

Symposium über nicht-silicatische Keramik

11. bis 13. Juli 1962, Stoke-on-Trent

Das Symposium wurde von der British Ceramic Research Association veranstaltet.

Aus den Vorträgen:

Herstellung und Eigenschaften hitzebeständiger Uranverbindungen

J. H. Handwerk, P. D. Shalek und G. D. White,

Argonne National Laboratories (USA)

Uranverbindungen für Kernreaktoren sollen einen hohen Schmelzpunkt und einen kleinen Neutroneneinfangs-Querschnitt haben und keine Phasenumwandlungen durchlaufen. Diese Anforderungen erfüllen u. a. die Monocarbide, -sulfide, -nitride und -phosphide des Urans. Zur Darstellung von US wird das Metallpulver mit einer stöchiometrischen Menge H_2S bei $550^\circ C$ umgesetzt. Das Produkt, eine Mischung von α -Uran und US_2 , wird bei etwa $1800^\circ C$ zur Monosulfidphase homogenisiert. Man erhält ein metallisch graues Pulver mit 99,8 % US. Es kann leicht zu Formkörpern gepreßt und unter Argon oder im Vakuum zwischen 1800 und $2100^\circ C$ gesintert werden; es erreicht 92 % der theoretischen Dichte; $F_p = 2460^\circ C$. ThS wird in gleicher Weise erhalten. Beide Verbindungen besitzen NaCl-Struktur und bilden eine vollständige Mischkristallreihe. Die Leitfähigkeit zeigt metallischen Charakter. Der spezifische elektrische Widerstand beträgt $112-359 \mu\Omega \cdot cm$ für US und $16-28 \mu\Omega \cdot cm$ für ThS. Die Verbindungen sind stabil gegenüber kochendem Wasser und verändern sich beim Erhitzen in einer Wasserstoffatmosphäre nicht. Dagegen ist die Beständigkeit gegenüber Luft von $375^\circ C$ für US und $500^\circ C$ für ThS relativ schlecht. Bei $800^\circ C$ sind die Sulfide mit einer Na-K-Legierung verträglich und reagieren nicht mit rostfreiem Stahl, Vanadium oder Niob.

Physikalische Eigenschaften polykristalliner Siliciumboride

R. S. Feigelson und W. D. Kingery,

Massachusetts Institute of Technology (USA)

SiB_4 erhält man aus den Elementen in Gegenwart von überschüssigem Si bei $1330^\circ C$. Durch Überleiten von Br_2 bei $425^\circ C$ wird der Si-Überschuß entfernt und reines SiB_4 bleibt zurück. SiB_6 erhält man ebenfalls aus den Elementen in Gegenwart von überschüssigem Si bei $1630^\circ C$. In diesem Fall läßt sich das Si durch Behandeln mit einer Mischung aus HF und HNO_3 entfernen. Aus beiden Boriden können Formstücke durch Heißpressen erhalten werden. Die Arbeitstemperatur beträgt dabei für SiB_4 $1350^\circ C$ und für SiB_6 $1500^\circ C$. Beide Boride sind Halbleiter mit einer spezifischen Leitfähigkeit bei Zimmertemperatur von $6,5 \Omega^{-1} cm^{-1}$ für SiB_6 und $0,24 \Omega^{-1} cm^{-1}$ für SiB_4 . Die Leitfähigkeit steigt mit zunehmender Temperatur. Aus ihrem Gang bis $350^\circ C$ ergibt sich eine Aktivierungsenergie von $2,0 \text{ eV}$ für SiB_4 und $1,2 \text{ eV}$ für SiB_6 . Starke kovalente Bindungen in diesen Verbindungen werden angenommen. Die Oxydationsfestigkeit beider Boride ist ausgezeichnet. Sie reicht beim SiB_4 bis zur Zersetzungstemperatur (ca. $1400^\circ C$), beim SiB_6 bis $1550^\circ C$. Weitere Daten sind: Mikrohärte (KHN-100): SiB_4 2100 kg/mm^2 ; SiB_6 2350 kg/mm^2 ; linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient: SiB_4 $5,8 \cdot 10^{-6}$; SiB_6 $5,1 \cdot 10^{-6}$.

Herstellung und Oxydation von Aluminiumnitrid

C. F. Cooper, C. M. George und S. W. J. Hopkins, London (England)

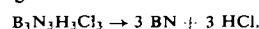
Die Darstellung von AlN verläuft in zwei Stufen: in der ersten Stufe wird in einer geschlossenen Quarzapparatur Al-Draht im Levitationsverfahren im Hochfrequenzfeld in einer Atmosphäre aus reinstem Stickstoff und etwas Argon aufgeheizt. Zwischen 1400 und $1500^\circ C$ setzt eine erste heftige Reaktion ein. Die Temperatur wird dann auf $1800-2000^\circ C$ erhöht. Nach Beendigung der Reaktion fällt das umgesetzte Material in einen Auflänger. Es besteht zu $65-99\%$ aus AlN. Es wird in einem Al-Mörser zerkleinert - das Nitrid ist bereits nicht mehr hygroskopisch - und in der zweiten Stufe 1-3 Stunden in einem AlN-Tiegel auf $1400-1700^\circ C$ unter Stickstoff erhitzt. Das Material enthält danach etwa 99,8 % AlN und etwa 0,1 % nicht umgesetztes Al. Dieses soll sich aber oberhalb $1800^\circ C$ ebenfalls noch umsetzen lassen. Das Verfahren bietet erstmals die Möglichkeit, Chargen von 100 bis 150 g praktisch sauerstoff-freies AlN herzustellen. Der Gehalt an Fremdmetall hängt nur von der Reinheit des eingesetzten Al-Metalls ab.

