

Die thermische Zersetzung der Erdalkalinitrate*

Von

Franco Lazarini und Branko S. Brčić

Aus dem Laboratorium für anorganische Chemie
der Universität Ljubljana

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 14. Mai 1966)

Die Zersetzung von Calcium-, Strontium- und Bariumnitrat wurde thermogravimetrisch untersucht. Die Zersetzungstemperaturen wurden bei einer Erwärmungsgeschwindigkeit von 5° C/min festgestellt und isotherme Messungen in einem breiterem Temperaturintervall ausgeführt. Die Bedingungen, bei welchen $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ quantitativ zu BaO_2 zerfällt, werden angegeben und der Einfluß der Menge des Nitrates, der Atmosphäre (O_2 , N_2) und der Schmelze auf die Zersetzungsgeschwindigkeit untersucht.

The decomposition of calcium, strontium and barium nitrates has been studied by thermogravimetric analysis. The decomposition temperature has been determined at a heating rate of 5° C/min and isothermal measurements are given for various temperatures. The experimental conditions for quantitative transition of $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ to BaO_2 are given. The influence of different factors such as the quantity of nitrates, atmosphere (nitrogen, oxygen) and melt on the decomposition have been determined.

Die thermische Zersetzung der wasserfreien Nitrate wurde verhältnismäßig oft untersucht. Im Gegensatz zu dem komplizierten Zersetzungsmechanismus der kovalenten Nitrate ist die Zersetzung der ionischen Nitrate etwas einfacher. Wie *Field* und *Hardy*¹ meinen, ist die erste Zersetzungstufe eine Nitritbildung, die weitere Zersetzung sei aber von der thermischen Stabilität des Nitrites abhängig. Alkalinitrite sind beständig, deswegen können sie beim Zerfall der Alkalinitrate isoliert werden; bei den Erdalkalinitraten verläuft die Zersetzung bis zum Oxid,

* Auszug aus einem Teil der Magisterarbeit von *F. Lazarini*.

¹ *B. O. Field* und *C. I. Hardy*, *Quart. Rev. chem. Soc.* **18**, 361 (1964).

weil die Nitrite weniger beständig sind. Der Zersetzungsmechanismus kompliziert sich hier noch durch eine Reoxydation des Nitrits zu Nitrat². Wenn aber das Nitrit völlig unbeständig ist, wie dies z. B. beim Blei der Fall ist, bildet sich gleich das Oxid. Es wurde aber auch hier Nitritbildung spektroskopisch beobachtet³. Nach *Addison* und *Logan*⁴ wächst die thermische Stabilität der Erdalkalinirate, wenn die Polarisationskraft des Kations (e/r^2) abnimmt. Dies gibt Tab. 1 wieder.

Tabelle 1

Metall	e/r^2	Zersetzungstemp. des Nitrates, °C
Be	17,0	125 ⁵
Mg	3,3	450 ⁵
Ca	1,8	575 ⁶
Sr	1,2	635 ⁶
Ba	1,0	675 ⁶

In der Literatur sind verschiedene Zersetzungstemperaturen für die Erdalkalinirate zitiert. Bei den in der Tab. 1 wiedergegebenen Temperaturen⁶ kann man das Entstehen der Bläschen der Zersetzungsprodukte in den geschmolzenen Nitraten beobachten. Auf Grund von *TG*-Messungen gibt *Duval*⁷ als Zersetzungstemperatur für $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 475° C an, während beim $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ die Zersetzung von 280° C an ganz langsam verläuft und erst bei 600° C beträchtlich wird. In beiden Fällen bleiben die Oxide zurück. Der Zerfall des $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ beginnt zwischen 592 und 600° C, bei 980° C verbleibt BaO . Als Reaktionsprodukt zitiert *Pascal*² auch ein Gemenge von BaO und BaO_2 .

Die Literaturdaten unterscheiden sich ziemlich auch für die Schmelzpunkte [$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$: 561° C^{1, 8, 10}; $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$: 605° C¹, 570° C^{8, 10}; 645° C⁹; $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$: 595° C¹, 592° C^{8, 9, 10}], wofür wahrscheinlich die Zersetzung der Nitrate vor dem Schmelzpunkt die Ursache ist.

² *P. Pascal*, Nouveau traité de chimie minérale, Tome IV, Masson, Paris 1958, 444.

³ *F. Vratny* und *F. Gugliotta*, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **25**, 1129 (1963).

⁴ *C. C. Addison* und *N. Logan*, in: *Adv. Inorg. Chem. and Radiochem.* **6**, 71 (1964).

⁵ *C. C. Addison* und *A. J. Walker*, *J. Chem. Soc.* **1963**, 1220.

