

gestelltem Bad. Das Stoffgemisch bleibt zunächst in der ersten Schicht des Adsorbens. Dann schließt man den Hahn an der Adsorptionsseite und desorbiert, indem man das Kältebad absenkt. Das Stoffgemisch wird von oben her stets neu desorbiert und bei Verkürzung der Kaltzone durch die Adsorbenschicht getrieben. Dieses von *H. Kahle* vorgeschlagene Absenckverfahren ist durch die gestrichelte Kurve in Abb. 1 dargestellt. Es sind nur näherungsweise die beiden durch Kreuze markierten Punkte berechnet. Die Betrachtung genügt aber, um zu zeigen, daß das Absenckverfahren die größte Trennschärfe der eben betrachteten 3 Verfahren liefert.

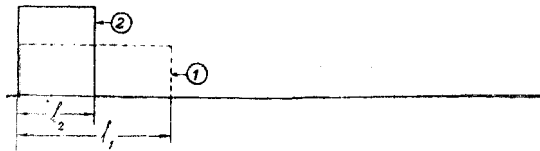


Abb. 4. Anfangsverteilung der zu trennenden Stoffe beim Überströmverfahren.

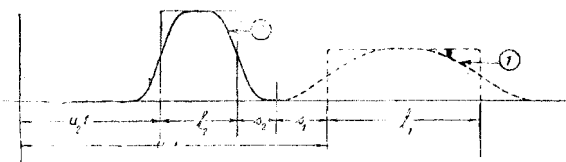


Abb. 5. Konzentrationsprofil beim Überströmverfahren.

Als viertes Verfahren ist das Übertreiben des zu trennenden Gemisches über die Adsorbenschicht in einem Trägergasstrom behandelt. Als Chromatographie ist das Prinzip der Methode

in der Chemie schon lange bekannt. Es war die Frage zu entscheiden, ob auch entgegen der Diffusion und sonstigen im Rohr eine Längsvermischung erzeugenden Vorgängen grundsätzlich eine Trennung möglich ist, was für Gase bezweifelt worden war. Abb. 4 gibt die Anfangsverteilung der zu trennenden Stoffe 1 und 2 wieder, Abb. 5 das Konzentrationsprofil im Längsschnitt der Adsorbenschicht nach der Trennung. Die Geschwindigkeit, mit der sich jedes Profil durch die Adsorbenschicht schiebt, ist proportional der Lineargeschwindigkeit des Gases und umgekehrt proportional der Haftgeschwindigkeit des transportierten Stoffes am Adsorbens. Die Wandergeschwindigkeit ist also für zwei verschieden stark adsorbierte Stoffe verschieden, die Profile müssen auseinanderlaufen. Trennung ist erreicht, wenn die Wegdifferenz gleich der ursprünglichen Profilbreite des Stoffes 2 und der in der Abbildung angedeuteten Diffusionsverbreiterung $s_1 + s_2$ geworden ist. Das Überströmverfahren ist als einziges in der Lage, die beiden Komponenten einer Mischung vollständig rein zu liefern, während die anderen Methoden höchstens einen Bruchteil rein zu gewinnen gestatten (bei tangentialem Einlaufen der Trennkurven in die Punkte $b_1 = b_2 = 1$ und $b_1 = b_2 = 0$ der Abb. 1). Die genauere Betrachtung ergibt wichtige Hinweise für die Auswahl des Adsorbens. Am bemerkenswertesten erscheint, daß nicht die „guten“ Adsorbentien, welche die zu trennenden Stoffe sehr festhalten wie Aktivkohle oder Silicagel, am geeignetsten sind und kurze Trennzeiten ergeben, sondern weniger wirksame Adsorbentien. Für die Überströmgeschwindigkeit ergibt sich ein Bestwert, der bestimmt ist durch den zulässigen Druckabfall längs der Adsorbenschicht, die Forderung nach Abwesenheit wirbeler oder turbulenter Mischbewegungen und nach örtlicher Gleichgewichtseinstellung zwischen strömender und adsorbierter Phase.

Eingeg. 11. Oktober 1943. [A. 45.]

Einige Untersuchungen zur technischen Herstellung von Siliciumcarbid

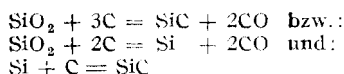
Von Prof. Dr. FRIEDRICH MÜLLER und Dipl.-Ing. TOR SUNDE

Inst. f. Elektrochemie u. physikal. Chemie der T. H. Dresden

Die große Bedeutung des Siliciumcarbids als technisches Schleifmaterial ist im Zeichen der sprunghaften Entwicklung der Hartmetalle noch wesentlich gewachsen; außerdem findet es in steigendem Maße Verwendung als feuerfestes Baumatériau¹⁾.

Die Herstellung des Siliciumcarbids erfolgt auch heute noch in Öfen, die im Prinzip den ersten Konstruktionen ähneln. Da wissenschaftliche Untersuchungen mit dem Ziele fabrikatorischer Verbesserungen bisher nur in kleinem Umfang ausgeführt worden sind, sollten in der vorliegenden Arbeit als Vorversuche einige für die technische Herstellung interessierende Probleme untersucht werden, z. B. der Einfluß der Teilchengröße der Reaktionsteilnehmer auf die Zusammensetzung, Struktur und Ausbeute des Endproduktes, der Einfluß des Kochsalz-Zusatzes auf die Verflüchtigung von Verunreinigungen bzw. der Ersatz des Kochsalzes durch andere Chloride im Zusammenhang mit dem katalytischen Einfluß von Eisen- oder Aluminiumoxyd auf die Zersetzung des Siliciumcarbids.

Auf die technische Entwicklung der Siliciumcarbid-Darstellung braucht hier im einzelnen nicht eingegangen zu werden, da diese mehrfach ausführlich dargestellt worden ist²⁾. Auch heute noch wird das SiC im Großbetrieb nach der klassischen, von *Acheson* ausgearbeiteten Methode gewonnen, bei der Kieselsäure im elektrischen Ofen nach dem Widerstandstyp durch Kohlenstoff brutto nach



reduziert wird, wenn man zunächst einmal von Nebenreaktionen absieht. Bekanntlich sind von Verunreinigungen der Ausgangsmaterialien — Quarzsand und Koks — Eisen- und Aluminium-

oxyd besonders schädlich, weil sie die Wiederzersetzung des gebildeten Siliciumcarbids in Silicium und Kohlenstoff katalytisch beschleunigen, die ohne diese Verunreinigungen erst bei 2200—2300° erfolgt. Zur Vermeidung der dadurch entstehenden Verluste fügt man der Charge Kochsalz hinzu, welches die schädlichen Bestandteile durch chlorierende Röstung in flüchtige Chloride überführt, die bei der hohen Temperatur aus der Reaktionszone in die äußeren kühleren Schichten übertreten.