Die Oxydation des so hergestellten Materials wurde in einer Thermowage zwischen $900-1100^\circ C$ bei einem Sauerstoffdruck 4-400 Torr untersucht. Die Oxydation folgt einem parabolischen Gesetz mit Aktivierungsenergien von 50,8 bis 88,9 kcal/Mol. Bei konstanter Temperatur ist die Oxydationsgeschwindigkeit der 4. Wurzel des Sauerstoffdrucks proportional. Die Ergebnisse werden gedeutet durch die Annahme, daß die Al-Ionen aus dem Nitrid durch den Oxydfilm an die Oberfläche Oxyd/Gas wandern. Als Oxydphase wurde nur kristallisiertes α - Al_2O_3 gefunden.

Bildung nicht-oxydischer Deckschichten durch Pyrolyse

P. Popper, Stoke-on-Trent (England)

Durch thermische Zersetzung einer Gasphase an einer heißen Oberfläche können reine, dichte Schichten hergestellt werden, die auf andere Weise nicht erhältlich sind. Die Hauptschwierigkeit liegt in der Forderung nach einer guten Anpassung der thermischen Ausdehnung von Schicht und Unterlage. Beste Ergebnisse werden immer dann erzielt, wenn die Komponenten der sich abscheidenden Verbindung im stöchiometrischen Verhältnis im Reaktionsgas enthalten sind. Für Bornitrid-Überzüge wird daher Trichlorborazol, $B_3N_3H_3Cl_3$, $F_p = 85^\circ C$ $K_p = 192^\circ C$, verwendet, das sich leichter handhaben läßt als die meist vorgeschlagenen Borhalogenide.



Der Überzug wird in Wasserstoff als Trägergas bei einem $B_3N_3H_3Cl_3$ -Druck von 1 Torr und Temperaturen nicht über $1400^\circ C$ aufgebracht. Bei höherer Temperatur zersetzt sich das Trichlorborazol bereits in der Gasphase. Der amorphe Überzug wird unter Stickstoff auf $1700^\circ C$ und darüber erhitzt. Er wird dabei stabilisiert und kristallin. Man erreicht Dichten bis zu 2,2. Der Überzug ist dicht und in seiner Anisotropie pyrolytischem Graphit ähnlich. Für Siliciumcarbid-Überzüge verwendet man CH_3SiCl_3 als Ausgangsmaterial. Für Si_3N_4 -Überzüge soll ein Gemisch aus $SiHCl_3$ und NH_3 brauchbar sein.

Weitere Vorträge

Einige Vorträge befaßten sich mit der Herstellung und den Eigenschaften von pyrolytischem Graphit. Interessant waren die Angaben von Moore und Young, London, über die Ausnutzung der Anisotropie der elektrischen und thermischen Leitfähigkeit von gut orientiertem Graphit [1] zur Herstellung [1] Siehe auch A. R. Ubbelohde, Angew. Chem. 74, 592 (1962).

lung von Tiegeln für Induktionsheizung. Verläuft die a-Achse des pyrolytischen Graphits parallel zur Tiegelwand, so kann man eine konstante Innentemperatur bei einem extremen Temperatursprung in der Tiegelwand erreichen: 3350 °C innen, 2020 °C außen. So orientierter Graphit lässt sich für Strahlenschutzschilder verwenden. Ist die a-Achse etwa senkrecht zur Zylinderachse orientiert (Tiegel hergestellt durch Verdichten von Schuppen aus natürlichem Graphit), so wird der radiale Temperaturgradient vernachlässigbar klein, während in Richtung der Achse Temperaturgradienten bis 400 °C/mm auftreten.

Auf die Schwierigkeiten, die bei der Herstellung homogener Schichten durch die Anisotropie des pyrolytischen Graphits entstehen, haben *Harvey, Clark und Eastabrook*, Farnborough hingewiesen. Zwischen 850 und 2100 °C wurden Schichten aus pyrolytischem Graphit hergestellt und röntgenographisch sowie optisch und elektronenmikroskopisch untersucht. Bildet man den Niederschlag auf geheizter Unterlage, z. B. auf

