

- [158] G. Rehage, G. Goldbach, *Angew. Makromol. Chem.* 1, 125 (1967).
- [159] F. Haaf, H. Breuer, J. Stabenow, *Angew. Makromol. Chem.* 58/59, 95 (1977).
- [160] H. Breuer, F. Haaf, J. Stabenow, *J. Macromol. Sci. Phys.* B 14, 387 (1977).
- [161] H. Breuer, Vortrag auf „Conference Toughening of Plastics“, The Plastics and Rubber Institute, London, Juli 1978.
- [162] L. Bohn, *Angew. Makromol. Chem.* 20, 129 (1971).
- [163] J. A. Schmitt, IUPAC-Symposium Toronto 1968, Preprints II, A 9.
- [164] M. Matsuo, A. Ueda, Y. Kondo, *Polym. Eng. Sci.* 10, 253 (1970).
- [165] S. S. Sternstein, IUPAC-Symposium Leiden 1970, Preprints II, 973.
- [166] D. Kranz, L. Morbitzer, K. H. Ott, R. Casper, *Angew. Makromol. Chem.* 58/59, 213 (1977).
- [167] R. P. Kambour, R. R. Russel, *Polymer* 12, 237 (1971).
- [168] G. Kämpf, *Angew. Makromol. Chem.* 60/61, 297 (1977).
- [169] H. Blümel, *Kautsch. Gummi, Kunstst.* 24, 517 (1971).
- [170] H. A. J. Batteauerd, *J. Polym. Sci. Polym. Symp.* 49, 149 (1975).

Kinetik der Sorption, Desorption und Diffusion in Zeolithen

Von Hans-Joachim Doelle und Lothar Riekert^[*]

Professor Horst Pommer zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Sorption und Desorption in Zeolithen (Molekularsieben) werden als zusammengesetzte Vorgänge dargestellt, bei denen die Diffusion in den Zeolithkristallen, der Transport in den Kornzwischenräumen der Agglomerate (Pellets) und die Wärmeübertragung zwischen dem Sorbens und der Umgebung miteinander gekoppelt sind. Die experimentelle Untersuchung der Kinetik der Sorption sowie Desorption in den Systemen $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ /Zeolith X und CO_2 /Zeolith A zeigt, daß diese Kinetik anfänglich allein durch die Stoffübertragung bestimmt, im weiteren Verlauf jedoch stets durch die Wärmeübertragung zwischen Sorbens und Umgebung beeinflußt wird. Aus der Stoffübertragungskinetik lassen sich die Diffusionskoeffizienten des Sorbats in den Zeolithkristallen dann erhalten, wenn der aus Strömung und Diffusion zwischen einzelnen Zeolithkristallen resultierende Transportwiderstand eliminiert wird. Im System $\text{C}_4\text{H}_{10}/\text{X}$ ist dies nur durch Messungen an einer Monolage von Einkristallen möglich; der auf diese Weise ermittelte Diffusionskoeffizient steht zu einem durch NMR-Spektroskopie erhaltenen Wert nicht in Widerspruch. Die unter Berücksichtigung der komplexen Natur des Sorptionsvorgangs bei 298 K ermittelten Diffusionskoeffizienten ($>2\cdot10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ für C_4H_{10} in X, $10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ für CO_2 in A) sind bedeutend größer, als bisher aufgrund der Sorptionskinetik angenommen wurde; die Sorptionskinetik ist im allgemeinen nicht allein durch die Diffusion in den Kristallen bestimmt.

1. Einleitung: Sorption, Diffusion und Selbstdiffusion in Zeolithen

Natürliche und insbesondere synthetische Zeolithe (kristalline Aluminosilicate) haben sowohl als Sorbentien als auch als Katalysatoren erhebliche technische Bedeutung erlangt. Sie beruht darauf, daß im Kristallgitter dieser Stoffe niedermolekulare Fremdstoffe eingelagert (sorbiert) werden können^[1]. Die Abmessungen der in den Kristallstrukturen von Zeolithen (Molekularsieben) vorhandenen „Hohlräume“ (0.5 bis 2 nm) sind von gleicher Größenordnung wie die Wirkungsquerschnitte einfacher Moleküle: Die sorbierten Moleküle sind daher nicht an einer zweidimensionalen Phasengrenze adsorbiert, sondern eher als im Volumen des Festkörpers gelöst zu betrachten. Sie treten durch dessen Grenzflächen in den Kristall ein und sind darin im Gleichgewicht als Folge ihrer regellosen Bewegung gleichmäßig auf alle Elementarzellen des Gitters verteilt. Die Wanderungsgeschwindigkeit der Gastmoleküle im Gitter kann die Kinetik der Einstellung des Sorptionsgleichgewichtes bestimmen sowie die Wirksamkeit und

Selektivität von Zeolithkatalysatoren stark beeinflussen. Will man Zeolithe in rationeller Weise als Sorbentien oder Katalysatoren auswählen und einsetzen, so ist die Kenntnis dieser Wanderungsgeschwindigkeit, d.h. der Diffusionskoeffizienten der Sorbate in den Zeolithkristallen erforderlich.

Synthetische Zeolithe weisen im allgemeinen Kristallgrößen um 1 μm auf, nach besonderen Methoden können Kristalle mit Durchmessern bis etwa 100 μm gewonnen werden. Permeationsmessungen zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten – wie z.B. an einer Kunststofffolie – sind bei diesen Materialien also nicht durchführbar. Vielmehr sind die Diffusionskoeffizienten der sorbierten Materie in synthetischen Zeolithen nur aus der Kinetik von instationären Sorptions- und Desorptionsexperimenten zugänglich, daneben kann anhand der NMR-Spektroskopie auf unabhängigem Wege Information über die Beweglichkeit des Sorbats in den Kristallen erhalten werden. An verschiedenen Systemen führten solche Untersuchungen verschiedener Autoren zu Ergebnissen, die häufig teils in sich, teils untereinander widersprüchlich erscheinen. So wurden z.B. für das System $\text{C}_2\text{H}_6/\text{Na-Mordenit}$ bei Sorption und Desorption verschiedene, d.h. vom Richtungssinn des Diffusionsstroms abhängige Diffusionskoeffizienten gefunden, die sich von den mit einer Pulsmethode (chromatographisch) am glei-

[*] Prof. Dr. L. Riekert, Dr. H.-J. Doele
Institut für Chemische Verfahrenstechnik der Universität
Postfach 6380, D-7500 Karlsruhe

chen System gemessenen Diffusionskoeffizienten etwa um den Faktor 10^2 unterscheiden^[2, 3].

Insbesondere zeigte sich im Widerspruch zur Theorie durchweg, daß die aus der Sorptionskinetik ermittelten Diffusionskoeffizienten wesentlich kleiner sind als Selbstdiffusionskoeffizienten, die aus Kernspinresonanzmessungen nach der Spin-Echo-Methode am gleichen System erhalten wurden.