Aus der stöchiometrischen Reaktionsgleichung geht hervor, daß auf 1 kg Carborundum etwa 1,4 kg Kohlenoxyd entstehen, welches durch die Charge entweicht und in kleinen Flammen an den Seitenwänden und der Oberseite des Ofens abbrennt. Ist die Charge nicht genügend porös, so kann infolge des im Ofeninnern steigenden Gasdruckes das Kohlenoxyd nicht schnell genug entweichen, was dann unter unangenehmen Begleiterscheinungen mit gleichzeitig entweichendem Siliciumdampf zum „Blasen“ führt. Deshalb setzt man der Charge Sägemehl zu, welches bei niedriger Temperatur verkocht und das Gas durch die entstandenen Hohlräume leichter entweichen läßt.

Die Tatsache, daß die Bildung des kristallisierten Siliciumcarbids eine entsprechend hohe Temperatur erfordert, das gebildete Produkt andererseits oberhalb einer bestimmten Temperatur, wie erwähnt, in seine Bestandteile zerfällt, erfordert die Innehaltung bestimmter Temperaturgrenzen, deren Überschreitung zu Ausbeuteverlusten führt. Versuche zur Bestimmung dieser Grenztemperaturen sind mehrfach ausgeführt worden³⁾. Meist wurde dazu senkrecht zum Heizkern ein Kohle-Carborundum-Rohr mit einem verschiebbaren Graphit-Stückchen eingeführt, dessen Temperatur in verschiedenen Zonen des Ofenquerschnitts mit Hilfe eines optischen

¹⁾ Neueste Darstellung mit zahlreichen Literaturangaben s. *C. Lea*, Trans. Brit. ceram. Soc. **40**, 93 [1941].

²⁾ *Fitzgerald*: Carborundum, Verlag Knapp, Halle 1904; *Amberg*: Siliciumcarbid in Askenasy: Einführung in die Techn. Elektrochemie I, 157 (Verlag Vieweg, Braunschweig 1910); *J. Billiter*: In Techn. Elektrochemie 4, Elektr. Öfen, S. 48, Carborundum und Korund (Verlag Knapp, Halle 1928); *K. Arndt*: Siliciumcarbid, in: „Technische Elektrochemie“ 147 (Verlag Enke, Stuttgart 1929); *G. Grube*: Carborundum, in: Grundzüge der theoretischen und angew. Elektrochemie, 399 (Verlag Steinkopf, Dresden 1930); *R. Schneider*: Die techn. Herstellung von Siliciumcarbid in Pirani: Elektrothermie, 102 (Verlag Springer 1930); *H. Danneel*: Siliciumcarbid in Ullmann: Enzyklopädie der technischen Chemie IX, 485 [1932].

³⁾ S. etwa: *O. Mühlhäuser*, Z. anorg. allg. Chem. **5**, 105 [1894]; *G. Tammann*, ebenda **115**, 141 [1921]; *E. Sanders*, Trans. Amer. electrochem. Soc. **21**, 424 [1912]; *H. von Wartenberg*, Z. anorg. allg. Chem. **79**, 71 [1913]; *W. Gillet*, Ind. Engng. Chem. **3**, 242 [1911], J. phys. Chem. **15**, 213 [1911]; *A. Tucker* u. *A. Lampen*, J. Amer. chem. Soc. **28**, 858 [1906]; *Greenwood*, J. chem. Soc. [London] **93**, 1463 [1908]; *Pring*, ebenda **93**, 2101 [1908]; *Thiede* u. *Birnbräuer*, Z. anorg. allg. Chem. **87**, 129 [1914]; *O. Ruff*, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **30**, 356 [1924]; *O. Ruff* u. *M. Korschak*, ebenda **32**, 515 [1926]; *O. Ruff*, Trans. Amer. electrochem. Soc. **68**, 87 [1935]; *B. Grieger*, Z. anorg. allg. Chem. **211**, 145 [1933]; *R. Brunner*, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **38**, 55 [1932], Z. anorg. allg. Chem. **217**, 157 [1934]; *E. Baur*, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **38**, 69 [1932]; *R. Ridgway*, Trans. Amer. electrochem. Soc. **61**, 217 [1932]; *K. Arndt* u. *E. Hausmann*, Z. anorg. allg. Chem. **201**, 83 [1931], **215**, 66 [1933]; *O. Ruff* u. *Berydahl*, ebenda **106**, 75 [1919].

Pyrometers bestimmt wurde. In Tab. 1 sind die Hauptergebnisse einiger Untersuchungen über die Bildungstemperatur von amorphem SiC bzw. Siloxicon, die Temperatur des Überganges von amorphem in kristallisiertes SiC und die Zersetzungstemperatur des kristallisierten SiC zusammengestellt. Daraus

Tabelle 1.

Beobachter	Bildungstemp. von amorphem SiC bzw. Siloxicon °C	Temp. des Überganges v. amorphem in krist. SiC °C	Zersetzungstemp. des krist. SiC °C
Trucker und Lampen	1600	1950	2220
Gillet	1540 ± 30	1820 ± 20	2220 ± 20
Saunders	1600 ± 50	1840 ± 30	2240 ± 5

scheint hervorzugehen, daß das Bildungsintervall des kristallisierten Carborundums — bei einer beginnenden Reaktionstemperatur von etwa 1600° — etwa zwischen 1850 und 2250° liegt. Zwischen 1600 und 1850° wird in der Hauptsache amorphes Produkt gewonnen. Bemerkenswerterweise setzt die Reaktion zwischen den festen Komponenten Kohlenstoff und Silicium schon bei wesentlich niedrigerer Temperatur ein.

Pring⁴⁾ fand beim Erhitzen von Silicium und Kohlenstoff im Vakuum im Reaktionsprodukt schon bei 1300° kleine Mengen Siliciumcarbid; ebenso konnte Tammann⁵⁾ bei der Aufnahme von Erhitzungskurven von Silicium-Kohlenstoff-Mischungen beobachten, daß je nach der angewandten Kohleart schon zwischen 1220 und 1400° eine starke Wärmetönung auftrat, die auf das Eintreten einer Reaktion hindeutete. Wenn man beim Erhitzen eines Gemenges von Kieselsäure und Kohle im Vakuum den Kohlenoxyd-Druck mißt, so steigt dieser nach Greenwood⁶⁾ bei dieser Temperatur stark an. Allerdings ist es dabei noch nicht geklärt, welchem Vorgang der beobachtete Kohlenoxyd-Druck entspricht. Während bei der Darstellung des Ferrosiliciums im Lichtbogenofen die Temperatur in der Reaktionszone niedriger und weniger Kohlenstoff vorhanden ist, tritt im Carborundum-Ofen vorwiegend Siliciumcarbid auf, doch sammelt sich mitunter in in der Beschickung entstandenen Hohlräumen Silicium-Dampf in größeren Mengen an, der dann unter dem erwähnten „Blasen“ an der Luft verbrennt. Diese Erscheinung und die weitere, daß man ab und zu nach dem Prozeß erstarrte Reguli von elementarem Silicium in der erkalteten Masse findet, deutet darauf hin, daß elementares Silicium bei der Reaktion in wechselndem Umfang auftreten kann. Ruff⁷⁾ nimmt deshalb an, daß das Silicium bei der Reaktion im Carborundum-Ofen immer das primäre Produkt ist und die Carbid-Bildung eigentlich in der Einwirkung von Silicium-Dampf auf festen Kohlenstoff besteht. Bei den Messungen, die Ruff zur Bestimmung des Dampfdruckes sowohl von Silicium als auch Siliciumcarbid ausgeführt hat, ergab sich, daß das Carbid zum Teil unzersetzt verdampfte, zum Teil unter Dissoziation in dampfförmiges Silicium und im Meßgefäß fest zurückbleibenden Graphit zerfiel. Der Partialdruck des Siliciums im Dampfgemisch wurde angenähert bestimmt.

In Abb. 1 werden diese Verhältnisse nach Messungen von Ruff u. Korschak⁸⁾ gekennzeichnet. Kurve I ist die Dampfdruckkurve des flüssigen Siliciums, II die des Siliciumcarbids, während III den

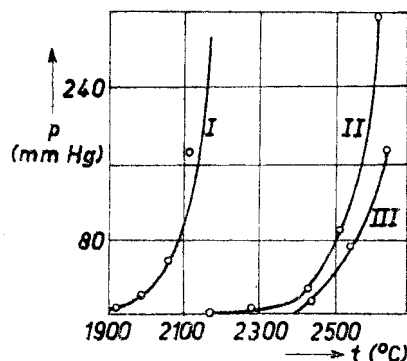


Abb. 1. Dampfdruckkurven. I. Flüssiges Silicium. II. Siliciumcarbid. III. Partialdruck von Si in SiC.

Partialdruck von Silicium in Siliciumcarbid-Dampf darstellt. Man sieht, daß bei allen Temperaturen der Dampfdruck des reinen Siliciums höher liegt als der Partialdruck des Siliciums im Carborundum-Dampf. Daraus muß man aber schließen, daß, wenn bei solchen Temperaturen, bei denen der Dampfdruck des Carborundums noch unmeßbar klein ist, Silicium-Dampf mit Kohlenstoff zusammentrifft, sofort Carbid-Bildung eintritt. Man muß also die Bildung des Carborundums in der Ofenzone des kristallisierten Produkts oberhalb 1850° auf die Reaktion des nach

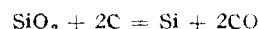


gebildeten Silicium-Dampfs mit festem Kohlenstoff zurückführen, wobei das entstandene Carbid sich infolge der bei der hohen Temperatur leichten Gitterbeweglichkeit zu großen wohlausgebildeten Kristallen vereinigt. Am Rande des Heizkerns zerfällt das Carbid wieder in Graphit und Silicium-Dampf, ebenfalls im Einklang mit den Messungen Ruffs, der bei diesen Temperaturen, die Saunders zu 2350° gemessen hatte, den Dampfdruck des Carborundums zu etwa 16 mm bestimmte, wobei der Dampf zu mehr als einem Drittel aus Silicium besteht. Das unmittelbar am Heizkern entstandene Carborundum kann also unter Zurücklassung von Graphit verdampfen, wobei dann bei seiner Ausscheidung weiter außen der entstandene Silicium-Dampf in einer etwas kälteren Zone auf neue mit festem Kohlenstoff reagieren kann. Mit Rücksicht darauf, daß der Dampfdruck des Carborundums bei 2350° noch sehr gering ist, hält sich die Zersetzung des Carborunds in mäßigen Grenzen, so daß während der Betriebsperiode — z. B. von 36 h — nur eine mäßige dicke Graphit-Schicht entsteht.

Wahrscheinlich erfolgt auch die Bildung des amorphen Carborundums zwischen 1600 und 1850° über das elementare Silicium. Versuche von Ruff u. Korschak, den Gleichgewichtsdruck des Kohlenoxyds bei der Reaktion



bei der außer Kohlenoxyd alle Reaktionsteilnehmer als feste Phasen anwesend sind, zu messen, lieferten für ein Gemisch von 1 Mol Kieselsäure und 3 Grammatomen Kohlenstoff für den Druck von 1 at CO die Gleichgewichtstemperatur von 1635°. Dieser Wert stimmt mit dem Ergebnis der Tab. 1, wonach die Bildung des amorphen Carborundums bei etwa 1600° beginnt, einigermaßen befriedigend überein. Da andererseits von Pollitzer⁹⁾ für 1 at CO nach dem Nernstschen Wärmetheorem die Gleichgewichtstemperatur nur zu 1462° errechnet wurde, nimmt Ruff an, daß der von ihm gemessene Kohlenoxyd-Druck nicht dem obigen Gleichgewicht, sondern dem der Reduktion der Kieselsäure nach



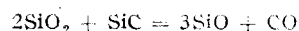
entspricht¹⁰⁾. Ruff berechnete außerdem mit Hilfe der Reaktionsisochore die Gleichgewichtstemperatur der Reduktion von Kieselsäure zu Silicium beim CO-Druck von 1 at zu 1612°. Auch dieser Wert spricht für die primäre Bildung von elementarem Silicium.

Die Tatsache, daß die direkte Carborundum-Bildung nach



ausbleibt, obwohl sie bei niedrigerer Temperatur als die Reduktion der Kieselsäure zu elementarem Silicium verlaufen sollte, kann man vielleicht damit erklären, daß bei ihr die Ausgangsstoffe und das entstehende Siliciumcarbid fest sind, die Reaktion also nur so weit fortschreiten kann, wie Kieselsäure und Kohle im festen Zustand diffundieren und sich miteinander umsetzen können, während bei der anderen Reaktion das Silicium in flüssigem bzw. gasförmigen Zustand mit Kohlenstoff leichter zu Carbid umzusetzen ist.

Die vorstehende Darstellung gibt nur einen Teil der im Carborundum-Ofen verlaufenden Vorgänge wieder, weitere Einzelheiten können hier nicht erörtert werden. Es soll nur erwähnt werden, daß sowohl das Siliciummonoxyd SiO, dessen Auftreten in Gasform bei der Reduktion von Kieselsäure mit Kohle neuerdings von Bonhoeffer durch Aufnahme von Absorptionsspektren nachgewiesen wurde, andererseits Carbidoxyde als auch das Siloxicon als Zwischenprodukte auftreten¹¹⁾. Potter¹⁰⁾ stellte sich vor, daß durch Einwirkung von Silicium Siliciummonoxyd entsteht, welches beim Abkühlen teilweise wieder in Kieselsäure und Silicium übergeht. Man kann das Monoxyd nach Potter auch durch Erhitzen von Carborundum mit Kieselsäure nach



und durch partielle Reduktion der Kieselsäure nach



darstellen.

⁸⁾ Die Berechnung chemischer Affinitäten nach dem Nernstschen Wärmetheorem (Enke, Stuttgart 1912, S. 125).

⁹⁾ Eine dringend notwendige Neuberechnung dieser Gleichgewichte auf Grund neuerer thermodynamischer Daten soll gelegentlich in Angriff genommen werden.

¹⁰⁾ S. hierzu etwa: R. Brunner, Z. anorg. allg. Chem. 217, 157 [1934]; A. Ballard u. R. Ridgway, Trans. Amer. electrochem. Soc. 61, 233 [1932]; F. Tone, Ind. Engng. Chem. 23, 1312 [1931]; E. Zintl, Z. anorg. allg. Chem. 245, 1 [1940].

¹¹⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 12, 191, 215, 223 [1907].

⁴⁾ J. chem. Soc. [London] 93, 2101 [1908]. ⁵⁾ Z. anorg. allg. Chem. 115, 141 [1921].

⁶⁾ J. chem. Soc. [London] 93, 1483 [1908].

⁷⁾ Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 30, 356 [1924]. Trans. Amer. electrochem. Soc. 68, 87 [1935]. ⁸⁾ Ebenda 32, 515 [1926].

Der Versuchsofen und die allgemeine Versuchsdurchführung.

Als Vorbild für die Ofenkonstruktion diente ein Versuchsofen, den *Tucker u. Lampen*¹¹⁾ bei ihrer Bestimmung der Bildungs- und Zersetzungstemperatur des Carborundums verwendet haben. Die Abmessungen des aus feuerfesten Steinen aufgebauten Ofens waren 420 mm Länge, 250 mm Breite und 250 mm Höhe. In Elektrodennähe waren die Hohlräume zwischen den Ziegeln mit einer Mischung von Carborundum-Pulver, Schamottepulver und Wasserglas ausgefüllt. In den Längsseiten waren die Steine nur lose zusammengefügt, damit das bei der Reaktion entwickelte Kohlenoxyd entweichen kann, und zur Erleichterung des Ofenabbaus nach Versuchsbeendigung. Die Elektroden bestanden aus harter Elektrodenkohle von 6 cm Dmr., die gasdicht mit den Ziegelsteinen so vermauert waren, daß ihre Enden 65 mm weit in den Ofen hineinragten. Diese Enden sind schräg abgesägt, damit der Widerstandskern während der Reaktion möglichst nicht absinkt. Der Abstand der Elektroden, die mit den stromzuführenden Leitungen durch dicke Kupfer-Bänder verbunden waren, betrug 300 mm. Bis zu den Fassungen waren die Elektroden zur Einschränkung des Abbrands mit einer Mischung von Schamottepulver und Wasserglas umgeben.

Die Zusammensetzung der Rohmaterialien: Quarz, Sand, Koks, Leitungskoks, Sägemehl, Kochsalz und Graphit geht aus den Analysen der Tab. 2 hervor. Die Charge wurde zunächst

Tabelle 2.

1. Deutscher Petrolkoks, gemahlen.

Feuchtigkeit	0,04%	Analyse der Asche	
Flüchtige Bestandteile	7,86%	SiO ₂	0,10%
Asche	0,55%	Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃	0,21%
Ges. Schwefel	3,12%	CaO + MgO	0,09%
C	87,47%	Verunreinigungen	0,04%
	90,00%		

2. Kristallquarzsand.

Feuchtigkeit	0,65%
Glühverlust	0,46%
Kieselsäure	99,40%
Verunreinigungen	0,14%
	100,00%

3. Gowerbesalz (vergällt mit 2% Petrolkoks).

Feuchtigkeit	0,03%	Analyse der Asche	
Petrolkoksmehl	1,94%	Organische Stoffe	0,72%
NaCl	96,54%	Kieselsäure	1,11%
SO ₂	0,85%	Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃	0,06%
CaO	0,28%	CaO + MgO	0,05%
MgO	0,27%		1,94%
	99,88%		

4. Holzmehl.

Feuchtigkeit	23,45%	Kieselsäure	0,20%
Flüchtige Bestandteile	83,16%	Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃	0,31%
Kohlenstoff	15,66%	CaO + MgO	0,42%
Ges. Schwefel	0,22%	SiC (Verunreinigung)	0,03%
Asche	0,96%		
	100,00%		

5. Leitungskoks (Hüttenkoks), gemahlen, Korn 10—20.

a) graphitiert		b) neuer Koks	
Feuchtigkeit	0,04%	Feuchtigkeit	0,16%
Flüchtige Bestandteile	0,32%	Flüchtige Bestandteile	0,50%
C	88,54%	C	89,51%
Schwefel	0,09%	Schwefel	1,11%
SiC	10,11%	SiC	0,09%
Asche	0,94%	Asche	8,79%
	100,00%		100,00%
Analyse der Asche		Analyse der Asche	
Kieselsäure	0,43%	Kieselsäure	3,39%
Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃	0,40%	Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃	4,31%
CaO	0,04%	CaO	0,19%
MgO	0,07%	MgO	0,13%

6. Graphit (Ofenrohr von SiC-Ofen).

Feuchtigkeit	0,014%
Kohlenstoff	99,38%
SiC	0,26%
Asche	0,36%
	100,00%

in stöchiometrischen Verhältnissen unter Berücksichtigung der Analysen zusammengestellt, dazu wurden Kochsalz etwa 10—14% und Sägemehl etwa 0,5% von der Kieselsäure-Menge zugesetzt. Zur Füllung des Ofens wurden die Räume B und C (s. Abb. 2) mit

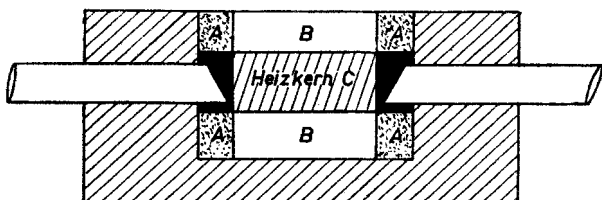


Abb. 2. Schema des Versuchsofens.

Hilfe von angelegten Eisen-Bleichen bis zur Höhe der Elektroden mit der Charge gefüllt und gut festgestampft. Im Raum C wurde dann der Heizkern eingelegt, der einen Querschnitt von 6 × 8 cm hatte und aus einer Mischung von 1/3 neuem und 2/3 gebrauchtem

graphitierten Leitungskoks bestand. Dann wurde Papier darübergedeckt und der Ofen mit weiterer Charge völlig gefüllt. Die Räume A wurden mit Leitungskoksmischung gefüllt und die Elektroden mit Graphit umgeben, um den Kontakt zu verbessern und eine zu große Abnutzung durch den angreifenden Silicium-Dampf zu vermeiden. Das Gewicht der Charge betrug bei den meisten Versuchen rd. 20 kg.

Als Stromquelle stand uns eine Wechselstrommaschine zur Verfügung, die aber nur maximal 50 V lieferte. Wir halfen uns so, daß wir zwischen die Maschine und den Ofen einen Transformator einschalteten, der die Maschinenspannung auf etwa 90 V transformierte und dem wir 350—400 A entnehmen konnten. Spannung und Stromstärke wurden laufend kontrolliert. Der Ofen wurde langsam angefahren, um Überhitzungen zu vermeiden. Die beste Ofenleistung lag bei 16—18 kW, bei stärkerer Belastung stieg die Graphit-Bildung schnell an. Die Spannung sank während des Versuches auf etwa 55 V ab.

Die einzelnen Versuche dauerten im Durchschnitt 2—3 h mit einem Energieverbrauch bis zu etwa 35 kWh. Sie tragen durchaus nur den Charakter von orientierenden Vorversuchen, die gewisse Grundlagen für spätere systematische Großversuche in Betriebsöfen liefern sollen. Erst die Durchführung solcher Versuche wird schon mit Rücksicht auf die Wärmebilanzverhältnisse, den Stromverbrauch, die Ausbeuten usw. eine einwandfreie Beurteilung der besten Versuchsbedingungen gestatten. Weiterhin ist dazu auch die Durchbildung einer definierten Temperaturmessung notwendig. Unsere Methode, ein einseitig geschlossenes Graphit-Rohr in die Charge bis an den Kern einzuführen und die Temperatur mittels eines optischen Pyrometers („Pyropto“ von Hartmann & Braun) zu messen, stieß auf die Schwierigkeit, daß oberhalb von etwa 1800° Silicium-Dampf in das Graphit-Rohr eindrang und unter Kieselsäure-Bildung verbrannte.

Da die ersten Versuche mit stöchiometrischer Charge ungenügende Reduktion der Kieselsäure ergaben, wurde später der Kohlenstoff-Anteil der Beschickung um 10% erhöht.

Der Einfluß des Kochsalzes bzw. die Wirkung von Eisen- oder Aluminiumoxyd.

Auch bei Kochsalz-Zusatz verbleiben im Reaktionsgut kleine Mengen von Verunreinigungen, die wohl für die schöne grüne Farbe, mit welcher das Carborundum häufig anfällt, verantwortlich sind (einwandfreie und vor allem reproduzierbare Versuche sind darüber systematisch noch nicht angestellt worden). Einige Versuche führten wir ganz ohne Kochsalz durch; da unter diesen Umständen die Hauptmenge der Verunreinigungen nicht durch chlorierende Röstung entfernt werden konnte, war zu erwarten, daß sich die Zersetzung des gebildeten Carbids infolge katalytischer Beeinflussung durch die Verunreinigungen auch in die vom Heizkern weiter entfernten Zonen erstreckte, während bei Anwesenheit von Kochsalz diese Zersetzung nur in Kernnähe infolge lokaler Überhitzung stattfindet.

Diese Ansicht wurde durch unsere Versuche auch durchaus bestätigt. Die Hauptschicht des erhaltenen kristallinen Carborunds war glänzend schwarz; die Untersuchung (Waschen mit Flußsäure und Salpetersäure und Glühen) ergab, daß die schwarze Farbe von ausgeschiedenem Kohlenstoff infolge thermischer Zersetzung des Carbids herrührte.

In der Praxis setzt man manchmal absichtlich Verunreinigungen hinzu, wenn man für bestimmte Zwecke schwarze, nicht zu harte und spröde Produkte herstellen will.

An einem sehr reinen norwegischen Carborundum-Produkt wurde der Einfluß von Eisen- und Aluminiumoxyd auf die Zersetzungstemperatur des SiC untersucht. Dazu wurden Proben von reinem Carborund ohne Zusatz, mit Zusatz von 5% Aluminiumoxyd und mit Zusatz von 5% Eisenoxyd unter gleichen Bedingungen in einem *Tammann*-Ofen, der mit 1800 A belastet war, auf etwa 2200° erhitzt. Das reine Carborund (mit noch etwa 0,5% Aluminium- + Eisenoxyd) war bei Beendigung des Versuchs durch Spuren von ausgeschiedenem Graphit dunkel gefärbt und nahm nach energischem Glühen im Platin-Tiegel wieder eine hellgrüne Farbe an. Es handelt sich also hier nur um eine geringfügige oberflächliche Zersetzung. Dagegen zeigte sich bei dem entsprechenden Versuch mit Eisenoxyd vor allem in den heißesten Teilen des Tiegels eine sehr starke Zersetzung des Carbids, die bei einem weiteren Versuch mit Aluminiumoxyd noch größeren Umfang angenommen hatte. Das letztere wirkt also auf die Zersetzung des gebildeten Carbids noch stärker katalytisch ein als das Eisenoxyd. Der bei der Zersetzung entstandene Silicium-Dampf war z. T. durch die Tiegelwand gedrungen und hatte an den kälteren Stellen durch Reaktion mit dem Kohlenstoff wieder Carborund gebildet.

Es würde lohnend sein, diese Fragen systematisch unter genauer Kontrolle der Zersetzungstemperaturen zu untersuchen.

¹¹⁾ J. Amer. chem. Soc. 28, 853 [1906].

Der Einfluß der Teilchengröße der Ausgangsprodukte (und der der verwendeten Koksart) auf die Prozeßführung.

Wie ganz allgemein bei chemischen Reaktionen wird auch bei der Siliciumcarbid-Bildung die Teilchengröße der Ausgangsprodukte von Einfluß auf die Struktur und Ausbeute des Endprodukts sein. Wenn man dieses Problem nur vom Standpunkt der Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit — unterhalb einer gewissen Teilchengröße vielleicht sogar im Hinblick auf eine mögliche Änderung der freien Reaktionsenergie, die sich in einer Erniedrigung der Bildungstemperatur auswirken könnte — betrachtet, dann würde man zweifellos bestrebt sein, im Interesse einer weitgehenden Oberflächenvergrößerung die Ausgangsstoffe möglichst fein aufzumahlen (und natürlich dann auch diese feinen Pulver auf das innigste miteinander zu vermischen). Ganz abgesehen aber davon, daß von bestimmten unteren Korngrößen ab die Aufmahlungskosten unverhältnismäßig stark ansteigen, und daß bei ungenügender Durchmischung durch leichteres Wegdampfen des feinen Quarz-pulvers erhebliche Verluste auftreten können, verbietet sich eine zu feine Aufmahlung in erster Linie (wenn man nicht vielleicht zur Vermeidung dieser Schwierigkeit grundsätzlich andere Wege finden kann, über die später zu diskutieren wäre) wegen des grundsätzlichen Nachteils, daß die Porosität des Reaktionsguts den für das ungehinderte Entweichen des Kohlenoxyds notwendigen Wert in unzulässiger Weise unterschreitet. Weiterhin sind auch die Wärmeleitungsverhältnisse, deren Abhängigkeit von der Korngröße und der Güte der Durchmischung wegen der Gefahr von lokalen Überhitzungen (oder umgekehrt auch ungenügenden Durchbrennens der Beschickung) wichtig ist, die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit vom Grad der Aufmahlung, die Abhängigkeit des Füllgewichts und damit des Fassungsvermögens der Öfen von der Teilchengröße, die Entmischung infolge verschiedener spezifischer Gewichte und weitere Faktoren zu beachten, alles Fragen, die eine Fülle von Problemen für spätere systematische Untersuchungen bieten.

Wir führten zunächst nur orientierende Vorversuche mit einigen Teilchengrößenbereichen und verschiedenen Koks-sorten aus. Aus zahlreichen Versuchen ist im folgenden nur der allgemeine Charakter bei Änderung der Versuchsbedin-gungen kurz skizziert.

Wenn man Sand und Petrolkoks bis zu Korngrößen von 0,08—0,3 mm (80—300 μ) aufmahlte und auch das Kochsalz fein pulverte, so wurde die Beschickung leicht zu dicht und für das Kohlenoxyd fast undurchlässig. Selbst eine starke Erhöhung des Sägemehlzusatzes (und weitere Zugabe von Sand) konnte die Gefahr des „Blasens“ nicht völlig beseitigen.

Im Großversuch bzw. bei der technischen Fabrikation hat sich in Wirklichkeit gezeigt, daß die obere Grenze der Korn-größen dieser Versuche von 0,2—0,3 mm wegen der gegenüber dem Kleinversuch veränderten Gesamtverhältnisse sehr gün-stige Ergebnisse zeitigt. Unter Berücksichtigung der stöchio-metrischen und der Raumgewichtsverhältnisse (Litergewicht von Sand etwa 1,2 kg, von Petrolkoks etwa 0,8 kg) ergibt eine einfache Berechnung, daß praktisch Sand und Koks zweck-mäßig zu der gleichen Korngröße aufgemahlen werden müssen. Bei der technischen SiC-Herstellung kommen für die im folgenden skizzierten Versuche mit größerem Korn noch die Schwierigkeiten dazu, daß der Volumenvergrößerung der Sand-teilchen die für eine schnelle Reaktion erforderlichen Grenz-flächen der umgebenden Kohlenstoff-Partikel zur Verfügung stehen müssen. Bei unvollständiger Erfüllung dieser Forderung — die natürlich wesentlich auch von der Güte der Durch-mischung mit bedingt wird — wird der Sand ungenügend umgesetzt.

Bei den nächsten Versuchen verwendeten wir die Ausgangs-stoffe in Teilchengrößen von 1—1,5 mm und benutzten diesmal an Stelle von Petrolkoks den wesentlich dichteren Anthracit-koks. Trotz der geringeren Aufmahlung besteht daher auch hier eine Neigung zum Blasen (weshalb man in der Praxis häufig Anthracitkoks mit Petrolkoks mischt). Das entstandene Carbo-rundum war gegenüber den bisherigen Versuchen durch kleine Hohlräume und Kanäle wesentlich aufgelockerter.

Bei weiteren Versuchen wurde der noch dichtere Pechkoks und dafür eine Teilchengröße von 1,5—2 mm verwendet, wobei zur Vermeidung der Staubbildung und zum leichteren Ein-stampfen etwa 5% Wasser zugesetzt wurden. Der Versuchsablauf unterschied sich wenig von den vorgehenden, auch hier war das Carborundum aufgelockerter.

Beim Übergang zu Korngrößen von 2—3 mm (mit Petrol-bzw. Anthracit- bzw. Pechkoks) traten unregelmäßige Strom-stärkeschwankungen auf, die Hauptschicht des Carborunds war nur in ihren nach dem Kern zu gelegenen Teilen einwandfrei. Die Ausbeuten — die wir natürlich in unserem kleinen Ofen nur ganz angenähert bestimmen konnten, und die bei manchen Versuchen in der Größenordnung von 10—12 kWh/kg SiC lagen —, waren um etwa 50% schlechter als vorher.

Die Schwierigkeiten der Konstanthaltung der Stromstärke nahmen erheblich zu, als wir schließlich zu Korngrößen von 3—10 mm übergingen, sie waren anscheinend auf mangelnden Kontakt und schlechtere Leitfähigkeit der lockeren und schwammigen Carborund-Schicht zurückzuführen. Die Zersetzung des gebildeten Carbids in der Nähe des Heizkerns war diesmal relativ gering. Wahrscheinlich wurde infolge der besonderen Struktur der Charge eine lokale Überhitzung infolge schnellerer Ableitung der Wärme besser vermieden. Andererseits führten die damit ver-bundenen Wärmeverluste zu erheblichen Ausbeuteverlusten.

In einer weiteren Versuchsreihe prüften wir, wieweit bei diesen Korngrößen in der nun an sich genügend porösen Be-schickung der Zusatz von Sägemehl ganz weggelassen werden konnte. Dies ist ohne weiteres möglich, ohne daß „Blasen“ auftritt. Die Ausbeuten waren auch hier schlecht. Übrigens sei noch erwähnt, daß die Korngröße des erzeugten Carbids nur sehr wenig von der Teilchengröße des Quarzsandes abhängt.

Wie schon eingangs geschildert, kann man aus den wenigen hier skizzierten Versuchen nur einen allgemeinen Gang er-kennen, dessen nähere Struktur erst entsprechende Groß-versuche hervortreten lassen werden. Die Frage einer Ent-mischung der erhitzten Charge, auch die Bildung von Hohl-räumen durch das Wegschmelzen bzw. Verdampfen von Sand-teilchen usw. werden hier eine wichtige Rolle spielen.

Ersatz des Kochsalzes als Chlorierungsmittel.

Im praktischen Betrieb der Carborund-Herstellung ver-ursacht das als Chlorierungsmittel zugesetzte Kochsalz manch-mal dadurch Schwierigkeiten, daß der nicht umgesetzte Teil im geschmolzenen Zustand zur Ofensohle hinunterdringt und dort eine leitende Schicht bildet, die einen zu Stromverlusten führenden Nebenschluß bewirkt. Es ist deshalb verschiedent-lich schon versucht worden, diesen Nachteil durch Verwendung anderer Zusatzmittel zu vermeiden. Abgesehen davon, daß eine Reihe möglicher Ersatzstoffe aus wirtschaftlichen Gründen ausfällt, haben diese Versuche mit Kaliumchlorid, Magnesium-chlorid, Carnallit u. a. bisher zu keinem Erfolg geführt.

Ammonchlorid verschwindet wegen seiner niedrigen Subli-mationstemperatur aus der Beschickung, ehe es seine chlo-rierende Wirkung ausgeübt hat. Bei weiteren Versuchen prüften wir die Verwendbarkeit eines Gemisches von etwa 46% Kochsalz und 54% Ammonchlorid. Der Ofen wurde zur Vermeidung von Überhitzung möglichst langsam angefahren. Das entstehende grüne Produkt war in sehr schönen Kristallen mit recht guter Ausbeute angewachsen.

Wenn auch im Großversuch die guten Erfahrungen mit solchen Gemischen noch nicht reproduzierbar bestätigt werden konnten, so könnte es vielleicht doch lohnend erscheinen, auf dieser Grundlage weitere Versuche durchzuführen, um so mehr als das Kochsalz bzw. auch andere Chlorierungsmittel vielleicht bisher noch nicht beachtete Wirkungen ausüben können (s. S. 357).

Versuche über Rekristallisation und Zersetzung des Siliciumcarbids.

Durch einen Zufall entdeckte *Tone*¹²⁾, daß Siliciumcarbid rekristallisiert werden kann. Von *Fitzgerald*, der zur Vermeidung des Abschmelzens der Ziegelsteine um die Elektroden Steine aus Carborundum-Pulver mit einem Bindemittel ver-wendet hatte, war schon beobachtet worden, daß diese Masse bei hoher Erhitzung ihre Struktur stark verändert.

Die früher angegebene Zersetzungstemperatur des SiC von 2240° ist anscheinend nicht an reinem Carborund, sondern an der carbid-haltigen Graphit-Schicht im Ofen bestimmt worden. Reines Siliciumcarbid kann beträchtlich über die angegebene Temperatur ohne Zersetzung erhitzt werden.

Wir prüften diese Frage an reinem Carborundum-Pulver mit einer Korngröße von 0,05—0,1 mm nach, u. zw. durch Erhitzen im *Tammann*-Ofen. Der dazu ursprünglich verwendete Zirkonoxyd-Tiegel wurde vollständig zerstört und deshalb durch einen Kohle-Tiegel ersetzt. Dieser kleine Tiegel wurde im *Tammann*-Ofen

¹²⁾ Ind. Engng. Chem., 23, 1812 [1931], 30, 292 [1938].

unter Belastung mit über 1800 A nach sorgfältigem Anheizen 1 h erhitzt. Die optisch ermittelte Temperatur lag in der Gegend von 2400°. Der Ofen war dabei mit Hilfe einer Haube abgeschlossen und mit dem gesamten Tiegelinhalt mit reinem Stickstoff als Schutzgas gefüllt. Beim Öffnen des Tiegels zeigte sich, daß ein



Abb. 3. Tamman-Tiegel nach dem Versuch. (Vergr. 3fach.)



Abb. 4. SiC-Kristalle vor dem Erhitzen. (Vergr. 100fach.)

Teil des Carborundums rekristallisiert war. Die bis zu 1 mm großen Kristalle hatten sich in einer etwa 10 mm starken Schicht über dem eingefüllten Carborund angesammelt. Abb. 3 zeigt den geöffneten Tiegel bei etwa 3facher Vergrößerung, Abb. 4 einige Kristalle vor und Abb. 5 u. 6 nach dem Versuch (Vergrößerung 100fach).



Abb. 5. SiC-Kristalle nach dem Erhitzen. (Vergr. 100fach.)



Abb. 6.

Nach *Tone* hatte man früher immer angenommen, daß die Reaktion der Carbide-Bildung in der Gasphase stattfinden müsse, weil man sich sonst die Entstehung der größeren schon ausgebildeten Kristalle schwer erklären konnte. Nunmehr ist nach der auch von *Ruff* u. *Konschak* experimentell bestätigten Verdampfungsmöglichkeit des SiC wahrscheinlich, daß ein großer Teil der großen Kristalle des Ofens durch die Sublimation bzw. Rekristallisation des Carborundums entsteht. Sicherlich ist die weitere Durchforschung dieser Erscheinungen sehr wichtig schon im Hinblick darauf, daß die Härte des Siliciumcarbids mit seiner Struktur eng zusammenhängt.

Eine bisher bei der Darstellung des Siliciumcarbids überhaupt noch nicht diskutierte Frage hängt im Rahmen des modernen Forschungsgebietes über die Reaktionsfähigkeit

fester Stoffe auf Grund ihrer Fehlbauzustände mit dem Problem zusammen, wieweit Umwandlungsprozesse und die Einwirkung von gewissen Gasen, zu denen auch CO gehören kann, die Reaktionsfähigkeit von SiO₂ beeinflussen können¹³). Verzögerungen bei der Umwandlung von Quarz in Tridymit bzw. Cristobalit bzw. Beeinflussung dieser Umwandlungsgeschwindigkeiten durch geringe Flußmittelmengen, zu denen auch NaCl gehören kann, spielen hier eine bisher kaum untersuchte, aber vielleicht äußerst wichtige Rolle.

Zusammenfassung.

Die Versuche haben demnach zu folgenden Ergebnissen geführt:

Die bekannte Wirkung des Kochsalzes wird bestätigt und festgestellt, daß Aluminiumoxyd einen noch stärkeren katalytischen Einfluß auf die Zersetzung von SiC ausübt als Eisenoxyd.

Mit der Korngröße kann man mit Rücksicht auf die Herabsetzung der Porosität nicht unter einen Wert von 0,1—0,2 mm heruntergehen. Zu starke Erhöhung des Teilchendurchmessers führt andererseits zu Schwierigkeiten in der Konstanzhaltung der Stromstärke und im Wärmeleitungsvermögen, wenigstens im kleinen Versuchsofen. Die Verhältnisse liegen bei großen Betriebsöfen anders und müssen dort systematisch untersucht werden, um so mehr als man gleichzeitig eine Reihe verschiedener anderer Faktoren berücksichtigen muß.

Im Kleinversuch ergab sich die Möglichkeit, als Chlorierungsmittel das Kochsalz z. T. durch Ammonchlorid zu ersetzen. Auch hier müssen erst entsprechende Großversuche eine einwandfreie Klärung bringen.

Es wurde bestätigt, daß bei entsprechend hoher Temperatur eine Sublimation und Rekristallisation des Carborundums möglich ist.

Eine Reihe weiter zu untersuchender Fragen wurde angedeutet¹⁴). *Eingeg. 14. Okt. 1943; experim. Teil 1941 ausgeführt. [A. 46.]*

¹³) *A. Hedvall u. K. Olsson, Z. anorg. allg. Chem. 243, 237 [1940]; A. Hedvall u. O. Runehagen, Naturwiss. 23, 429 [1940]; F. Hüttig, Kolloid-Z. 88, 274 [1939], 89, 202 [1939].*
¹⁴) Weitere Literatur über verschiedene Teilgebiete s. z. B.: *W. Borchers u. Mögenborg, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 8, 743 [1902]; A. Tucker, F. Kudlich u. M. Heumann, Trans. Amer. electrochem. Soc. 16, 207 [1909]; F. Tone, ebenda 26, 181 [1914]; A. Tucker u. A. Louy, Ind. Engng. Chem. 7, 566 [1915]; Wilson, J. Soc. chem. Ind. 39, 41 [1920]; K. Arndt u. A. Pollack, Z. anorg. allg. Chem. 201, 81 [1931]; E. Woudell, Trans. Amer. chem. Soc. 68, 111 [1935]; O. Ruff u. D. Grieger, Z. anorg. allg. Chem. 211, 145 [1933]; G. Heine u. P. Scherrer, Helv. physica Acta 13, 489 [1941]. Weitere Literatur siehe auch unter 1).*

Berichtigung zu der Arbeit:

Nachweis von Spuren von Schwefelwasserstoff in SO₂-haltigen Gasen¹⁾

Von Dr. J. Fischer.

Prof. *Stamm*, Halle, machte mich liebenswürdigerweise darauf aufmerksam, daß Quecksilber(I)-Nitrat durch schweflige Säure allein zu Metall reduziert wird, so daß eine in Gegenwart dieses Gases entstehende Dunkelfärbung keinen Nachweis für Schwefelwasserstoff darstellt. Dies war uns infolge Unterlassung einer Blindprobe bedauerlicherweise entgangen. Alle Angaben über die Verwendung von Quecksilber als Nachweisreagens sind deshalb in der obengenannten Arbeit zu streichen. An den übrigen Ergebnissen, insbes. an der hohen Empfindlichkeit des Nachweises mit Silber, wird dadurch nichts geändert.

¹⁾ Diese Ztschr. 56, 301 [1943].

VERSAMMLUNGSBERICHTE

KWI. für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.

Colloquium am 10. November 1943.

A. Winkel: *Aggregation von Stäuben unter dem Einfluß elektrischer Felder.*

Es konnte beobachtet werden, daß polarisierbare Staubteilchen sich unter dem Einfluß von elektrischen Feldern besonders schnell zu größeren perlchnurartig aufgebauten Aggregaten zusammenfügen und sich dann infolge ihrer Schwere abscheiden.

Diese Art der Staubaggregation wurde eingehend untersucht. Ammonchlorid-Aerosole zeigten bei verschiedenen hohen Feldstärken, daß bei einer bestimmten konstanten Feldstärke der reziproke

Wert der Konzentration in Abhängigkeit von der Alterungsdauer linear fällt, gemäß der Gleichung:

$$1/c = Kt + 1/c_0$$

c ist die Konzentration zur Zeit t , c_0 die Anfangskonzentration des Staubes und K eine Konstante, für die die Bezeichnung „Abscheidungskonstante“ vorgeschlagen wird. Diese zeigt ihrerseits eine geradlinige Abhängigkeit von der Feldstärke des angelegten elektrischen Feldes. Die Untersuchungen wurden für Feldstärken zwischen 100 V/cm und 400 V/cm durchgeführt, und innerhalb dieser Grenze war die Abhängigkeit genau erfüllt.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung wurden im besonderen in ihrer Bedeutung für die Staubabscheidung erörtert.