⁶ *C. C. Addison* und *J. M. Coldrey*, *J. Chem. Soc.* **1961**, 468.

⁷ *C. Duval*, *Thermogravimetric Analysis of Inorganic Compounds*, 2nd Ed., Elsevier, Amsterdam 1963, S. 349.

⁸ *C. D. Hodgman*, *R. C. Weast* und *S. M. Selby*, *Handbook of Chem. and Physics*, 41th Ed., Chem. Rubber Publ., Cleveland, Ohio.

⁹ *J. d'Ans* und *E. Lax*, *Taschenb. f. Chemiker und Physiker*, Springer-Verlag, Berlin 1943.

¹⁰ *P. Pascal* und *G. Dupont*, *Constantes physicochimiques*, Techniques de l'ingénieur, Paris 1955.

Experimenteller Teil

Ausgangsstoffe:

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ wurde durch Entwässerung aus $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (p. a., Riedel de Haën, Seelze bei Hannover) gewonnen, welches bei 120°C im Vak. vorge-trocknet und anschließend 24 Stdn. im Trockenschrank bei 160°C getrocknet wurde.

$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ p. a. (Riedel de Haën)

$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ p. a. (Pliva, Zagreb)

BaO_2 p. a. (Riedel de Haën).

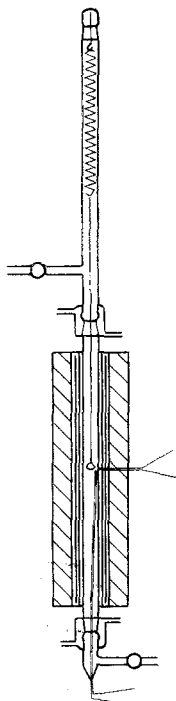


Abb. 1. Schema der Thermowaage

Die Zersetzung der Nitrate wurde mittels einer Thermowaage mit der Quarzspirale studiert. Für die isothermen Messungen war die Temperatur mit einem Thermoregulator (Iskra TRf 2) und einem Steuerthermoelement Ni—NiCr im Ofen auf $\pm 1,5^\circ \text{C}$ reguliert. Für das programmäßige Erhitzen aber war die Regulation manuell. Die Temperatur wurde mit einem Pt—PtRh-Thermoelement im Sinterkorundschutzhöhrchen gemessen. Die warme Lötstelle befand sich höchstens 2 cm von der Probe im Ofen, die kalte wurde aber in einem Dewar mit Wasser und Eis thermostatiert. Das Thermoelement (inn. Widerstand 4Ω) wurde mit einem Galvanometer (Radiometer, Kopenhagen, GVM 22 c, inn. Widerstand 200Ω) verbunden (Messungsgenauigkeit $\pm 2^\circ \text{C}$). Als Gewichtsindikator wurde eine Quarzspirale (Empfindlichkeit $33,2 \text{ cm/g}$, Tragfähigkeit $0,5 \text{ g}$) verwendet, deren Ausdehnung mit dem Kathetometer (W. G. Pye, Cambridge) mit einer Genauigkeit von $0,05 \text{ mm}$ bzw. $0,14 \text{ mg}$ verfolgt wurde. Eine Goldschale ($10 \times 10 \times 4 \text{ mm}$) war an der Quarzspirale mit einem längeren Quarzfaden aufgehängt. Die Einwaage betrug bei den meisten Versuchen 40 mg . Vor jedem Versuch wurden die Salze zerrieben, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ noch 2 Stdn. im Trockenschrank bei 160°C getrocknet. Bei den isothermen Messungen wurde die Probe in den schon thermostatierten Ofen montiert. Die Thermowaage ermöglicht die Messungen in einem Gasstrom. Es wurde immer ein schwacher (Stickstoff- oder Sauerstoff-) Gasstrom von unten nach oben verwendet (1 l/Stde. , mit einem Strömungsmesser nach Haber¹¹ gemessen). Die Gase wurden mit Natronkalk, CaCl_2 und P_2O_5 auf Glaswolle gereinigt bzw. getrocknet.

Die isothermen Messungen sind auf ± 5 Gewichtsprozent reproduzierbar. Die graphisch dargestellten Isothermen sind ein Mittelwert von drei bis fünf Messungen.

Resultate und Diskussion

Die thermische Stabilität von Calcium-, Strontium- und Bariumnitrat wurde zuerst bei einer Erwärmungsgeschwindigkeit 5°C/min studiert

¹¹ H. Lux, Anorganisch-Chem. Experimentierkunst, Barth-Verlag, Leipzig 1959, S. 450.

(Abb. 2). Die kleine Einwaage 40 mg und der Stickstoffstrom [bei $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ auch Sauerstoffstrom] ermöglichten eine schnelle Entfernung der Reaktionsprodukte (O_2 , NO , NO_2) aus dem System. Bei der thermischen Zersetzung des $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ kann man den Gewichtsverlust von 2% bei ca. 100°C der Feuchtigkeit zuschreiben, die vom $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ während der Montage der Probe auf der Thermowaage unvermeidlich aufgenommen wurde. Die Zersetzungstemperatur für $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ beträgt 455°C . Wegen des bei höheren Temperaturen auftretenden Spritzens war es nicht

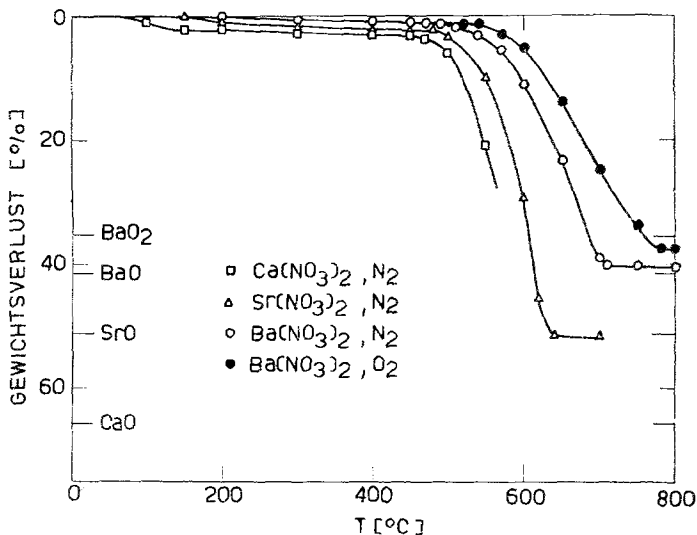


Abb. 2. Die thermische Zersetzung des Calcium-, Strontium- und Bariumnitrates bei der Erwärmungsgeschwindigkeit $5^\circ\text{C}/\text{min}$

möglich, die Messungen bis zum Ende der Zersetzung durchzuführen. $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ist bis 480°C beständig, nach der Zersetzung verbleibt SrO . $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ist in Stickstoffatmosphäre bis zu 495°C , in Sauerstoffatmosphäre aber bis zu 540°C beständig. In beiden Fällen verbleibt nach der Reaktion ein Gemenge von BaO und BaO_2 , das aber in der Sauerstoffatmosphäre an BaO_2 reicher ist. Beim weiteren Erhitzen zersetzt sich BaO_2 langsam ($p_{\text{O}_2} = 1$ at bei 790°C^2). Die größere Stabilität des $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ in Sauerstoffatmosphäre stimmt mit den Angaben, daß sich $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ über $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ zersetzt, überein. Wie ersichtlich, sind die unter den oben beschriebenen Bedingungen festgestellten Zersetzungstemperaturen niedriger als die in der Literatur angegebenen^{6, 7}.

Die Resultate der isothermen Messungen der Zersetzung des $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ für 440 , 450 , 460 und 475°C sind in der Abb. 3 wiedergegeben. Die Einwaage war stets 40 mg, der Stickstoffstrom 1 l/Stde. Das Reaktionsprodukt ist CaO . Alle Isothermen haben drei Teile. Im ersten Teil zersetzt

sich die feste Substanz. Im Bereich, in welchem die Kurve linear wird, schmilzt das Nitrat. Das Schmelzen ist ausgeprägt bis zum Ende des linearen Teils, was man durch ein periodisches Beobachten der Probe feststellen konnte. In der Schmelze waren Gasbläschen sichtbar. Im dritten Teil krümmt sich die Isotherme wieder und aus der Schmelze kristallisiert die feste Phase. Die Kurvenform führt zur Vermutung, daß die Oberfläche für die Zersetzungsgeschwindigkeit maßgebend ist. Wegen

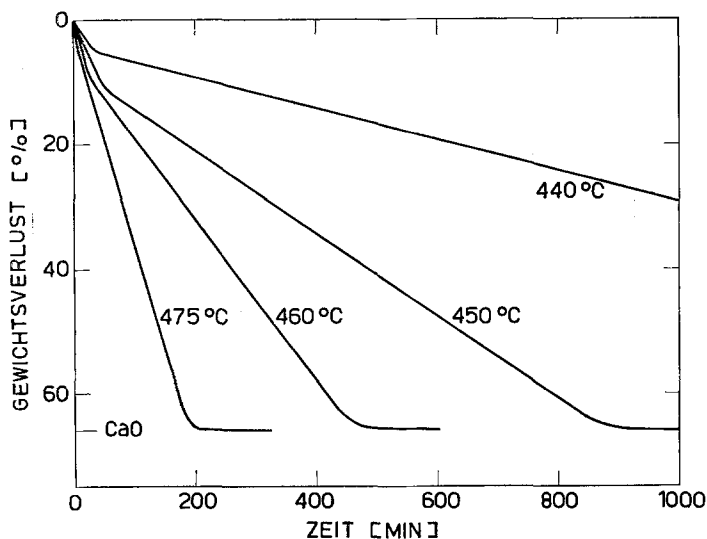


Abb. 3. Die Zersetzungsisothermen des $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, Stickstoffstrom (1 l/Stde.)

des Schmelzens verkleinert sich die Oberfläche und bleibt dann konstant, was eine konstante Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge hat. Da der Transport der Reaktionsprodukte aus dem Inneren schnell ist, ist das Übertreten der Gasbläschen durch die Phasengrenze der langsamste Vorgang. Eine solche Erklärung für den linearen Zerfall trifft man oft in der Literatur^{12, 13}.

Dafür spricht auch die Tatsache, daß bei verschiedenen Einwaagen (20, 40, 60, 80 mg) immer dieselbe absolute Nitratmenge in gleichen Zeiten zersetzt wird.

Abb. 4 zeigt die Isothermen der Zersetzung des $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ für 480, 500, 520 und 540°C im Stickstoffstrom (1 l/Stde.). Die Einwaage war

¹² D. Dollimore und K. H. Tonge, 5th Internat. Sympos. React. of Solids, RS-44, München 1964.

¹³ W. Trzebiatowski und K. Skudlarski, Roczniki chemii, Ann. Soc. Chim. Polonorum 36, 1279 (1962); Chem. Abstr. 58, 10 772 f (1963)

40 mg. Festes Reaktionsprodukt ist SrO . Die Kurvenform unterscheidet sich von der des $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, ist aber der des $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ähnlich.

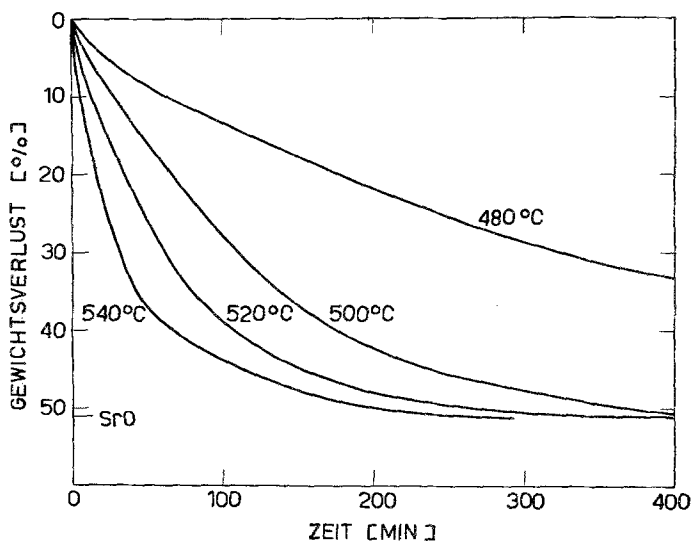


Abb. 4. Die Zersetzungsisothermen des $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, Stickstoffstrom (1 l/Stde.)

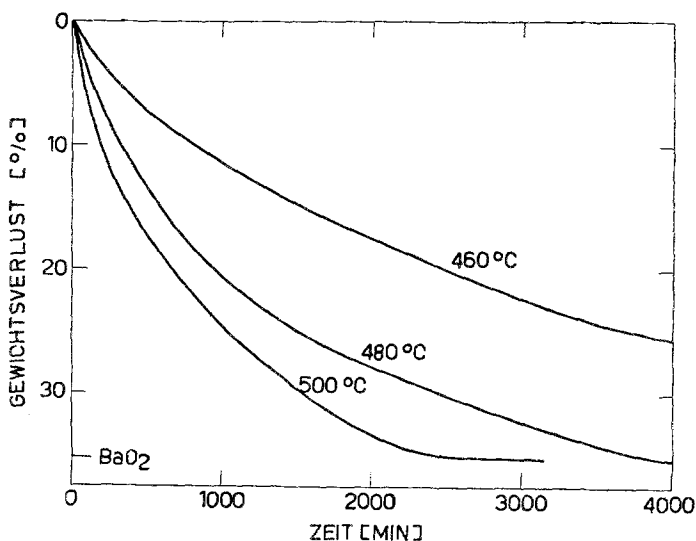


Abb. 5. Die Zersetzungsisothermen des $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, Stickstoffstrom (1 l/Stde.)