Mit der Spin-Echo-Methode wird das mittlere Verschiebungskoeffizientenquadrat $\langle \Delta x^2 \rangle$ der Teilchen einer Substanz, die sich mit einem Haufwerk von Zeolithkristallen im Sorptionsgleichgewicht befindet, während einer bestimmten Zeit Δt gemessen. Bei hinreichend tiefer Temperatur (geringem Gleichgewichtspartialdruck) wird diese Größe allein durch die regellose Bewegung der sorbierten Materie in den Kristallen bestimmt, für hinreichend kleine Zeitintervalle Δt wird weiterhin $\langle \Delta x^2 \rangle^{1/2}$ klein gegenüber den linearen Abmessungen der Kristalle, und unter diesen Voraussetzungen ergibt sich der Selbstdiffusionskoeffizient D^* der sorbierten Materie in den Kristallen zu^[5]

$$D^* = \frac{\langle \Delta x^2 \rangle}{6 \Delta t}$$

Dieser Koeffizient D^* kennzeichnet also die Beweglichkeit der sorbierten Teilchen in einem Gleichgewichtssystem bei räumlich und zeitlich konstanter Teilchenzahlldichte, während der aus der Sorptions- oder Desorptionskinetik ermittelte Diffusionskoeffizient D durch die Beschreibung des zeitlichen Verlaufs des Sorptionsprozesses mit der Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial c_K}{\partial t} = \operatorname{div}(D \operatorname{grad} c_K) \quad (1)$$

(c_K = Konzentration des Sorbats im Zeolithkristall)

definiert wird, also durch einen Nettostoffstrom der auf die Koordinaten des Kristalls bezogen ist. Wie eine einfache Überlegung erkennen läßt, müssen der Selbstdiffusionskoeffizient D^* und der aus der Sorptionskinetik entnommene Diffusionskoeffizient D übereinstimmen, wenn sich die sorbierten Teilchen hinsichtlich ihrer Beweglichkeit nicht gegenseitig beeinflussen, d.h. im Bereich kleiner Sättigungsgrade, während im Bereich höherer Beladung allgemein $D^* < D$ zu erwarten wäre^[6]. Zum gleichen qualitativen Ergebnis gelangt man auch anhand der vielfach angenommenen, fälschlich als Darkensche Gleichung bezeichneten Beziehung

$$\frac{D^*}{D} = \frac{d \ln c_K}{d \ln p} = \frac{d \ln \theta}{d \ln p} \quad (2)$$

zwischen dem Verhältnis der beiden Diffusionskoeffizienten und der Neigung der Gleichgewichts isothermen. Diese Beziehung führt wie die kinetische Schlußfolgerung im lineraren Bereich der Isotherme (d.h. für kleine Bedeckungsgrade θ) zu $D = D^*$; im Bereich höherer Beladungen kann sie in der einfachen Form (2) nicht generell als gültig angenommen werden^[7]. Während die Theorie demnach erfordert, daß die Koeffizienten D und D^* in weiten Bereichen der Beladung von gleicher Größenordnung und $D^*/D \leq 1$ sein sollten, ergibt ein Vergleich der aus NMR-Untersuchungen an Zeolithen erhaltenen Selbstdiffusionskoeffizienten D^* mit den aus der Sorptionskinetik der gleichen Systeme ermittelten Diffusionskoeffizienten D für das Verhältnis D^*/D Werte zwischen 10^3 und 10^5 ^[8].

Diese Ergebnisse und zumal die in ihnen auftauchenden Widersprüche ließen vermuten, daß die Sorptionskinetik bei Zeolithen nicht allein durch die Diffusion in den Kristallen bestimmt wird und daß die daraus ermittelten „Diffusionskoeffizienten“ summarische Größen repräsentieren, die von verschiedenen, bei der Sorption sowie Desorption notwendig miteinander gekoppelten Teilvorgängen beeinflußt werden können^[8, 9].

Deshalb haben wir versucht, den relativen Einfluß dieser bei der Sorption bzw. Desorption miteinander gekoppelten Vorgänge, nämlich

- Transport der sorbierten Substanz in der Gasphase und in den Kornzwischenräumen eines Haufwerks oder Agglomerats von Zeolithkristallen,
 - Durchtritt durch die Phasengrenze Gas/Fest,
 - Diffusion in den Kristallen,
 - Wärmeübertragung zwischen Festkörper und Umgebung
- auf die Kinetik des Gesamt vorgangs experimentell zu bestimmen und soweit möglich daraus einen Diffusionskoeffizienten der sorbierten Substanz in den Zeolithkristallen zu entnehmen, der nicht durch die übrigen Teilvorgänge verfälscht ist^[10]. Damit sollte zugleich experimentell geklärt werden, welche Vorgänge die Kinetik der Sorption bzw. Desorption in technischen Sorbentien bestimmen – eine Frage, die für die Gestaltung solcher Materialien wesentlich erscheint.

2. Experimentelles: Kinetische Untersuchungen

Zur Bestimmung der Kinetik der Sorption und Desorption wird ein zunächst im Gleichgewicht stehendes System aus Gasphase und Festkörper durch eine Druckänderung in definierter Weise ins Ungleichgewicht gesetzt und die dieser Störung folgende Änderung der Beladung des Festkörpers als Funktion der Zeit beobachtet. Die Gasphase besteht aus nur einer reinen Komponente, als äußerer Transportwiderstand kann also nur der der Strömung in den Kornzwischenräumen des Haufwerks in Erscheinung treten. Im allgemeinen wird eine möglichst „momentane“ Änderung des Drucks in der Gasphase angestrebt, d.h. eine Änderung, die im Vergleich zu der dadurch ausgelösten Stoffübertragung zwischen Gas und Festkörper unendlich schnell verläuft. Diese Bedingung kann prinzipiell nur annähernd erfüllt werden, wobei auf eine Symmetrie des zeitlichen Verlaufs der Störung in den beiden Richtungen zu achten ist, da andernfalls durch eine Asymmetrie in den Anfangsbedingungen Unterschiede in der Kinetik der Sorption gegenüber der der Desorption vorgetäuscht werden können. Weiterhin sind die endlichen Relaxationszeiten der Meßwertaufnehmer und -umformer zu berücksichtigen, wenn aus dem zeitlichen Verlauf eines Signals auf den der sorbierten Menge geschlossen wird.

Unter diesen Gesichtspunkten wurden mit der in Abbildung 1 skizzierten Apparatur die Sorptions isothermen, die Kinetik der Einstellung des Sorptionsgleichgewichtes sowie die Temperatur des Sorbents während dieses Vorgangs an Schüttungen, an Monolagen von Einkristallen und an Pellets aus Zeolithen gemessen.