geheizten Graphitstäben, und hält die Oberflächentemperatur konstant, so entsteht ein starker Temperaturgradient senkrecht zur Schicht, der zur Temperung der inneren Lagen und zur Bildung von Wachstumszonen führt. In diesen Wachstumszonen zeigen sich nach außen hin konisch gewachsene Kristalle, deren Größe von der Oberflächenbeschaffenheit der Unterlage abhängt. Die Orientierung ist am schlechtesten bei Schichten, die sich bei 1700 °C bilden; bei dieser Temperatur wird auch ein Minimum in der Dichte beobachtet. Diese Beobachtungen wurden von *Johnson und Watt*, Farnborough, bestätigt, die die Wärmeleitfähigkeit der Schichten in Abhängigkeit von der Aufwachstemperatur untersucht haben. So betrug bei einer Aufwachstemperatur von 2100 °C die Wärmeleitfähigkeit bei 1300 °C senkrecht zur Schicht $4,5 \cdot 10^{-4} \text{ cal} \cdot \text{cm}^{-1} \text{ sec}^{-1} \text{ °C}^{-1}$ und bei 1800 °C Aufwachstemperatur $9,0 \cdot 10^{-4} \text{ cal} \cdot \text{cm}^{-1} \text{ sec}^{-1} \text{ °C}^{-1}$, obwohl beide Schichten vor der Messung bei 2800 °C getempert worden waren.

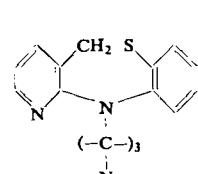
[VB 635]

Beeinflussung von Geisteskrankheiten mit chemischen Mitteln

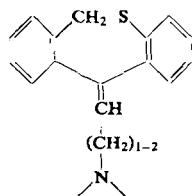
E. Jucker, Basel (Schweiz)

Kolloquium des Chemischen Institutes der Universität Mainz, am 26. Juli 1962

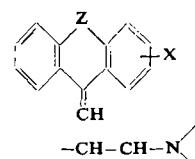
Unter den Psychopharmaka werden zwei Grundtypen unterschieden: Präparate mit psychosedativ-dämpfender und solche mit antidepressiv-antriebsfördernder Wirkung. Einige Substanzgruppen können beide Wirkungskomponenten enthalten. Die Untersuchungen des Vortragenden und seiner Mitarbeiter [1] führten zu neuen Thiazepin-, Thiepin-, Dibenzocycloheptadien-, Dibenzocycloheptatrien-Derivaten, zu 1- und 4-Azathioxanthen-Derivaten sowie zum Aufbau der bisher unbekannten Piperidyl-spiro-succinimide:



5,11-Dihydro-benzo[b]pyrido[2,3-e]thiazepin[1,4]-Derivate

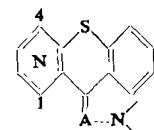


6,11-Dihydro-dibenzo[b,e]thiepin-Derivate

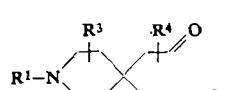


X = H; Halogen; Alkythio; Alkoxy usw.

Z = $-\text{CH}_2\text{CH}_2$: Dibenzocycloheptadien-Derivate
Z = $-\text{CH}=\text{CH}$: Dibenzocycloheptatrien-Derivate



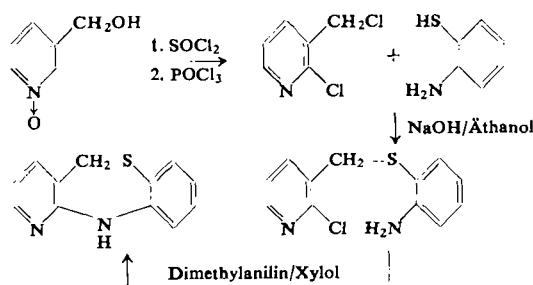
1- und 4-Aza-thioxanthen-Derivate



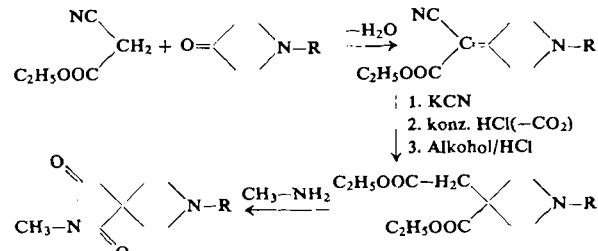
2,8-Diazaspiro[4.5]decane-1,3-dione
(Piperidyl-spiro-succinimide)

Die Synthesen, die zu diesen Substanzgruppen führen, wurden an mehreren Beispielen erläutert. Thiazepin-Derivate erhält man auf folgendem Weg:

[1] A. Ebnöther, F. Gadien, A. Lindenmann, E. Schenker, A. Stoll jr. u. R. Süess, Pharmazeutisch-chemische Forschungslaboratorien, Sandoz A.-G., Basel (Schweiz).



Die Synthese von Piperidyl-spiro-succinimiden gelingt nach folgendem Schema:



Im weiteren wurde ein neues Verfahren beschrieben, um von Tricyclen, z. B. vom Typus des Dibenzocycloheptadiens, zu neuartigen Derivaten mit einer C-C-N-Seitenkette zu gelangen; diese Verbindungsreihen sind besonders für vergleichende Untersuchungen der Beziehungen zwischen Struktur und Wirkung interessant:

