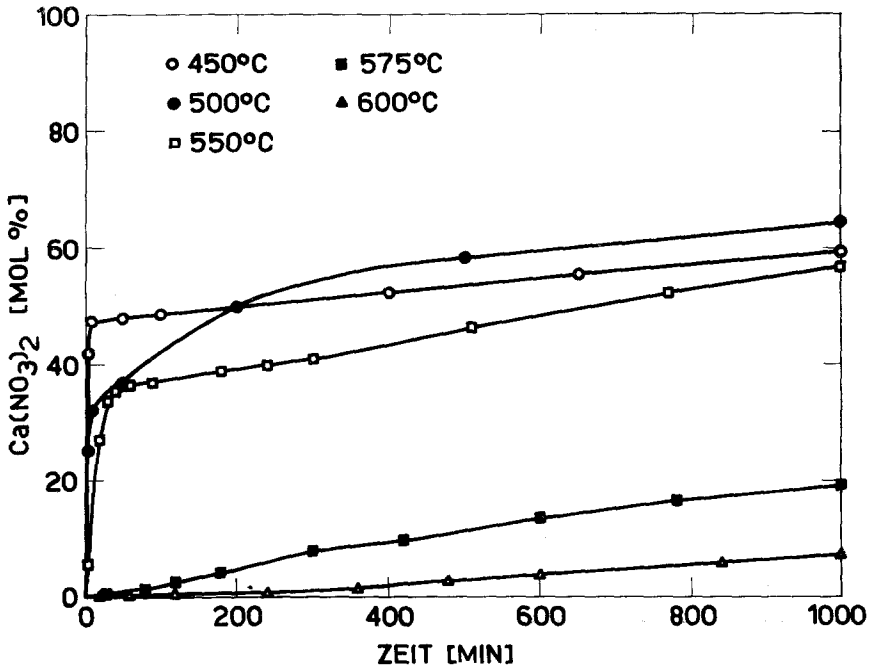


Abb. 3. Zeitabhängigkeit der Calciumnitratbildung bei 450 bis 600°C und 1 Atm Stickoxyde-Druck

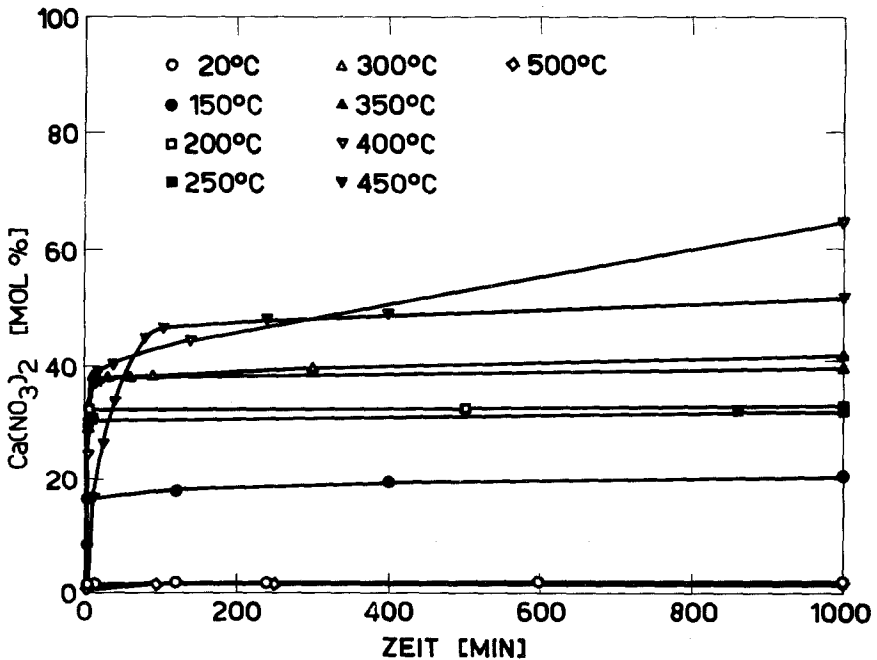


Abb. 4. Zeitabhängigkeit der Calciumnitratbildung bei verschiedenen Temperaturen und 0,1 Atm Stickoxyde-Druck