Die Zeolithprobe befindet sich in der Waagschale einer elektrischen Mikrowaage, die Gewichtsänderungen der Probe mit einer Genauigkeit von $0.5 \mu\text{g}$ mißt, während der Druck über der Probe von einem kapazitiven Differenzdruckmeßge-

rät erfaßt wird; der Verlauf beider Größen wird mit einer Zeitkonstante von insgesamt 0.15 s von einem Schreiber registriert. Das System kann durch eine Turbomolekularpumpe

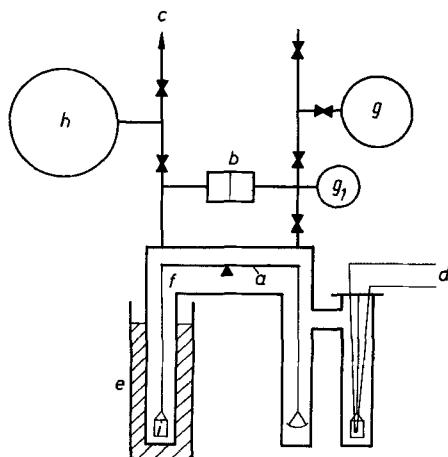
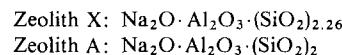


Abb. 1. Schema der Apparatur: a: Waage (Cahn R 100), b: Differenzdruckmeßgerät (MKS Baraton 77), c: Turbomolekularpumpstand, d: Thermoelement (Pt/PtRh, 0.1 mm ϕ), e: Wasserbadthermostat, f: Volumen mit Probe und Waagesystem (3.075 l), g: Gasvorrat, g₁: geeichtetes Speichervolumen (285 cm³), h: Puffervolumen (50 l), i: Waagschale.

evakuiert werden; die Temperatur des die Probe enthaltenden Glasstutzens wird während der Messungen durch einen Umlaufthermostaten (± 0.1 K), zum Ausheizen der Probe durch einen elektrischen Ofen konstant gehalten. Um in dem die Probe enthaltenden Gasvolumen V_w einen positiven oder einen negativen Drucksprung zu bewirken, wird es für kurze Zeit (0.2 s) entweder mit einem Speichervolumen V_E oder mit einem zuvor evakuierten Volumen V_D verbunden; danach wird die Gleichgewichtseinstellung in dem dann geschlossenen System stets gleichen Volumens V_w über die Gewichtsänderung der Probe beobachtet. Dabei ändert sich der Gasdruck stets linear mit der sorbierten Menge n , da die Summe der Stoffmengen im gasförmigen (Sorptiv) und im sorbierten Zustand (Sorbat) während eines Versuchs konstant bleibt. Diese Bedingung ist bei der Interpretation der beobachteten Kinetik zu berücksichtigen; die Lösungen der Diffusionsgleichung (1) für diesen Fall wurden von *Barrett*^[11] und von *Crank*^[12] angegeben.

Der Temperaturverlauf während der Gleichgewichtseinstellung wurde in jeweils gesonderten Versuchen mit einem in die gleiche Zeolithprobe eingebetteten Thermoelement (vgl. Abb. 1) unter den gleichen Bedingungen registriert wie der Gewichtsverlauf. Die Zeolithproben wurden vor Beginn der Messungen während 3 h bei 573 K und $p < 10^{-2}$ Pa entgast.

Na-Zeolith X und Na-Zeolith A wurden nach *Charnell*^[4] in Form relativ großer Kristallite mit Durchmessern zwischen 5 und 100 μm synthetisiert, deren Kristallstrukturen durch Röntgenbeugung (Guinier-Aufnahmen) überprüft wurden. Die wasserfreien Präparate entsprachen den Zusammensetzungen



Durch Naßsieben bei $\text{pH} = 8$ wurde von Zeolith X eine Fraktion mit Korngrößen von $80 \pm 10 \mu\text{m}$, von Zeolith A eine Fraktion mit Korngrößen von $30 \pm 5 \mu\text{m}$ in Mengen von je 4 g für die Sorptionsuntersuchungen abgetrennt. Als Sorptiv wurden die Gase $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ (> 99.8 Molproz.) und CO_2 (> 99.995 Molproz.) verwendet.

3. Das System Na-Zeolith X/n-Butan

Die Gleichgewichts isothermen für die Sorption von *n*-Butan in Zeolith X im Bereich zwischen 25 und 40°C zeigt Abbildung 2. Für Beladungen bis zu 6 Gew.-% ergibt sich daraus nach

$$\Delta H_s = RT^2 \left(\frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_{n_s/m}$$

eine konstante Sorptionswärme $\Delta H_s = -39 \text{ kJ mol}^{-1}$; die Isotherme für 25°C kann in diesem Beladungsbereich, in dem auch alle kinetischen Messungen durchgeführt wurden, mit einer Genauigkeit von $\pm 5\%$ durch die lineare Beziehung

$$\frac{n}{m_z} = K \cdot p \quad \text{mit} \quad K = 3 \cdot 10^{-5} \text{ mol g}^{-1} \text{ Pa}^{-1} \quad (3)$$

wiedergegeben werden (n = sorbierte Menge, m_z = Masse des Sorbens).

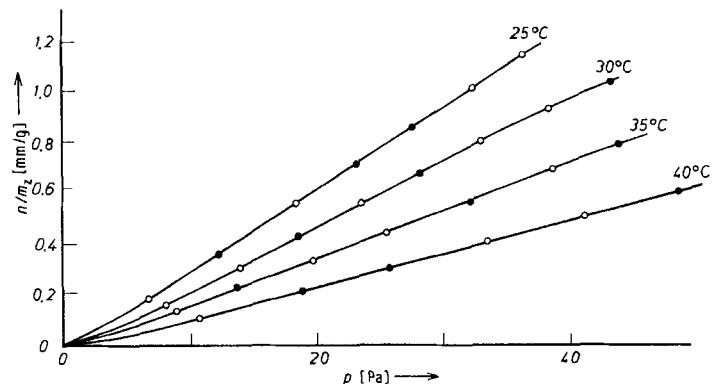


Abb. 2. Sorptions-Isothermen des Systems Zeolith NaX/n-Butan; Gleichgewichtswerte bei Sorption (○) und bei Desorption (●).

Um den Einfluß des Stofftransportwiderstandes in den Hohlräumen zwischen den Kristallen der Schüttung auf die Kinetik der Sorption und Desorption festzustellen, wurden Versuche an Proben mit unterschiedlicher Schüttähöhe bei gleichen Kristallgrößen durchgeführt. Ist dieser Widerstand ohne Bedeutung, so muß der zeitliche Verlauf des dimensionslosen, auf die Gesamtbeladungsänderung bezogenen Umsatzes

$$\frac{\Delta n}{(\Delta n)_f} \equiv \frac{(n)_t - (n)_{t=0}}{(n)_{t=0} - (n)_{t \rightarrow \infty}}$$

von der Schüttähöhe unabhängig werden, da dann der gleiche zeitliche Verlauf dieser Größe für alle Kristalle in der Schüttung, unabhängig von ihrer Lage im Haufwerk, zu erwarten ist.

Es wurden drei Varianten untersucht:

- (a) $m_z = 92 \text{ mg}$, Schüttähöhe 3 mm;
- (b) $m_z = 39.5 \text{ mg}$, Schüttähöhe 1.3 mm;
- (c) $m_z = 18 \text{ mg}$, Monoschicht ($\leq 80 \mu\text{m}$).

