

## An unsere Leser!

Der Umfang auch unserer Zeitschrift mußte in den letzten Jahren aus bekannten Gründen eingeschränkt werden, so daß die Schrifileitung leider gezwungen war, viele wertvolle Arbeiten ihres Umfangs wegen abzuweisen, andere stark zu kürzen. Wir versuchen deshalb, aus dieser Notlage etwas anderes und vielleicht Besseres in Form von **Beiheften zu den Zeitschriften des Vereins deutscher Chemiker** erstehen zu lassen. Wertvolle aber umfangreiche Arbeiten, insbesondere solche technologischen Inhalte, die sonst nicht hätten aufgenommen werden können, sollen in diesen Beiheften erscheinen. In einem übersichtlichen Auszug in der Hauptzeitschrift selbst werden allen Lesern die wesentlichen Ergebnisse bekanntgegeben; wer die ausführliche Arbeit zu erhalten wünscht, kann sie gesondert beziehen. Das vorliegende Heft enthält die ersten Beiträge dieser Art.

## DIE SCHRIFTLEITUNG

Die Chemie der hohen Temperaturen<sup>1)</sup>.

Von Prof. Dr. OTTO RUFF,

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule Breslau.

(Eingeg. 4. Oktober 1932.)

Bei hoher und tiefer Temperatur sind die Gesetze, welche die Abhängigkeit des physikalischen und chemischen Geschehens von der Temperatur beschreiben, die gleichen. Schmelzen und Vergasen, chemische Verbindung und Spaltung erfolgen hier wie dort grundsätzlich in derselben Weise. Die Unterschiede des Geschehens sind quantitativer, nicht qualitativer Art. Eine durch die stärkere Wärmebewegung geminderte Wirkung der Affinität, einfacher gebaute Moleküle, größere Reaktionsgeschwindigkeiten und kürzerwellige Strahlung der Weißstrahler sind die Kennzeichen der höheren Temperatur. Nur äußere Umstände rechtfertigen die getrennte Behandlung einer Chemie der hohen Temperaturen: Die Besonderheiten der Geräte und Arbeitsverfahren und die Bedürfnisse, aus denen sie erwachsen.

Die Bedürfnisse, aus denen der Antrieb zur Förderung der Chemie hoher Temperaturen gekommen ist, sind vor allem: Erstens das Streben nach rein wissenschaftlicher Erkenntnis von dem Verhalten der Stoffwelt bei immer höheren Temperaturen. Zweitens die Notwendigkeit einer Steigerung des Nutzeffektes der Wärmekraftmaschine. Dem zweiten Hauptsatz der Wärmelehre folgend, erscheint die Steigerung vor allem durch eine Erhöhung der Ausgangstemperatur der die Arbeit leistenden Gase erreichbar. Eine solche Erhöhung ist ohne die gleichzeitige Verbesserung der Temperaturbeständigkeit der die Verbrennungsräume, besonders am Zündungsort umschließenden Stoffe nicht möglich. Drittens die Be-

mühungen der Beleuchtungsindustrie, die Temperatur ihrer festen Weißstrahler (z. B. des Nernststiftes und der Metalldrähte) so weit zu steigern, daß die Ausbeute an nutzbarem Licht entsprechend den Gesetzen der Temperaturstrahlung ein Maximum erreiche. Viertens der Wunsch, die elektrothermischen Verfahren der chemischen Industrie zu vermehren oder zu größerem Nutzeffekt weiter zu entwickeln.

Die staatlichen und privaten wissenschaftlichen Institute arbeiten Hand in Hand, eine Erweiterung des Wissens und Könnens in dem Gebiet bestmöglich zu fördern. Besonders ist bei dieser Gelegenheit der wissenschaftlichen Laboratorien der Beleuchtungsindustrie, vor allem derjenigen des Osram- und Philips-Konzerns und der General Electric Compagnie zu gedenken, welche eine gewaltige Arbeit in Hochtemperaturchemie geleistet haben. Nur wenig davon kann hier zur Sprache gebracht werden.

## I. Verhalten der Stoffe bei Temperaturerhöhung.

Schon in festem Zustand wird der Ausgleich kleinerer Affinitätsbeträge — z. B. durch die Bildung von Anlagerungsverbindungen — durch eine stärkere Wärmebewegung erschwert. Bei Kristallisationen wird die höhere Symmetrie bevorzugt. Die Bildung von Mischkristallen gewinnt unter vergleichbaren Bedingungen gegenüber derjenigen von chemischen Verbindungen an Bedeutung. Im flüssigen Zustand sind die Verhältnisse, je nachdem er von einem Molekül-, Metall- oder Ionengitter aus erreicht wird, verschieden. Aus dem Molekülgitter werden Einzelmoleküle, aus dem Ionengitter entstehen Schmelzen, deren Ionenkonzentration und Leitvermögen mit steigender Temperatur, früher oder

<sup>1)</sup> In ähnlicher Form vorgetragen in Madrid vor der Spanischen Gesellschaft für Physik und Chemie am 25. April 1932. — Für die Überlassung von Präparaten und Lichtbildern bin ich den Leitern der wissenschaftlichen Laboratorien der Osram- und Philips-Gesellschaft sowie der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt zu Dank verpflichtet.

später, langsamer oder schneller, kleiner wird, indem sich Moleküle aus den Ionen bilden. Das Leitvermögen wird auch bei den flüssigen Metallen allmählich kleiner, wenn nicht gerade eine Zerstörung metallischer Verbindungen durch die Wärmebewegung vorübergehend gegensätzlich wirkt. Interessant ist in bezug auf das Leitvermögen von Flüssigkeiten, daß es, wie P. Walden bewiesen hat, von demselben Gesetz bei tiefen wie hohen Temperaturen, demselben in Lösungen wie in Salzsämlzen beherrscht wird<sup>2)</sup>:  $\lambda \cdot \eta \cdot \sqrt{M} = K$ , entsprechend unserer einleitenden Bemerkung, daß ein grundsätzlicher Unterschied im Verhalten der Stoffwelt bei tiefen wie bei hohen Temperaturen nicht besteht.

Der Verstärkung der Wärmebewegung geht eine Änderung der Verteilung der Elektronen in den Stoffen parallel, welche die Atomrumpfe enger verbindet, und wahrscheinlich die Bildung einer den Atomen im Molekül gemeinsamen Elektronenhülle zur Folge hat. Der Vorgang ist deutlich erkennbar z. B. beim Übergang vom Ionengitter zum Salzdampf, der aus normalen Gasmolekülen besteht.

Weiter zunehmende Wärmebewegung führt zur Aufspaltung der Moleküle in Atome. Ionen und Elektronen entstehen bei der rein thermischen Dissociation erst bei einer sehr viel höheren Temperatur — im Gegensatz zu der Wirkung chemischer oder elektrischer Anregung, die unter Umständen schon bei verhältnismäßig niederen Temperaturen, aber natürlich entsprechenden Spannungen, z. B. in Kathodenröhren Elektronen abzulösen vermag.

Die Atome sind — wieder rein thermisch betrachtet — noch viel beständiger als die Moleküle. Schon beim Übergang eines Elektrons im Atom von einer Quantenbahn in eine andere handelt es sich um verhältnismäßig große Energiedifferenzen. Deren thermische Bedeutung wird nur deshalb leicht zu niedrig eingeschätzt, weil es bei den tieferen Temperaturen beginnender Strahlung ein nur kleiner Prozentsatz der erhitzten Atome ist, welcher zahlenmäßig, dem Maxwell'schen Verteilungssatz entsprechend, zur Emission sichtbaren Lichtes befähigt ist. Stärkere thermische Anregung läßt das Elektron auch höhere Quantenbahnen erreichen; die Folge ist eine vom Atombau abhängige Änderung des Spektrums. Bei einem nach statistischen Gesetzen strahlenden („schwarzen“) Körper verschiebt sich zugleich die Intensitätsverteilung der Strahlung nach der Seite der kürzeren Wellenlängen.

Die völlige Abspaltung eines Elektrons aus dem Atom (Ionisation) verlangt sehr hohe Temperaturen. Beim Calciumatom z. B. wird die Ionisation  $Ca : Ca^+$  erst gegen  $4000^\circ$  (abs.) bemerkbar und gegen  $13000^\circ$  vollständig. Bis dahin ist an der Strahlung im wesentlichen nur ein Elektron beteiligt. Die zweite Ionisation  $Ca : Ca^{++}$  tritt ein, nachdem das erste Elektron das Atom verlassen hat, und wird gegen  $20000^\circ$  vollständig. Ähnliche Verhältnisse bestehen für alle Atome; nur die Temperaturen sind verschieden<sup>3)</sup>.

Unvorstellbar hohe Temperaturen sind nötig, um den gänzlichen Abbau der Elektronenhülle eines Atoms wie des Calciums herbeizuführen und eine Mischung von Atomkernen und Elektronen zu bilden.

Das grob gezeichnete Bild thermischen Geschehens beim Übergang vom Ionengitter zum leuchtenden Gas ist

<sup>2)</sup> P. Walden, Ztschr. physikal. Chem. (A) 157, 389 [1931].

<sup>3)</sup> Eggert, Lehrbuch d. phys. Chem., 3. Aufl. 1931, S. 341 ff.

experimentell und theoretisch nur teilweise gut gesichert. Dem Zusammenhang von Temperatur, Gleichgewichtslage und Wärmetönung wird das Nernstsche Wärmetheorem weithin gerecht. Seine chemischen Konstanten und die Werte der spezifischen Wärmen sind für die meisten Berechnungen ausreichend bestimmt. Im Gebiet der diskreten Strahlung ist es das Quantengesetz und seine Anwendung auf die Deutung der Spektren und zur Berechnung der Ionisationsspannungen, dem wir den großen Fortschritt verdanken. Trotzdem bedarf das Bild in Einzelheiten der Verfeinerung. Naturgemäß wird das verfeinerte Bild für jeden Stoff ein anderes. Es sei nur in einigen Punkten ergänzt.

In erster Linie interessiert das Zahlenmaterial, welches die Begrenzung des festen Zustandes kennzeichnet.

## II. Begrenzung des festen Zustandes.

Über  $2000^\circ$  schmelzen nur Elemente der IV. bis VIII. Gruppe des periodischen Systems, sowie Verbindungen des O, N, C und B.

Oxyde: Die Schmelztemperaturen der höchstschmelzenden Oxyde sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Schmelztemperaturen einiger Oxyde in  $^\circ C$ . (Fehlergröße bis zu  $\pm 20^\circ$ .)

ThO <sub>2</sub>	3050 <sup>a)</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgO	2135 <sup>a)</sup>
MgO	2800 <sup>a)</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2050 <sup>a)</sup>
HfO <sub>2</sub>	2780 <sup>a)</sup>	Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>	1815 <sup>a)</sup> (Sillimanit)
ZrO <sub>2</sub>	2687 <sup>a)</sup>	Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1750 <sup>a)</sup> (Kaolin)
CaO	2585 <sup>a)</sup>	SiO <sub>2</sub>	1710 <sup>a)</sup>
BeO	2570 <sup>a)</sup>	CaO, Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1552 <sup>a)</sup> (Anorthit)

Tabelle 2.

Schmelzpunkte einiger Elemente, Carbide, Nitride und Boride. (Nach Messungen d. Osram-Studiengesellschaft.) Temp. in Grad abs.

### Elemente.

	W	C	Re
	3670 <sup>a)</sup>	3760 <sup>a)</sup>	3440 <sup>a)</sup>

### Carbide und Carbidgemische.

ZrC	NbC	Mo <sub>2</sub> C	MoC	TiC	HfC	TaC	W <sub>2</sub> C
3805 <sup>a)</sup>	3770 <sup>a)</sup>	2960 <sup>a)</sup>	2695 <sup>a)</sup>	3410 <sup>a)</sup>	4160 <sup>a)</sup>	4150 <sup>a)</sup>	3130 <sup>a)</sup>
	WC			4TaC + 1ZrC		4TaC + 1HfC	
3140 <sup>a)</sup>				4205 <sup>a)</sup>		4215 <sup>a)</sup>	

### Nitride.

TiN	ZrN	HfN	TaN	TaC + TaN	TiC + TiN
3220 <sup>a)</sup>	3255 <sup>a)</sup>	3580 <sup>a)</sup>	3360 <sup>a)</sup>	3645 <sup>a)</sup>	3505 <sup>a)</sup>