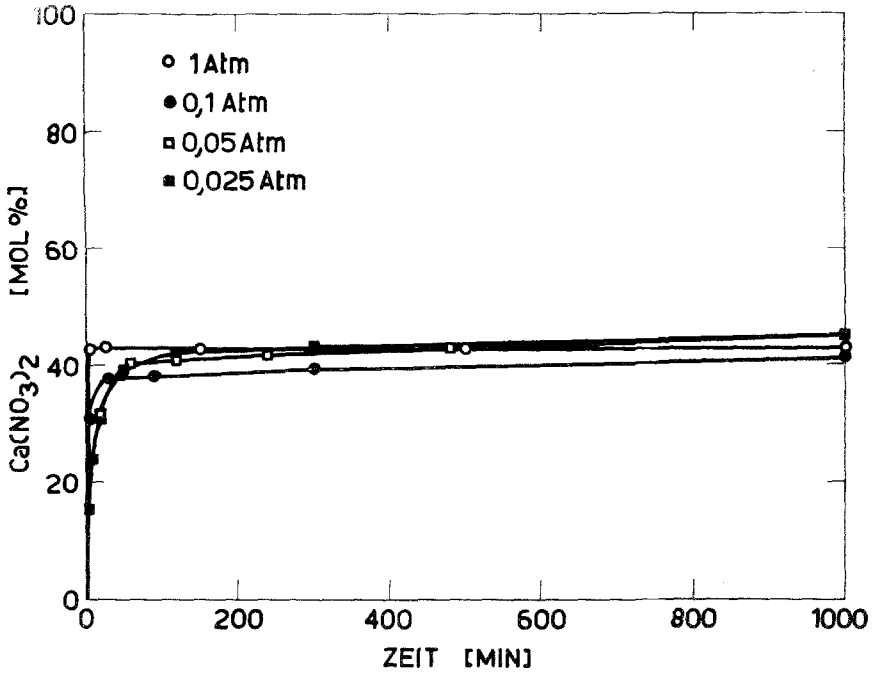


Abb. 5. Zeitabhängigkeit der Calciumnitratbildung bei 300° C für verschiedene Stickoxyde-Drucke

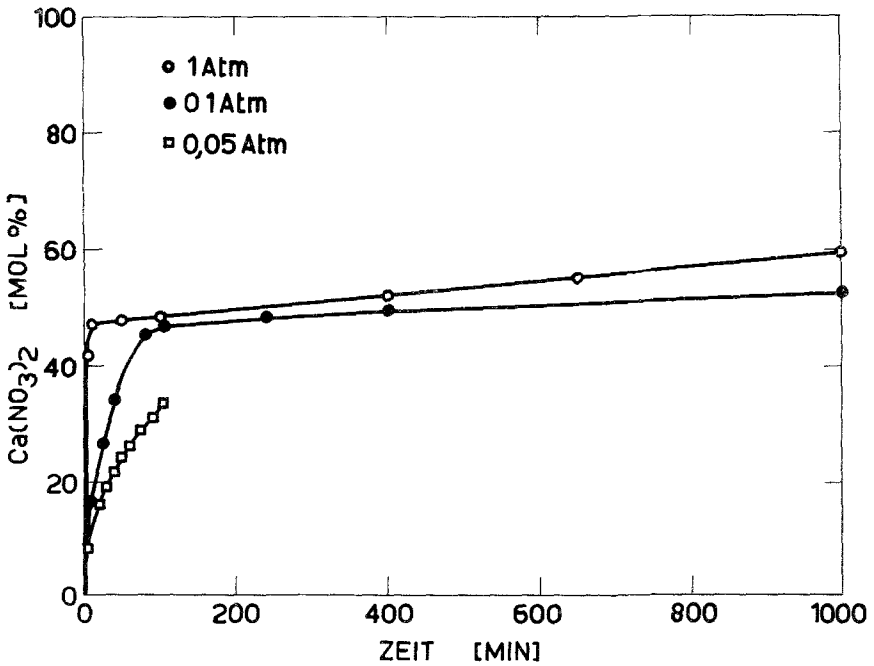


Abb. 6. Zeitabhängigkeit der Calciumnitratbildung bei 450° C für verschiedene Stickoxyde-Drucke

muß. Zum ersten Typ gehören die Kurven unter 50°C, wo es mit der Zeit kontinuierlich zu einer hohen $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Bildung kommt. Bei Zimmertemperatur ist der N_2O_5 -Gehalt in der Gasmischung ziemlich hoch⁴, so daß für die Umsetzung die Einwirkung des N_2O_5 auf CaO maßgebend ist. So entstandenes $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ bildet keinen kompakten Belag und ist kein Hindernis für eine weitere Reaktion.

Zum zweiten Typ gehören die Kurven für die Temperatur von 50 bis 400°C. In diesem Intervall kommt es an der Oberfläche sehr schnell zur Ausbildung einer Nitratschicht, welche dann die weitere Diffusion der Stickoxyde und damit die weitere $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Bildung verhindert. Deswegen ist hier die Menge des gebildeten $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ in allen Fällen gleich (40 Mol%) und wahrscheinlich von der CaO -Oberfläche abhängig. Das sieht man bei allen Messungen von 100 bis 400°C. Die Werte für 50°C sind aber viel niedriger, unserer Meinung nach wegen der Zusammensetzung der Gasphase, in welcher N_2O_4 vorherrscht. Für dieses ist wahrscheinlich schon eine sehr dünne $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Schicht ein Hindernis für eine weitere Reaktion bei dieser niedrigen Temperatur.

Der dritte Typ findet im Temperaturbereich über 400°C statt. Hier steht die Gasphase mit einer mehr oder weniger ausgeprägten Schmelze in Berührung. Darum sind die Kurven aus einem steilen und einem sanft geneigten Teil zusammengesetzt. Der steile Teil stellt die oberflächliche Bildung des $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ vor, der sanft geneigte Teil aber das Lösen der Stickoxyde—Sauerstoff-Mischung in der Schmelze, was zu einer weiteren Bildung des $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ führt. In diesem Fall entsteht keine Schutzschicht, darum verläuft die Umsetzung bis zu hohen Mol% an $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

Tabelle 2. Versuche bei 1 Atm Stickoxyde-Druckes

T ° C	Dauer der Versuchs- unterbrechung	Menge des gebildeten $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
	Min	Mol%
450	2000	74,5
500	2495	82,4
550	2000	61,5
575	1500	19,6
600	1815	12,8

Bei einer Erhöhung der Temperatur nähern wir uns immer mehr der Temperatur, bei welcher $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ zerfällt, so daß seine Bildung erschwert wird. Bei 575°C ist die Nitratbildung mit einer kleinen Kurvenneigung fast linear von der Zeit abhängig. Die Neigung ist bei 600°C noch kleiner, bei 610°C jedoch ist die obere Sorptionsgrenze.

Die Messungen bei 0,1 Atm. Stickoxyde-Druck bestätigen diese Voraussetzungen. Bei 20°C entsteht eine Nitratschicht [1,8 Mol% an

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$], doch ist die Konzentration des N_2O_5 bei diesem Druck sehr klein. Für andere Stickstoffoxyde aber ist das gebildete $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ bei dieser Temperatur ein Diffusionshindernis. So ist die 20°-Kurve jener bei 50°C und 1 Atm. ähnlich. Eine gleiche Verschiebung kann man auch bei der oberen Sorptionsgrenze beobachten. Es scheint, daß die langsam gebildete Schicht des $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ diffusionsdurchlässiger ist als die schnell gebildete, besonders bei höheren Temperaturen. Das sieht man aus den Resultaten bei 400°C, wo bei 1 Atm die Ausbeute mit 40 Mol% begrenzt ist, während sie bei 0,1 Atm diesen Wert übersteigt.

Tabelle 3. Versuche bei 0,1 Atm Stickoxyde-Druckes

T °C	Dauer der Versuchs- unterbrechung	Menge des gebildeten $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
	Min	Mol%
400	4120	80,4
450	5580	78,4
500	1585	1,8

Das gleiche sieht man auch bei allen Kurven im Temperaturbereich von 20 bis 350°C, wo überall die Menge des gebildeten $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ mit 40 Mol% limitiert ist. Über 400°C kommt es auch hier zur Schmelze, so daß für die Reaktion das Lösen der Stickoxyde—Sauerstoff-Mischung in der Schmelze maßgebend ist. Bei diesem niedrigen Druck ist die Temperaturabhängigkeit der Stickoxyde-Bindung viel ausgeprägter, so daß bei 500°C nur noch 1,8 Mol% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ entstehen. 510°C ist dabei die obere Sorptionsgrenze.

Aus den wiedergegebenen Resultaten folgt, daß man bei dem Verlauf der Bindung der Stickoxyde an CaO außer einer Reihe anderer Faktoren auch das Entstehen der Schmelze im System $\text{CaO—Ca}(\text{NO}_3)_2^1$ und die Dynamik der Stickoxyde-Gleichgewichte berücksichtigen muß.

Dem Fonds „Boris Kidrič“ danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.