Aus der Abb. 5 sind die Resultate der isothermen Messungen der Zersetzung des $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ im Stickstoffstrom (1 l/Stde.) ersichtlich (Einwaage 40 mg). Die Zersetzung wurde bei einer so niedrigen Temperatur

ausgeführt, daß BaO_2 noch beständig ist. Die thermische Beständigkeit des BaO_2 wurde experimentell so geprüft, daß 40 mg der Substanz 36 Std. im Stickstoff- bzw. Sauerstoffstrom bei einer bestimmten Temperatur geglüht wurden. Bei diesen Bedingungen ist BaO_2 in der Stickstoffatmosphäre bis zu 500°C und in der Sauerstoffatmosphäre bis zu 540°C beständig. Abb. 5 zeigt die Isothermen für 460 , 480 und 500°C . Reaktionsprodukt ist stets BaO_2 . Vermutlich entsteht vorher als Reaktionspro-

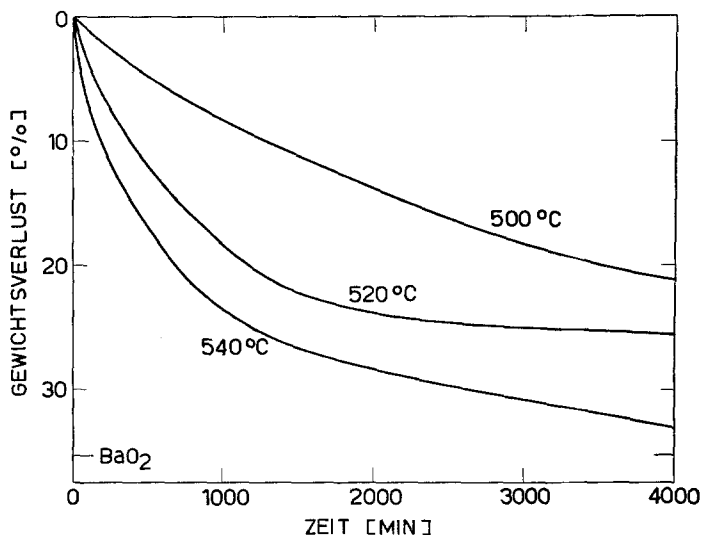


Abb. 6. Die Zersetzungsisothermen des $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, Sauerstoffstrom (1 l./Stde.)

dukt (über Nitrit) BaO . Doch bei der Zersetzung entwickelt sich Sauerstoff, nicht nur beim Übergang Nitrat \rightarrow Nitrit, sondern auch bei der thermischen Dissoziation des NO_2 (bei 500°C ist der Dissoziationsgrad des NO_2 ca. 60% ¹⁴), so daß eine Oxydation des BaO in BaO_2 auch in Stickstoffatmosphäre möglich ist.

Wenn auch die Kurven der isothermen Zersetzung des $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ und des $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ keinen größeren linearen Bereich haben, ist es doch wahrscheinlich, daß auch in diesem Fall die Oberfläche für die Reaktionsgeschwindigkeit maßgebend ist. Es wurde festgestellt, daß bei 500°C schon bei einem 5proz. Gewichtsverlust beim $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ eine vollkommene Schmelze entsteht, in der Gasbläschen sichtbar sind. Außerdem wurde auch hier die Einwaage variiert und festgestellt, daß in gleicher Zeit eine absolut gleiche Nitratmenge zerfällt.

Analoge Versuche in Sauerstoffatmosphäre (Abb. 6) zeigen, daß sich unter diesen Bedingungen die Zersetzungsgeschwindigkeit sehr vermindert.

¹⁴ P. Pascal, l. c.², S. 368.

Bei 500° C ist z. B. in Stickstoffatmosphäre die Zersetzung schon beendet, während in gleicher Zeit in der Sauerstoffatmosphäre erst ca. 37% des Nitrates zerfällt. Die Ursache liegt wahrscheinlich in der Reoxydation des Nitrites im Nitrat.

Versuche, die in kleinen, 1 bis 2 mm vom Rand gefüllten Eprövetten durchgeführt wurden, zeigen, daß auch bei 4 g Einwaagen die Zersetzung in bewegter N₂-Atmosphäre schon bei 500° C stattfindet (in 3 Tagen zerfällt 1%, in 6 Tagen 2%). Die Probe war gesintert.

Die Ausführung dieser Arbeit ermöglichte uns der Fonds Boris Kidrič, wofür wir an dieser Stelle bestens danken.