Im Falle (c) war der Boden einer speziellen, besonders breiten Waagschale (1.6 cm ϕ) zu weniger als 70% von einzelnen Kristallen bedeckt; bei dieser Anordnung konnte also kein Strömungswiderstand in Kristallzwischenräumen auftreten.

Die Kinetik der Sorption bei 25°C in diesen drei Proben bei nahezu gleicher Endbeladung zeigt Abbildung 3, ein Vergleich der Kinetik der Sorption mit der der Desorption bei

25°C ist für zwei Proben in Abb. 4 gezeigt; die Bedingungen der einzelnen Versuche sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1. Versuchsbedingungen zur Untersuchung der Kinetik im System NaX/n-C₄H₁₀.

Versuch Nr.	Einwaage <i>m</i> _z [mg] (Schütt Höhe)	Anfangs-/ Endbeladung [mmol/g]	Anfangs-/ Enddruck [Pa]
1	92 (3 mm)	0/0.43	46.6/14.9
1'	92 (3 mm)	0.43/0.89	62.9/28.9
2	39.5 (1.3 mm)	0/0.41	27.3/14.4
3	18 ($\leq 80 \mu\text{m}$)	0/0.37	21.9/12.9
4	18 ($\leq 80 \mu\text{m}$)	0.49/0.82	34.0/26.3
5	18 ($\leq 80 \mu\text{m}$)	0.82/0.50	10.0/16.9
6	91 (2.9 mm)	0.74/0.90	43.5/37.0
7	91 (2.9 mm)	0.90/0.74	24.7/31.1

Innerhalb der experimentellen Genauigkeit verläuft der Umsatz $\Delta n/(\Delta n)_t$ in allen Fällen bis zum Wert ≈ 0.5 linear mit $\sqrt{t}^{[*]}$ und ist bei einer gegebenen Probenanordnung unabhängig von der Richtung des Vorgangs, d.h. gleich für Sorption

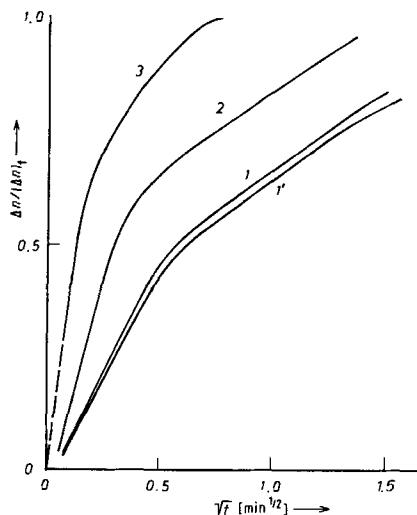


Abb. 3. Kinetik der Sorption von *n*-Butan in Zeolith NaX (T = 298 K) für drei Proben der Masse 92 mg (1 und 1'), 39.5 mg (2) und 18 mg (3).

und Desorption. Solches Verhalten ist zu erwarten, wenn die Kinetik zumindest in diesem Bereich durch einen instationären Diffusionsprozeß bestimmt ist und ein diesem vorgelagerter Durchtrittswiderstand dabei keine Rolle spielt. Der zeitliche Verlauf des Umsatzes hängt jedoch beträchtlich von der „geometrischen Konfiguration“, d.h. von der Schütt Höhe der Probe in der Waagschale ab: die Anfangssteigung von $\Delta n/(\Delta n)_t$ gegen \sqrt{t} wird bei den Versuchen 1, 2, 6 und 7 nahezu umgekehrt proportional zur Einwaage, d.h. umgekehrt proportional zur Schütt Höhe der Probe. Aus dieser Beobachtung folgt, daß die Kinetik der Stoffübertragung an den Schüttungen im Bereich kleiner Umsätze [$\Delta n/(\Delta n)_t < 0.5$] in diesem System im wesentlichen durch den Stofftransport in die und aus der Tiefe der Schüttung kontrolliert wird, d.h. durch die Strömung oder Gleitung des Sorbats in den Hohlräumen zwischen den Kristallen, nicht (oder nur in ganz untergeordnetem Maß) dagegen durch die Diffusion im Volumen der einzelnen Kristalle.

[*] Als Nullpunkt der Zeitachse wurde der Beginn der Druckänderung im System angenommen, die Grenzgeraden schneiden die \sqrt{t} -Achse bei $3 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{1/2}$ entsprechend einer „Totzeit“ von 0.05 s, die auf die notwendig endliche Ansprechgeschwindigkeit von Waage und Schreiber zurückzuführen ist.

le. Im Grenzfall steht dabei das gesamte Volumen jedes einzelnen Kristalls in der Schüttung mit der ihn umgebenden Gasphase im Gleichgewicht; er entspricht formal der Kopplung

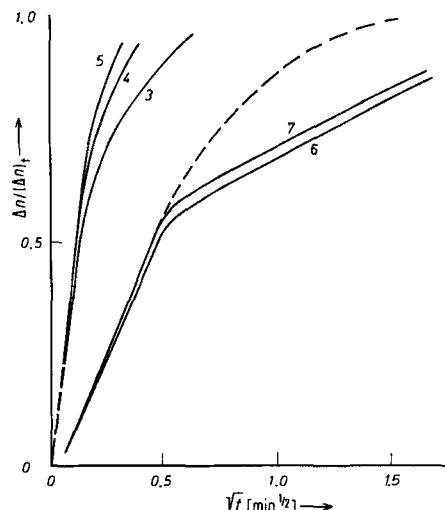


Abb. 4. Kinetik der Sorption (3, 4, 6) und der Desorption (5, 7) von *n*-Butan in Zeolith NaX (T = 298 K) für zwei Proben der Masse 91 mg (6, 7) und 18 mg (3, 4, 5); gestrichelte Linie: Bei Versuch 7 aufgrund der Anfangssteigung erwarteter Verlauf, sofern die Kinetik allein durch Diffusion bestimmt wird und der Diffusionskoeffizient konstant ist.

von Diffusion und lokalisierter Adsorption in einem porösen Körper^[13, 14], wobei die Fourier-Zahl mit dessen makroskopischen Abmessungen (hier die Schütt Höhe) zu bilden ist. Dies gilt im System *n*-C₄H₁₀/NaX insbesondere auch für Agglomerate aus kleineren Kristalliten (Pellets), die als technische Sorbentien verwendet werden. Die Sorptionskinetik wird hier allein durch die makroskopischen Abmessungen des Pellets und die darin enthaltenen Makroporen zwischen den Kristalliten bestimmt^[10].