### Boride.

ZrB	HfB	WB
3265 <sup>a)</sup>	3335 <sup>a)</sup>	3195 <sup>a)</sup>

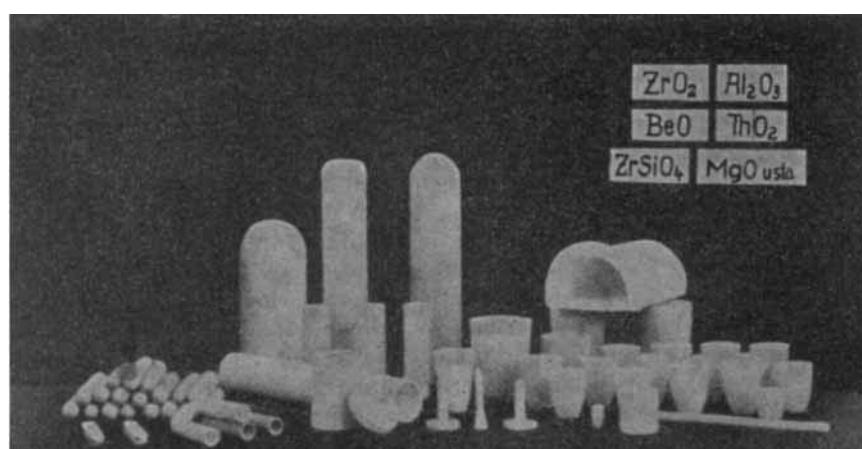


Abb. 1.

<sup>a)</sup> O. Ruff, F. Ebert u. H. Woitinek, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 180, 252 [1929].

<sup>b)</sup> F. Henning u. E. Lax, Naturwiss. 13, 661 [1925]; Ztschr. Physik 32, 799 [1925].

Tabelle 2 bringt eine Übersicht über die Schmelztemperaturen der beständigsten Elemente, Carbide, Nitride und Boride. Wie man sieht, ist der z. Zt. höchstschmelzende bekannte Stoff die Mischung aus 4TaC und 1HfC.

Allerlei Geräte aus den feuerbeständigen Oxyden zeigt die Abb. 1. Einzelne von ihnen sind brauchbar bis etwa 2500°. Gegenstände

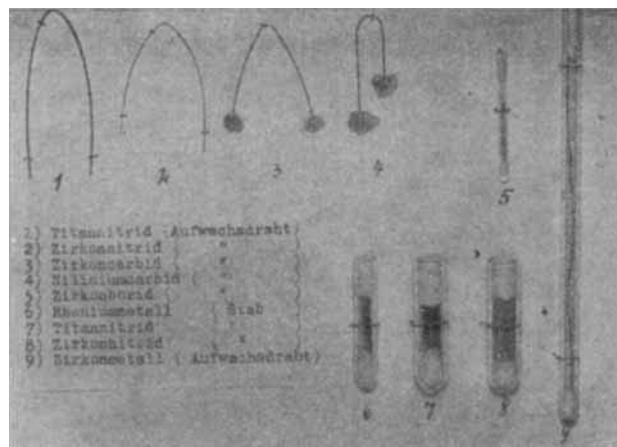


Abb. 2.

aus Carbiden und Nitriden: Bügel, eine Wendel und Drähte sowie ein Röhrchen (TaC) bringen Abb. 2 und 3.

Zur Herstellung der Oxydgeräte werden die Oxyde möglichst stark vorgesintert und dann gepulvert. Das Pulver wird meist in angefeuchtetem Zustand durch Pressen in die gewünschte Form gebracht; statt dessen kann man es auch mit verdünnter Säure anröhren und in geeignete Gipsformen gießen oder durch Zugabe passender Bindemittel zu plastischen Massen verarbeiten. Die Drähte, Bügel und Wendel aus den in Tab. 2 erwähnten Stoffen werden durch Carburieren der Metalle oder nach dem sogenannten Spritzverfahren oder auch dem

Aufwachsenverfahren hergestellt. Beim Carburieren wird z. B. Ta-Draht in einer Methan - Wasserstoff - Atmosphäre oberhalb 2500° geglüht. Es bildet sich weißgraues, außen oxydisch-gelb angelaufenes Carbid. Beim

Spritzverfahren wird eine plastische Masse, z. B. aus Metallpulver, Acethylcellulose und Amylacetat, durch eine Düse gepreßt und der dadurch gebildete Draht durch Glühen verfestigt. Beim Aufwachsenverfahren geht man von einer sogenannten Metallseele, z. B. Wolframdraht, aus, die als Glühdraht in einer Glaskugel bis nahe an die Schmelztemperatur des niederschlagenden Metalls erhitzt wird. Der Glaskugel werden, wenn ein Metall abgeschieden werden soll, die Dämpfe einer flüchtigen Verbindung des Metalls (evtl. zugleich mit Wasserstoff) zugeführt. Soll auf dem Glühdraht nicht ein Metall, sondern ein Carbid, Nitrid oder Borid niederschlagen werden, so wird neben Wasserstoff auch noch Kohlenstoff bzw. Stickstoff oder Bor in irgendeiner geeigneten Form, z. B. als  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$  oder  $\text{BBr}_3$ , an den Draht herangebracht<sup>a)</sup>. Die Wechselwirkung zwischen der Metallverbindung und

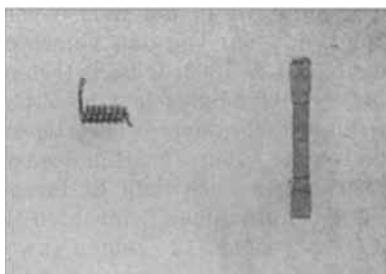
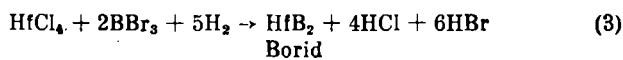
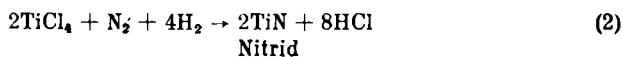
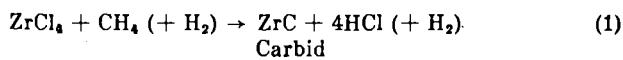


Abb. 3.

dem Wasserstoff sowie dem auf dem Glühdraht sich niederschlagenden Metall mit der Metalloidverbindung bildet bei richtiger Wahl der Temperatur und der Konzentrationsverhältnisse sehr gleichmäßige Niederschläge auf dem Glühdraht, z. B. nach den folgenden Schemata:



Das im Grunde längst bekannte Verfahren ist bei Philips in Eindhoven und bei der Osram in Berlin mit großem Erfolg benutzt und weiterentwickelt worden. Einige für dessen Durchführung geeignete Apparate zeigen die Abbildungen der diesbezüglichen Veröffentlichungen<sup>b)</sup>.

In Abb. 4 ist ein Hafniumstab abgebildet, der infolge rein thermischer Dissoziation von  $\text{HfJ}_4$  bei etwa 2000° abs. auf einen Wolframdraht aufgewachsen ist.



Abb. 4.

Ein ähnlich hergestellter Zirkonstab besteht aus einer Reihe hexagonal-prismatischer Einkristalle; er ist von de Boer<sup>c)</sup> in einer Pyrexlampe mit eingeschmolzenen W-Drähten, wieder durch rein thermische Dissoziation, aus  $\text{ZrJ}_4$  bzw.  $\text{Zr}$  [aus  $\text{ZrO}_2 + \text{Ca}(\text{Na})$ ] + J am W-Draht bei etwa 1800° abs. (scheinbar 1400°) abgeschieden worden. Das frei werdende Jod setzt sich mit metallischem Zirkonpulver in der auf 600° erhitzten Lampe erneut zu  $\text{ZrJ}_4$  um (etwa 200 Amp. Stromstärke für 5 mm Stabdicke). Nur so hergestelltes Zirkon ist so weit frei von Hydrid, Nitrid, Carbid, daß es duktil wie Kupfer ist und zu Blech ausgewalzt werden kann.

Verwendet man für das Aufwachsen z. B. von Wolfram dickere Kerne, z. B. von Mo oder Cu, so lassen sich diese, wenn die Schichtdicke groß genug geworden ist, mit Säure aus dem fertigen Stab wieder herauslösen (für Mo: 85 Vol.-%  $\text{HNO}_3$  von 1,41 und 15 Vol.-%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  von 1,84), und es hinterbleibt ein Rohr, das evtl. selbst aus einem Einkristall<sup>d)</sup> besteht.

Interessant ist es, wie die Struktur des Glühdrahtes für die Struktur der aufgewachsenen Metalle und Verbindungen maßgebend wird. Besteht der Glühdraht z. B. aus Wolfram-Einkristall, so wird die Aufwachsung, wenn richtig geleitet, gleichfalls einkristallin. Einen Molybdän-Einkristall, aufgewachsen auf einen Wolfram-Einkristall, zeigt Abb. 5.

Zur Beobachtung des Schmelzvorganges und der Temperaturen beginnenden Schmelzens gibt es eine größere Zahl von Öfen, die meist einem Sonderzweck angepaßt sind. Für Oxyde benutzt man am besten ein Acetylen-sauerstoff-gebläse, dessen Konstruktion sich beispielsweise aus Abb. 6 ergibt. Der Ofen besteht aus Zirkondioxyd mit einem Zusatz von einigen Prozent Magnesiumoxyd. Das

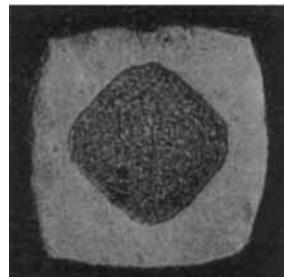


Abb. 5.

<sup>a)</sup> Ztschr. anorgan. allg. Chem. 153, 4 [1926].

<sup>b)</sup> Z. B. Ebenda 153, 1 [1926]; 187, 177, 193 [1930].

<sup>c)</sup> Metallwirtschaft 11, 357 [1932].

<sup>d)</sup> Ztschr. anorgan. allg. Chem. 198, 233, 243 [1931].

Schauloch S wird durch einen von A nach B geblasenen Luftstrom von Nebeln frei gehalten. Die Strahlungsverluste an den Schmelzkuppen müssen durch Schmelzen von Oxyden bekannter Schmelztemperatur empirisch ausgeglichen werden.

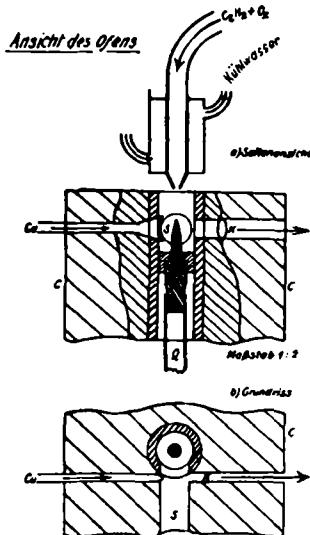


Abb. 6.

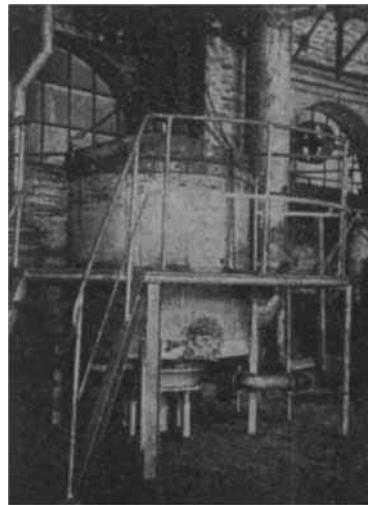


Abb. 7.

Lochs infolge des Auftretens von Schmelzen nicht mehr schwarz strahlt. Die kurz zuvor gemessene Temperatur ist die Schmelztemperatur. Bei Stoffgemischen liegen die so festgestellten Temperaturen als solche beginnenden Schmelzens auf der Soliduskurve. Die Messung geschieht

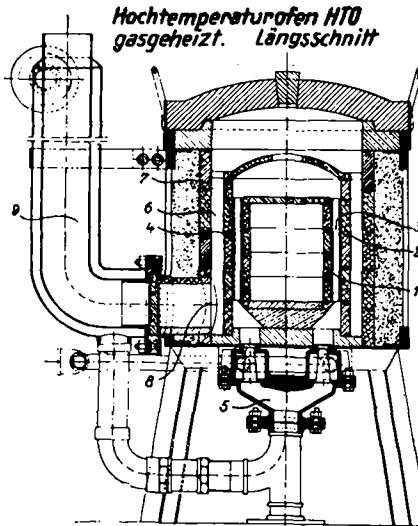


Abb. 8.

Zum Brennen von Oxydgeräten eignen sich am besten Gassauerstofföfen, deren verschiedene von uns und anderen beschrieben worden sind. Abb. 7 u. 8 zeigen einen solchen Ofen der Deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt. Solange eine etwas reduzierend wirkende Ofenatmosphäre nichts schadet und Temperaturen bis etwa 2200° ausreichen, lassen sich auch Wolframwendel- und Wolframrohröfen, entsprechend Abb. 9, mit einer Ar-Atmosphäre verwenden<sup>10</sup>). Auch diese Öfen sind für Dauerversuche geeignet. Der von uns viel benutzte Wendelofen kann in verhältnismäßig großen Dimensionen hergestellt werden.

Zur Ermittlung der Schmelztemperaturen reiner Carbide, Boride, Nitride und Metalle eignet sich am besten Piranis Bohrlochverfahren<sup>11</sup>). Die pulverförmigen Stoffe werden

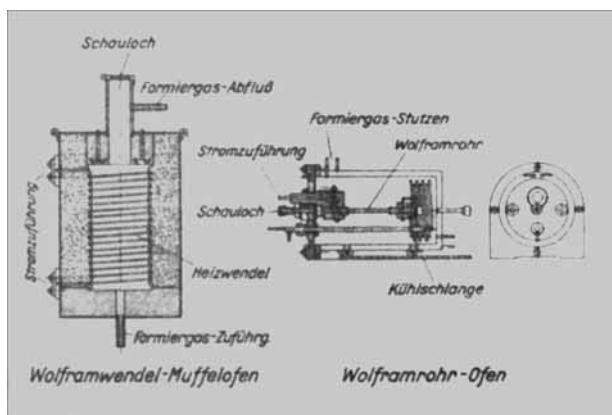


Abb. 9.

zu Stäbchen gepreßt, dann durch Erhitzen verfestigt, mit einem Bohrloch von 0,3 mm Ø und 3 mm Tiefe versehen und, entsprechend Abb. 10, zwischen Wolframbacken in einem Stativ befestigt. Durch einen elektrischen Strom werden sie in einem evakuierten oder mit Argon gefüllten Glasrezipienten erhitzt, bis der Hohlraum des

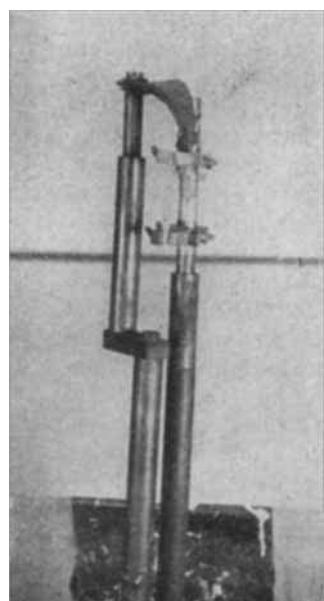


Abb. 10.

solcher Diagramme, und zwar in Abb. 11 dasjenige der Mischungsreihe  $ZrO_2 \cdot CaO$ , in der eine Verbindung auftritt, und in Abb. 12 das Diagramm des ternären Systems  $ZrO_2 \cdot ThO_2 \cdot CaO$ ; in diesem ist durch A das Gebiet des monoklinen  $ZrO_2$ , durch B das des kubischen Mischkristalls, durch C das des kubischen Mischkristalls und

<sup>10</sup>) Z. B. nach M. Pirani, Elektrothermie, Verlag Springer 1930, S. 197. Ztschr. techn. Physik 5, 473 [1924]; 11, 182 [1930].

<sup>11</sup>) Ztschr. Elektrochem. 29, 5 [1923].

<sup>12</sup>) O. Ruff u. F. Ebert, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 180, 19 [1929].

<sup>13</sup>) Z. B. Ebenda 180, 215 [1929]; 207, 308 [1932].

der Verbindung  $\text{CaZrO}_3$  und durch D das zweier kubischer Mischkristalle (Mischungslücke) gekennzeichnet. Ob Mischkristalle oder eine Verbindung gebildet werden, läßt sich zumeist nur durch die Auf-

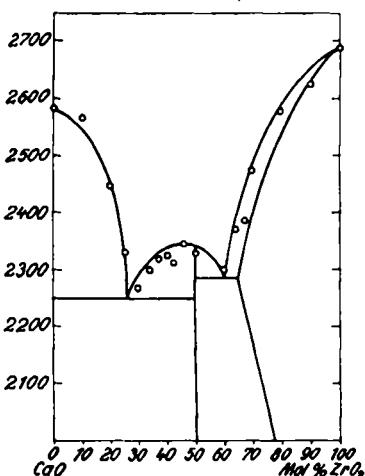


Abb. 11.

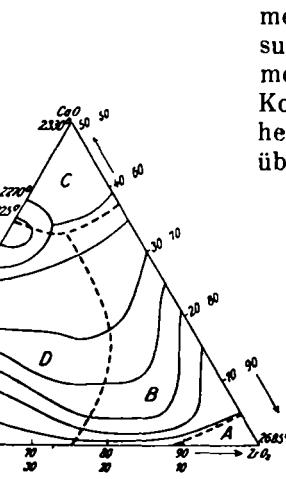


Abb. 12.

nahme von Röntgenogrammen entscheiden. Die Röntgenogramme des Systems  $\text{ZrO}_2/\text{CaO}$  sind in Abb. 13 nebeneinander gestellt. Sie lassen die Bildung der Verbindung  $\text{CaZrO}_3$  deutlich erkennen.

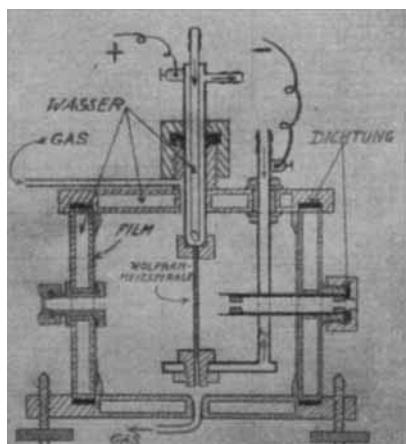


Abb. 14.

genographischem Wege wird durch eine Heizkamera, entsprechend Abb. 14, sehr erleichtert. Ihr wesentlicher Bestandteil ist eine Heizspirale aus Wolframdraht, innerhalb welcher der zu untersuchende

findet bei diesen, entsprechend Abb. 15, gelegentlich Maxima und Minima der Temperaturen beginnenden Schmelzens. Erstere deuten gewöhnlich auf die Gegenwart von Verbindungen, letztere verraten Eutektika. Die metallographischen und röntgenographischen Untersuchungen lassen trotzdem nur Mischkristalle, und zwar meist in kontinuierlichem Übergang von der einen Komponente zu der andern erkennen. Dabei ist die Einheitlichkeit der Mischkristalle, wie Abb. 16 zeigt, oft überraschend.

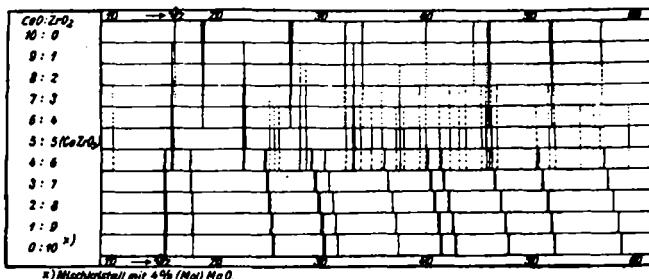


Abb. 13.

Versucht man Kohlenstoff zu schmelzen, so stellt man fest, daß dessen Verdampfungsgeschwindigkeit nahe der Schmelztemperatur sehr groß ist. Im Vakuum läßt er sich deshalb überhaupt nicht schmelzen. In Argon von einer Atmosphäre erreicht man das Schmelzen nur oberflächlich und etwa so, wie es Abb. 17 zeigt. Auf der Oberfläche erscheinen Schmelzkugeln und Drusen mit randförmiger Schmelzzone. Erhitzt man Graphit in geschlossenen Gefäßen bei höherem Druck, so kann man auch im ganzen geschmolzene Graphitpartien bekommen. Abb. 18 zeigt einen in der Mitte verjüngten Graphitylinder, dessen Inneres mit Graphit so dicht als möglich gefüllt ist. Man erhitzte diesen Zylinder durch Hindurchleiten eines elek-

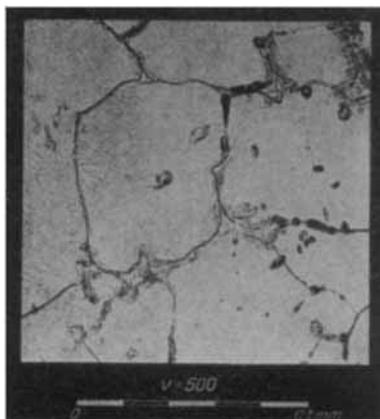


Abb. 16.

trischen Stromes im Innern auf etwa  $3800^\circ$  abs.; außen blieb er natürlich kälter. Nun trat der in ihm enthaltene Graphit in das an der Seite befindliche Loch in ge-

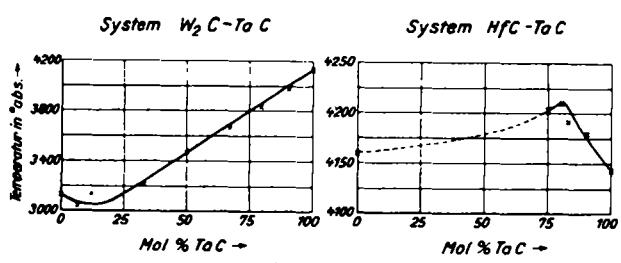


Abb. 15.

Stoff unter Umständen bis auf  $3000^\circ$  C erhitzt werden kann, während die Röntgenstrahlung hindurchgeht.

Die Bevorzugung der Bildung von Mischkristallen gegenüber derjenigen von Verbindungen im Gebiet sehr hoher Temperaturen bewies auch die Untersuchung von allerlei Carbidgefischen<sup>14)</sup>. Man

<sup>14)</sup> C. Agte u. H. Alterthum, Ztschr. techn. Physik 11, 182 [1930].

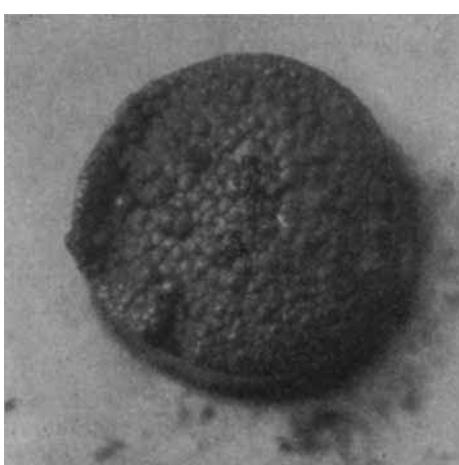


Abb. 17.

trischen Stromes im Innern auf etwa  $3800^\circ$  abs.; außen blieb er natürlich kälter. Nun trat der in ihm enthaltene Graphit in das an der Seite befindliche Loch in ge-

schmolzener Form ein, wie man an dem durchgebrochenen Zylinder sehen kann<sup>15)</sup> (Abb. 18).

Auch in der Messung von Dampf- und Dissoziationsdrücken im Gebiet hoher Temperaturen<sup>16)</sup> sind in letzter Zeit, vor allem durch eine Verfeinerung der Apparate, solche Fortschritte gemacht worden, daß es sich lohnt, die älteren Messungen durch neue zu verbessern. An dem Grundsätzlichen der bisherigen Feststellungen wird sich dabei kaum etwas ändern. Wohl aber werden sie, wie wir hoffen, eine Entscheidung darüber bringen, ob der Wert der Troutonschen Konstante  $\frac{\lambda_s}{T_s}$  mit etwa 23 einen Grenzwert erreicht. Wahrscheinlich ist dies nicht der Fall, vielmehr scheint die Forcandsche Dampfdruckformel dem Beobachtungsmaterial am besten gerecht zu werden.

Auch das Zahlenmaterial über die Zusammensetzung von Carbiddämpfen wird sich etwas verschieben, und zwar, soweit sich bis jetzt übersehen läßt, in der Richtung einer besseren Übereinstimmung mit den theoretischen Grundlagen.

Bei der Besprechung bemerkenswerter chemischer Reaktionen im Gebiet hoher

dessen Umgebung eine Wasserstoffatmosphäre aufrechterhalten wird. Im Lichtbogen erfolgt eine weitgehende Zerlegung der Wasserstoffmoleküle in Atome usw., deren Wiedervereinigung mit etwa 350 Cal an der Metalloberfläche die für das Schweißen erforderliche Wärme liefert. Außerdem hat die große Reaktionsfähigkeit des atomaren Wasserstoffs in der Flamme zur Folge, daß z. B. beim Schweißen von Aluminium Oxydhäutchen auf dem Aluminium sofort reduziert werden und das Zusammenfließen der metallischen Grenzflächen ermöglichen.

Die Temperatur der Flamme ist so hoch, daß sie selbst das Schweißen von Wolfram und Molybdän ermöglicht. An Stelle von reinem Wasserstoff läßt sich auch ein Gemisch von 80% Stickstoff und 20% Wasserstoff benutzen.

Die interessantesten Reaktionen im Gebiet experimentell zugänglicher hoher Temperatur sind naturgemäß die der heterogenen Systeme, weil sie an der für dieses Gebiet besonders wichtigen Grenzlinie fest-gasförmig bzw. flüssig-gasförmig liegen. Zu diesen Reaktionen gehören z. B. die bereits erwähnten des Aufwachsverfahrens, die Bildung von Carbiden aus Metalldampf und festem Graphit, die Lös-



Abb. 18.

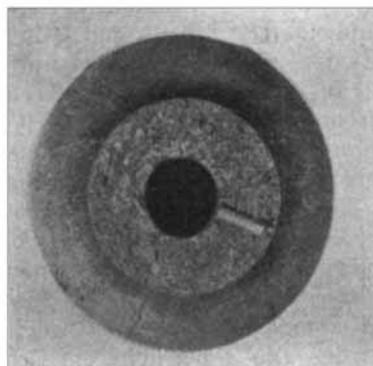


Abb. 19.

Temperaturen wenden wir unsere Aufmerksamkeit zunächst den zur Bildung von NO, CHN und C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> führenden Gasreaktionen zu. Man benutzt für ihre Durchführung den elektrischen Flammenbogen. In solchem Flammenbogen treten neben Atomen auch Ionen und Elektronen auf, deren Energieinhalt rechnerisch einer wesentlich höheren Temperatur entspricht als derjenigen, welche wir mit unseren optischen Instrumenten an einem strahlenden schwarzen Körper der Umgebung messen. Die Ausbeute an den Reaktionsprodukten ist trotzdem keine größere als die der schwarzen Temperatur der Umgebung entsprechende. Die Ursache dafür ist die außerordentlich rasche Einstellung des Wärmegleichgewichts, sobald die Gase den Bereich der elektrischen Entladung verlassen haben.

Welche Bedeutung der elektrischen Wirkung des Flammenbogens trotzdem zukommen kann, zeigt das Langmuirsche Gebläse (Abb. 19) zum Schweißen mit atomarem Wasserstoff.

Zwischen zwei Wolframelektroden a und b wird ein Lichtbogen gezogen, durch den vermittelst der Drüsen c ein scharfer Wasserstoffstrahl hindurchgeblasen und in

<sup>15)</sup> M. Pirani, Elektrothermie 1930, S. 222.

<sup>16)</sup> An Systemen jeder Art: O. Ruff, z. B. Ztschr. angew. Chemie 42, 807 [1929]. An Systemen mit bei Zimmertemperatur beständiger Gasphase nach Prescott, z. B. L. Reed Brantley u. A. O. Beckmann, Journ. Amer. chem. Soc. 52, III, 3957 [1930].

lichkeit von Graphit in flüssigen Metallen, die Reaktionsfähigkeit der verschiedenen Kohlenstoffformen mit Metallen und Metalloxyden und auch allerlei Sinterungsvorgänge. Nur den letzteren wenden wir für einen Augenblick noch unsere Aufmerksamkeit zu. Sie spielen eine ganz erhebliche Rolle, wenn es sich um die Verfestigung hochfeuerfester, geformter Gegenstände handelt.

Das Sinterverfahren hat eine besonders große Bedeutung in der Fabrikation der sogenannten Hartmetalle bekommen, die sich in kürzester Frist den Weltmarkt erobert haben. Die Hartmetalle enthalten alle Wolframcarbid. Z. B. setzt man dem WC bei der Herstellung des Widiametalls 10% Co zu und erhitzt den daraus hergestellten Preßkörper in einer Wasserstoffatmosphäre auf etwa 1450°. Ein Bild von der Manigfaltigkeit der Formen dieser Metalle zeigt Abb. 20, welche ich der Firma Krupp verdanke<sup>17)</sup>.

Der Einfluß der relativen Flüchtigkeit der Reaktionsteilnehmer auf die Reaktionsrichtung ist im Hochtemperaturgebiet manchmal besonders auffallend, obwohl er im Nernstschen Wärmetheorem natürlich auch rechnerisch zumeist vorausbestimmbar ist. Die relative Flüchtigkeit ist es, welche z. B. beim Erhitzen von Calciumoxyd mit Wolfram nach der Gleichung 3CaO + W = WO<sub>3</sub> + 3Ca Wolframtrioxyd und

<sup>17)</sup> Vgl. dazu auch A. G. T. Widiametall in der Hand des Chemikers, Chem. Fabrik 6, 5 [1933].

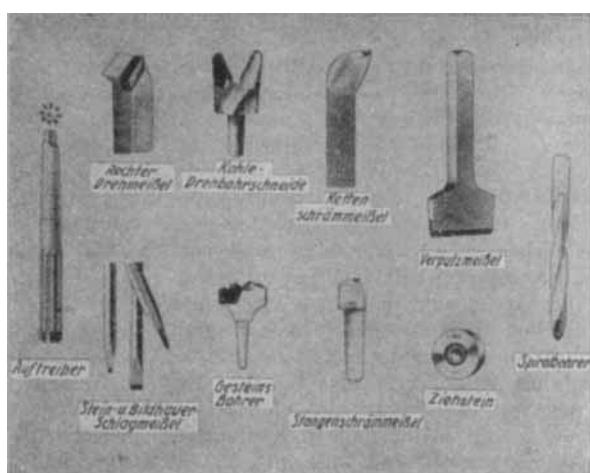


Abb. 20.

Ca-Dampf liefert. Ähnlich gibt  $Al_2O_3$  mit Si flüchtiges  $SiO_2$ , und Al, welch letzteres mit Si Silicid bildet, solange Si im Überschuß da ist.

Auch das schwer flüchtige Eisen eignet sich zum Freimachen von allerlei unedleren, flüchtigeren Elementen aus ihren Verbindungen.

#### Schluss.

Im vorstehenden wurde zwar nur ein Überblick über die Mannigfaltigkeiten des Geschehens im Gebiet

hoher Temperaturen gegeben, aber er dürfte genügen als Beweis für die Behauptung, daß die Reaktionen in höherer Temperatur von denjenigen in tieferer prinzipiell nicht verschieden sind, und daß die Grundgesetze, welche für tiefere Temperaturen gelten, ihre Geltung auch bei den höheren behalten.

Der Formenreichtum der Stoffwelt wird zwar allmählich geringer, aber der Ersatz der Moleküle durch Atome, Ionen und Elektronen bringt als neue interessante Fragen die nach der Art und Beständigkeit der letzten Molekülfarben. Daß wir von diesen zurzeit erst wenig wissen, hat uns z. B. A. S. T. O. N. Kanalstrahlenanalyse gelehrt, die das Erscheinen von Gruppen wie  $CH_3$ ,  $OH$ ,  $CH_2$ ,  $CH$  in elektrischen Entladungsrohren bei niedrigen Drucken erwiesen hat. Auch die reaktionskinetischen Arbeiten der jüngsten Zeit rechnen mit derartigen Radikalen als rasch vergänglichen Zwischenprodukten. Der Schluß liegt nahe, daß solche und ähnliche Einheiten auch im Gebiet hoher Temperaturen eine Rolle spielen und die dieses Gebiet kennzeichnende Armut an Formen etwas verbessern. Die Bruchstücke der Moleküle, die Atome, Ionen und Elektronen werden in dem ihnen eigenen Temperaturgebiet neue stabile Formen bilden, entsprechend der Forderung des Grundgesetzes, daß jedes Stoffsysteem demjenigen Gleichgewichtszustand zustrebt, der seiner Umgebung gegenüber ein Minimum an freier Energie aufweist. [A. 92.]

## Die wichtigsten Neuerungen auf dem Gebiete der anorganisch-chemischen Industrie in den Jahren 1927—1931. III\*).

(Eingeg. 29. Oktober 1932.)

Von Ing.-Chem. ADOLF BRÄUER, Patentanwalt Dr. JOSEF REITSTÖTTER und Dr. HEINZ SIEBENEICHER, Berlin.

Inhalt: Ammoniaksynthese (Wirtschaftliches, Charakterisierung neuer Verfahren, Gasreinigung, Katalysatoren, Apparaturen), Nebenproduktenammoniak. — Cyan, Cyanwasserstoff, Alkali- und Erdalkalicyanide.

Die relativ junge Industrie des synthetischen Ammoniaks, die in so kurzer Zeit einen außergewöhnlichen, weltbeherrschenden Aufschwung genommen hat, bietet in vieler Hinsicht wirtschaftlich interessante Tatsachen, und es soll daher in Erweiterung zu unseren früheren Veröffentlichungen<sup>1)</sup> diesmal auch auf wirtschaftliche Fragen mehr als bisher eingegangen werden. Es ist interessant, daß wir über die einzelnen Verfahren in technischer Hinsicht recht gut unterrichtet sind<sup>2)</sup>, und zwar durch Veröffentlichungen in der in- und ausländischen Literatur, es fehlen aber überraschenderweise in Deutschland objektive Veröffentlichungen über wirtschaftliche Fragen, abgesehen von einigen Ausnahmen<sup>3)</sup>, fast vollständig<sup>4)</sup>. Die ausländische Literatur, vor allem die britische wie auch die amerikanische, bringt, ganz abgesehen von den Berichten im Wirtschaftsteil der Tageszeitungen, die wir natürlich auch im Inland finden, vor allem auch spezielle Berichte in den Fachzeitschriften. Um so müssen auch wir vor allem auf diese Quellen zurückgreifen, was wir zu bemerken für wichtig halten, damit der Leser die von uns angegebenen Tatsachen nicht ohne weiteres auf Verhältnisse im Inlande übertrage.

Mit dem Anwachsen der Industrie des synthetischen Ammoniaks wurde die chilenische Industrie des natürlichen Salpeters

auf das stärkste bedroht, und es sind daher die verschiedenen Bemühungen der diese Industrie finanzierenden Unternehmergruppen (Guggenheim) um eine Verständigung mit den Wirtschaftsmächten der synthetischen Stickstoffindustrie nur zu gut verständlich. Durch mehrfache Kontingentierungen ist versucht worden, der Schwierigkeiten Herr zu werden, ohne daß jedoch durch diese Maßnahme, wie uns scheint, diese Frage gelöst ist.

Fast alle Länder suchten sich nach dem Kriege eine unabhängige Stickstoffwirtschaft zu schaffen. Dieses Bestreben legt den außereuropäischen Ländern wegen ihrer großen Raumausdehnung (Amerika) oder wegen ihrer abgelegeneren Lage (Japan) und einer gewissen Bewegungsfreiheit gegenüber den Nachbarländern trotz der Einflüsse auf die Weltwirtschaft weniger Bindungen auf, während in Europa gewisse Schwierigkeiten durch das enge Beieinander zahlreicher Großmächte bedingt sind. Zudem sind die einzelnen Länder mehr und mehr bestrebt, nicht nur eine eigene Stickstoffindustrie aufzubauen, sondern auch sich frei zu machen von anderen Ländern im Bau der Apparaturen usw. Die Bemühungen um eine rein europäische Stickstoffvereinigung sind als gescheitert zu betrachten<sup>5)</sup>.

So konnte z. B. Großbritannien, früher Großproduzent von nur Nebenproduktenammoniak, durch die Errichtung eigener synthetischer Ammoniakfabriken seine Ausfuhr an Ammoniumsulfat von 265 325 tons (1927) auf 393 422 tons (1928) und weiterhin in den ersten zehn Monaten 1929 auf 426 730 tons steigern. Was die Verkaufspreise von Produkten der anorganisch-chemischen Industrie selbst anlangt, sei auf die äußerst interessanten Ausführungen von E. M. Allen<sup>6)</sup> verwiesen, nach denen der Verkaufspreis für wasserfreies Ammoniak, Schwefelsäure nach dem Kammerverfahren und von Soda nach dem Solvay-Prozeß 2½- bis 3mal so hoch liegt wie der Gestehungs-

\* Bericht II (Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure) vgl. Angew. Chem. 45, 727 [1932].

<sup>1)</sup> Ztschr. angew. Chem. 44, 406 [1931]; Angew. Chem. 45, 727 [1932].

<sup>2)</sup> G. Claude, Ztschr. angew. Chem. 43, 417 [1930]. Anonym, Amer. Fertilizer 74, 24 [1931]. D. Epstein, Journ. chem. Ind. 8, 929 [1931]. G. Fauser, Giorn. Chim. ind. appl. 13, 361 [1931]. Anonym, Chem. Age 16, 330 [1927]. F. Müller, Glückauf 64, 105 [1928].

<sup>3)</sup> Siehe insbesondere H. Großmann u. P. Weicksel, Die Stickstoffindustrie der Welt (Berlin 1930).

<sup>4)</sup> Hingewiesen sei auf die wirtschaftlichen Betrachtungen in B. Waesers: „Die Luftstickstoffindustrie“ (2. Auflage), die erst nach Drucklegung des vorliegenden Berichtes erschien.

<sup>5)</sup> Times, July 17 [1931].

<sup>6)</sup> Ind. Engin. Chem. 20, 1131 [1928].