Ein Einfluß des Stofftransports in dem durch die Hohlräume einer Schüttung gebildeten Sekundärporensystems auf die beobachtete Kinetik ist dann ausgeschlossen, wenn die Stoffübertragung an einem oder an mehreren, nebeneinander angeordneten Einkristallen untersucht wird. In diesem Fall wird die Kinetik der Sorption und der Desorption notwendig durch die Diffusion des Sorbats im Volumen der einzelnen Kristalle kontrolliert, sofern ein Durchtrittswiderstand an der Phasengrenze darin nicht in Erscheinung tritt (Versuche 3, 4 und 5). Aus der im Experiment gemessenen Anfangssteigung von $\Delta n/(\Delta n)_t$ gegen \sqrt{t} ergibt sich mit der Lösung der Diffusionsgleichung für kurze Zeiten [$\Delta n/(\Delta n)_t < 0.3$], Kugelsymmetrie und die hier gegebenen Randbedingungen (Stoffübertragung im geschlossenen System bei linearer Gleichgewichts isotherme)^[11, 12]

$$\frac{\Delta n}{(\Delta n)_t} = \frac{12}{d} \left(\frac{1+E}{E} \right) \left(\frac{D \cdot t}{\pi} \right)^{1/2} \quad (4)$$

der Diffusionskoeffizient *D* des Sorbats in den Zeolithkristallen.

Mit

$$E = \left(\frac{n_{\text{gas}}}{n} \right)_{\text{Gleichgewicht}} = 2.4$$

$$d = \text{Kristalldurchmesser} = 8 \cdot 10^{-5} \text{ m}$$

$$\lim_{\Delta n \rightarrow 0} \left(\frac{1}{(\Delta n)_t} \frac{dn}{d\sqrt{t}} \right) \geq \left(\frac{0.5}{\sqrt{t}} \right)_{\Delta n/(\Delta n)_t = 0.3} = 0.59 \text{ s}^{-1/2} \quad (5)$$

folgt aus den Versuchen 3, 4 und 5 für *n*-Butan in Na-Zeolith X bei 298 K

$$D > 2 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

Für den Diffusionskoeffizienten D muß dieser Wert als untere Grenze angesehen werden, da trotz der hier verwendeten relativ großen Kristallite bereits nach 0.7 s ein Umsatz von $\Delta n/(\Delta n)_f = 0.5$ erreicht wurde und bei der Auswertung dieser Versuche eine durch die endlichen Geschwindigkeiten der Druckänderung und Massenanzeige verursachte Totzeit ebenso unberücksichtigt blieb wie ein möglicher, infolge der so begrenzten zeitlichen Auflösung von $\Delta n(t)$ aus der Kinetik nicht erkennbarer Durchtrittswiderstand an der Phasengrenze.

Bei höheren Umsätzen [$\Delta n/(\Delta n)_f > 0.5$] weicht der beobachtete Verlauf $n(t)$ erheblich von demjenigen ab, der aufgrund der Anfangsgeschwindigkeit für eine allein durch Diffusion (in den Kristallen oder in den Kornzwischenräumen) kontrollierte Stoffübertragung zu erwarten wäre (gestrichelte Linie zu Versuch 7 in Abb. 4), und zwar besonders stark bei den an Schüttungen ausgeführten Messungen. Dieser Befund ist nicht durch konzentrationsabhängige Diffusionskoeffizienten zu erklären, denn die Umsatz/ \sqrt{t} -Linien fallen sowohl für Sorption und Desorption als auch für verschiedene Beladungsbereiche bei jeweils gegebener Zeolithprobenkonfiguration zusammen. Die Änderung des Zeitgesetzes bei höheren Umsätzen, die sich bei größeren Einwaagen durch einen deutlichen Knick der Umsatz/ \sqrt{t} -Kurven bei $\Delta n/(\Delta n)_f \approx 0.5$ bemerkbar macht, ist vielmehr auf die Kopplung von Stoff- und Wärmeübertragung bei der exothermen Sorption sowie endothermen Desorption zurückzuführen. In Abbildung 5a ist neben dem Verlauf von $\Delta n/(\Delta n)_f$ bei Versuch Nr. 1 der unter den gleichen Bedingungen gemessene Verlauf des Temperaturanstiegs in der Schüttung (Miniatur-Thermoelement) aufgetragen; in Abbildung 5b der daraus entnommene Verlauf der Übertemperatur $\Delta T = T - T_0$ als Funktion des Umsatzes $\Delta n/(\Delta n)_f$. Bei der Desorption wurde ein analoger Verlauf der nun negativen Differenz $T - T_0 = \Delta T$ gefunden.

Abbildung 5b zeigt auch die Gleichgewichtsübertemperatur ΔT^* , die unter Beachtung der Bilanz im geschlossenen System jedem Wertepaar $\{\Delta n, p\}$ zuzuordnen ist, d.h. bei der das System bei gegebenem Δn im Gleichgewicht wäre. Die durch Gl. (3) definierte Konstante K der Gleichgewichts isothermen kann dafür in dem interessierenden Temperaturintervall als lineare Funktion der Temperatur angesehen werden. Beim beschriebenen Versuch nähert sich der Verlauf von $\Delta T(\Delta n)$ für $\Delta n/(\Delta n)_f > 0.7$ der Linie $\Delta T^*(\Delta n)$. Das bedeutet, daß für geringe Umsätze (< 0.5), d.h. für kurze Zeiten, die Kinetik durch die Stoffübertragung bestimmt wird, im späteren Verlauf jedoch durch die Wärmeübertragung. Denn im Bereich $\Delta n/(\Delta n)_f > 0.7$ ist die Stoffübertragung nahezu im Gleichgewicht, während die Temperatur der Probe von der Umgebung (T_0) abweicht bis alle Zustandsgrößen des geschlossenen nichtadiabatischen Systems das Gleichgewicht [$T = T_0, \Delta n = (\Delta n)_f$] erreicht haben. Sowohl die Abweichung der sorbierten Stoffmenge vom Endwert [$(\Delta n)_f - \Delta n$] als auch die Übertemperatur ΔT klingen in diesem Bereich exponentiell mit der Zeit ab, die Sorptionskinetik ist hier vom Abkühlungsgesetz bestimmt, für beide Vorgänge wurde unabhängig voneinander die gleiche Zeitkonstante (hier $\tau = 1.8 \text{ min}$) gefunden. Bei den Versuchen mit geringer Einwaage (Monolagen von Kristallen) ist der Übergang von der diffusionsbestimmten

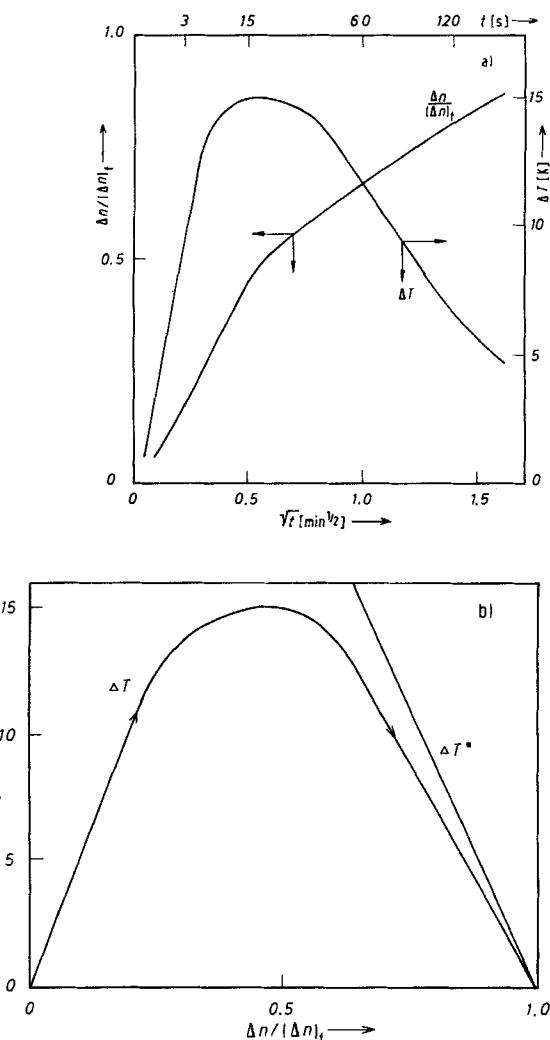


Abb. 5. Relativer Umsatz $\Delta n/(\Delta n)_f$ der sorbierten Stoffmenge n und Temperaturänderung ΔT in der Probe bei Sorption von $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ an Zeolith NaX unter den Bedingungen von Versuch 1 (vgl. Tabelle 1): a) als Funktion von \sqrt{t} , b) in Abhängigkeit voneinander; $\Delta T^* \equiv$ Gleichgewichtsübertemperatur im geschlossenen System bei gegebenem Δn .

zur durch die Wärmeübertragung bestimmten Sorptions- und Desorptionskinetik und damit der Knick in den Umsatz/ \sqrt{t} -Kurven weniger ausgeprägt, da hier wegen des relativ großen Beitrags der Waagschale zur Wärmekapazität der Probe die im adiabatischen Grenzfall erreichbare Übertemperatur wesentlich geringer ist ($|\Delta T| \leq 6 \text{ K}$).

Die Ermittlung von Diffusionskoeffizienten aus der Anfangssteigung der Umsatz/ \sqrt{t} -Kurven wird durch das quasiadiabatische Verhalten des Systems im Bereich $\Delta n/(\Delta n)_f < 0.5$ nicht ausgeschlossen, weil hier die Sorptions- und Desorptionskinetik durch die Stoffübertragung bestimmt wird. Da sich für einen Zeolithkristall aus dessen Wärmeleitfähigkeit ($\lambda \approx 0.8 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$), Dichte ($\rho \approx 2 \text{ g cm}^{-3}$) und spezifischer Wärme ($C_p \approx 0.75 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$) ein Temperaturdiffusionskoeffizient a von

$$a = \frac{\lambda}{\rho C_p} \approx 5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

abschätzen läßt, ist weiterhin in jedem Fall mit $Le = a/D \gg 1$ zu rechnen. Das bedeutet, daß bei der Sorption in einem Einkristall keine nennenswerten Temperaturgradienten im Kristall auftreten können, dieser also zu Beginn des Vorgangs

als Wärmesenke der Temperatur T_0 wirkt. Diese Temperatur bestimmt darum die für die Anfangssteigung maßgebenden Randbedingungen sowie die darauf basierenden Größen $(\Delta n)_f$ und E in Gl. (4).

In analoger Weise ergibt sich aus der Abschätzung der Temperaturleitfähigkeit in einem Haufwerk von Kristallen und den dafür aus der Anfangssteigung der Sorptionskinetik ermittelten scheinbaren Diffusionskoeffizienten $Le > 1$. Die die Kinetik im Bereich $\Delta n/(\Delta n)_f > 0.7$ kontrollierende Wärmeübertragung ist somit nicht allein durch die Wärmeleitung in der Schüttung, sondern auch durch den Wärmeaustausch mit der Umgebung bestimmt und also von der experimentellen Anordnung abhängig.

4. Das System Na-Zeolith A/Carbondioxid

Aus den in Abbildung 6 gezeigten Isothermen des Systems Zeolith NaA/CO₂ ergibt sich für Beladungen bis zu 5 Gew.-% eine konstante Sorptionswärme von $-44.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ – in befriedigender Übereinstimmung mit dem von Barrer und Coughlan^[15] für dieses System gefundenen Wert.

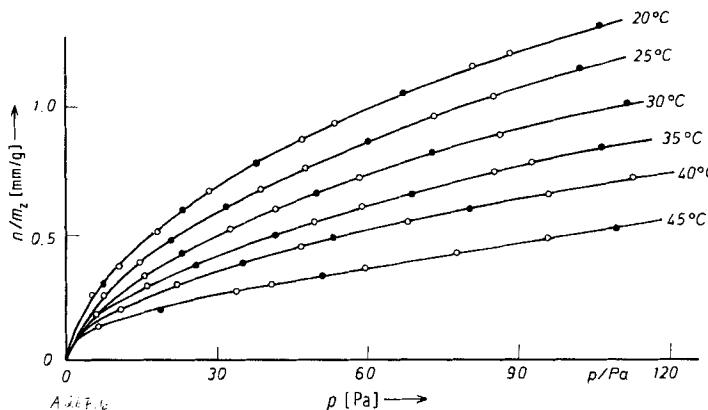


Abb. 6. Sorptions-Isothermen des Systems Zeolith NaA/CO₂; Gleichgewichtswerte bei Sorption (○) und bei Desorption (●).

Die Kinetik der Sorption und vice versa Desorption wurde an zwei Schüttungen mit Einwaagen von 48.3 und 23.5 mg bei $T_0 = 293 \text{ K}$ studiert, wobei die Schütthöhen durch Verwendung von Waagschalen verschiedenen Durchmessers um den Faktor 15 variierten. Die Bedingungen dieser Versuche sind in Tabelle 2 zusammengefaßt, ihre Ergebnisse in den Abbildungen 7 und 8 wiedergegeben.

Tabelle 2. Versuchsbedingungen zur Untersuchung der Kinetik im System NaA/CO₂.

Versuch Nr.	Einwaage m_e [mg] (Schütthöhe)	Anfangs-/ Endbeladung [mmol/g]	Anfangs-/ Enddruck [Pa]
1	48.3 (2.1 mm)	0/0.71	70.5/43.2
2	48.3 (2.1 mm)	0/1.01	118.4/89.8
3	23.5 (0.13 mm)	0/0.42	23.9/16.6
4	48.3 (2.1 mm)	0.82/0.61	23.9/33.3
5	48.3 (2.1 mm)	0.61/0.82	63.8/55.9

Aus den beiden Abbildungen ist ersichtlich, daß die Änderung der sorbierten Menge für kleine Umsätze der Wurzel aus der Zeit proportional und der Verlauf von $\Delta n/(\Delta n)_f$ im

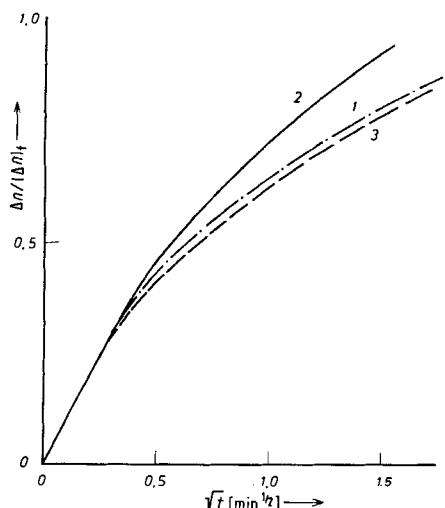


Abb. 7. Kinetik der Sorption von CO₂ in Zeolith NaA (T = 293 K) für zwei Proben der Masse 48.3 mg (1, 2) und 23.5 mg (3).

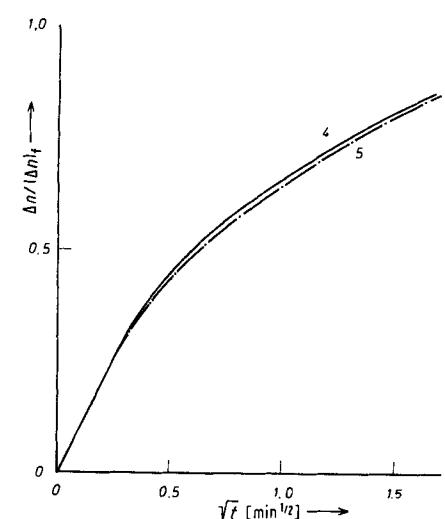


Abb. 8. Kinetik der Sorption (5) und der Desorption (4) von CO₂ in Zeolith NaA.

gleichen Beladungsbereich unabhängig von der Richtung des Vorgangs bei Sorption und Desorption gleich ist (Abb. 8), ferner, daß die Schütthöhe in diesem System keinen Einfluß auf die Anfangssteigung von $\Delta n/(\Delta n)_f$ gegen \sqrt{t} hat. Daraus ergibt sich, daß hier die im Bereich $\Delta n/(\Delta n)_f < 0.4$ beobachtete Kinetik nicht durch den Transport des Sorbats in den Hohlräumen der Schüttung beeinflußt, sondern allein durch die Diffusion im Volumen der einzelnen Kristalle bestimmt ist. Der Diffusionskoeffizient von CO₂ im Na-Zeolith A kann daher in diesem Fall aus der an den Schüttungen beobachteten Kinetik entnommen werden und ergibt sich nach Gl. (4) mit $d = 3 \cdot 10^{-5} \text{ m}$, $E = 2.1$ (aus der Steigung der Isothermen im durchlaufenen Druckbereich) bei 293 K zu $D = 1.1 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Der Verlauf des Umsatzes $\Delta n/(\Delta n)_f$ wird für Werte > 0.6 auch in diesem System durch den Temperaturausgleich zwischen den als Schüttungen vorliegenden Zeolithproben und der thermostatisierten Gefäßwand des Systems erheblich beeinflußt, jedoch nicht allein dadurch bestimmt, wie eine genaue Betrachtung ergibt. Den Gang der Übertemperatur unter den Bedingungen des Versuchs 1 zeigt Abbildung 9; der Einfluß der mit dem Druck im System zunehmenden Wärmeleitfähigkeit auf den späteren Verlauf von $\Delta n/(\Delta n)_f$ ist in Abbildung 7 deutlich zu erkennen.

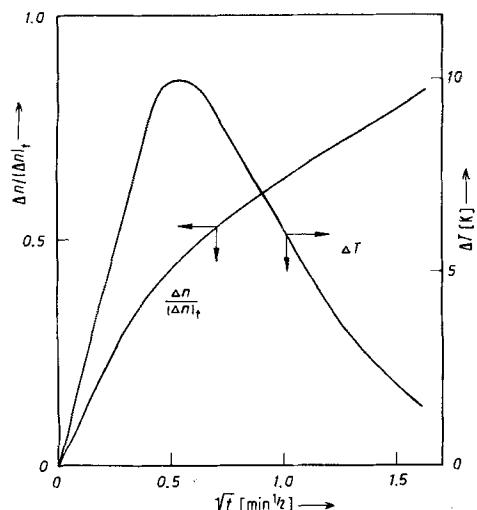


Abb. 9. Relativer Umsatz $\Delta n/(\Delta n)_0$ der sorbierten Stoffmenge n und Temperaturänderung ΔT in der Probe bei Sorption von CO_2 an Zeolith NaA unter den Bedingungen von Versuch 1 (vgl. Tabelle 2) als Funktion von \sqrt{t} .

5. Diskussion und Ausblick

Eine Gegenüberstellung der von uns jetzt aus der Kinetik der Sorption und Desorption ermittelten Diffusionskoeffizienten D im Volumen der Zeolithkristalle mit an vergleichbaren Systemen gemessenen, der Literatur entnommenen Werten zeigt Tabelle 3.

nur in begrenztem Maß vom relativen Einfluß des interkristallinen bzw. innerkristallinen Diffusionswiderstands abhängig; in den beiden Extremfällen, d.h. wenn nur der eine oder der andere Widerstand die Kinetik bestimmt, entspricht sie exakt dem Diffusionsgesetz. Nur im Übergangsbereich weicht sie davon ab – vor allem für kurze Zeiten, d.h. in einem Bereich, der meßtechnisch schwierig genau zu erfassen ist.

Auch ein Durchtrittswiderstand an der Grenzfläche Gas/Fest wird sich, sofern er die Kinetik nicht überwiegend bestimmt, in der Sorptionskinetik an Einkristallen nur durch einen „Verschleif“ der Umsatz/ \sqrt{t} -Kurven in der Nähe des Ursprungs bemerkbar machen^[18]. Er kann daher hier wohl im System CO_2/NaA , nicht aber im System $n\text{-C}_4\text{H}_{10}/\text{NaX}$ ausgeschlossen werden, da die Form der Umsatz/ \sqrt{t} -Kurve für $\Delta n/(\Delta n)_0 < 0.3$ im zweiten Fall meßtechnisch nicht erfaßt werden konnte. Deshalb läßt sich für den innerkristallinen Diffusionskoeffizienten von $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ in NaX nur eine untere Grenze angeben, die mit dem am gleichen System von Kärger und Pfeifer^[5] gemessenen Selbstdiffusionskoeffizienten nicht im Widerspruch steht. Infolge der Grenzen der experimentellen Technik sowie der der synthetischen Herstellung größerer Zeolithkristalle ist es offenbar nicht möglich, aus der Sorptionskinetik innerkristalline Diffusionskoeffizienten zu ermitteln, die größer als $10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ sind. Andererseits ist die Messung von Selbstdiffusionskoeffizienten durch NMR-Spektroskopie auf den Bereich unterhalb $10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ beschränkt^[19]. Insofern sind beide Methoden zur Bestimmung der Beweglichkeit sorbiert Moleküle komplementär. Dabei spielt es keine Rolle,

Tabelle 3. Vergleich der neuen D -Werte mit früheren Angaben.

Sorbant	Zeolith	T [K]	Methode	Ergebnis [cm^2/s]	Lit.
$n\text{-C}_4\text{H}_{10}$	$\text{Ca}_{0.42}\text{Na}_{0.16}\text{X}$	308	Sorption NMR Spin-Echo	$D = 1.9 \cdot 10^{-14}$ $D^* = 10^{-5}$	[16] [5]
$n\text{-C}_4\text{H}_{10}$	NaX	273			
$n\text{-C}_4\text{H}_{10}$	NaX	298	Sorption	$D > 2 \cdot 10^{-7}$	[a]
CO_2	CaA	298	Austausch $^{12}\text{CO}_2/^{14}\text{CO}_2$	$D^* = 1.4 \cdot 10^{-11}$	[17]
CO_2	NaA	293	Sorption	$D = 1.1 \cdot 10^{-9}$	[b]

[a] Vgl. Abschnitt 3; [b] vgl. Abschnitt 4.

Mit Ausnahme des mit der NMR-Feldgradientenimpulstechnik gemessenen Selbstdiffusionskoeffizienten von n -Butan im Na-Zeolith X^[5] sind die bisher bekannten Diffusionskoeffizienten erheblich kleiner als die von uns gefundenen. Zwar wurden sie zum Teil an Kristallen bestimmt, in denen Na^+ ganz oder teilweise gegen Ca^{2+} ausgetauscht war, doch erklärt dies kaum die beträchtlichen Diskrepanzen. Vielmehr ist zu vermuten, daß in den vorangegangenen Arbeiten von Ma und Lee^[16] sowie von Sargent und Whitford^[17] der Einfluß des äußeren Stofftransports und der des Transports in den interkristallinen Hohlräumen des Sorbens auf die beobachtete Kinetik unterschätzt wurde. Denn in beiden Fällen wurden eine binäre Gasphase und Pellets aus relativ kleinen Zeolithkristallen (ca. 1 μm Durchmesser) verwendet, wobei der Einfluß des Transports in den Makroporen der Pellets auf die Kinetik nicht durch Versuche mit Probekörpern verschiedener Abmessungen, sondern bei konstanter Geometrie der Probe allein durch numerische Anpassung aus der Form der dimensionslosen Umsatz-Zeit-Kurve ermittelt wurde. Diese Form ist aber

ob die Sorptionskinetik unter adiabatischen, quasiadiabatischen oder isothermen Verhältnissen beobachtet wird, wenn nur die durch innerkristalline Diffusion kontrollierte Stoffübertragung das Zeitverhalten bestimmt und der Auswertung die den Tatsachen entsprechenden Randbedingungen zugrundeliegen. Dies ist bereichsweise im Prinzip stets realisierbar, wenngleich im Gesamtverlauf der Beladung Stoff- und Wärmeübertragung nicht voneinander unabhängig sind^[20]. Wird die Sorptionskinetik durch die Wärmeübertragung zwischen Sorbens und Umgebung kontrolliert, so ist es nicht möglich, daraus Diffusionskoeffizienten zu ermitteln, wie Wicke^[21] am Beispiel anderer Systeme gezeigt hat. Die Sorption und Desorption an Zeolithen verläuft notwendig nichtisotherm, was sowohl bei der Interpretation kinetischer Messungen als auch bei der technischen Verwendung dieser Sorbentien zu bedenken ist.

Aus dem Umstand, daß es z.B. im System $n\text{-C}_4\text{H}_{10}/\text{NaX}$ besonderer Vorkehrungen bedarf, um aus einem begrenzten Bereich der Sorptionskinetik auf den innerkristallinen Diffu-

sionskoeffizienten schließen zu können, folgt unmittelbar, daß dieser für die Kinetik der Sorption in diesem System unter anderen, z.B. technischen Bedingungen nicht unbedingt von Bedeutung ist.

In der Vergangenheit wurde jedoch vielfach die Bewegung des Sorbats in den Kristallen a priori als der Vorgang angesehen, der die Dynamik der Sorption oder Desorption allein bestimmt. Diese Annahme mußte fragwürdig erscheinen, nachdem die auf dieser Basis aus der Sorptionskinetik ermittelten Diffusionskoeffizienten häufig um Größenordnungen geringer sind als die Selbstdiffusionskoeffizienten, die für das gleiche Sorbat mit der NMR-Spektroskopie gemessen wurden. Es zeigt sich nun, daß Vorgänge die bei der Sorption oder Desorption notwendigerweise mit der Diffusion in den Kristallen gekoppelt sind – nämlich die Strömung in den Kristallzwischenräumen der Agglomerate und der Wärmeaustausch mit der Umgebung – erheblichen Einfluß auf die Kinetik der Stoffübertragung haben können. Daraus folgt, daß nicht allein die Kristallstruktur und chemische Zusammensetzung von Zeolithen, sondern auch die Abmessungen und Sekundärporosität der technisch als Sorbenten oder Katalysatoren verwendeten Agglomerate aus Zeolithkristallen für deren in der Praxis wichtige Eigenschaften von großer Bedeutung sein können.

Wir danken Dr. H. J. Pätow für Hilfe bei der Synthese der verwendeten Zeolithe und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung unserer Arbeit.

Eingegangen am 16. November 1978 [A 267]

- [1] D. W. Breck: *Zeolite Molecular Sieves*. Wiley, New York 1974; vgl. auch K. Unger, *Angew. Chem.* 84, 331 (1972); *Angew. Chem. Int. Ed.* 11, 267 (1972); F. Schwochow, L. Puppe, *ibid.* 87, 659 (1975) bzw. 14, 620 (1975).
- [2] C. N. Satterfield, A. S. Frabetti, *AIChE J.* 13, 731 (1967).
- [3] Y. H. Ma, C. Mancel, *Adv. Chem. Ser.* 121, 392 (1973).
- [4] J. F. Charnell, *J. Cryst. Growth* 8, 291 (1971).
- [5] J. Kärger, H. Pfeifer, *Z. Chem.* 16, 85 (1976).
- [6] L. Riekert, *AIChE J.* 17, 446 (1971).
- [7] J. Kärger, *Surf. Sci.* 59, 749 (1976).
- [8] J. Kärger, J. Caro, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 73, 1363 (1977).
- [9] L. Riekert, *Adv. Catal.* 21, 281 (1970).
- [10] H. J. Doelle, Dissertation, Universität Karlsruhe 1978.
- [11] R. M. Barrer, *Trans. Faraday Soc.* 45, 358 (1949).
- [12] J. Crank: *The Mathematics of Diffusion*. Oxford University Press, London 1970, S. 53ff., 88ff.
- [13] Vgl. [12], S. 121ff.
- [14] P. B. Weisz, *Trans. Faraday Soc.* 63, 1801 (1967).
- [15] R. M. Barrer, B. Coughlan: *Molecular Sieves*. Soc. Chem. Industry, London 1968, S. 241.
- [16] Y. H. Ma, T. Y. Lee, *AIChE J.* 22, 147 (1976).
- [17] R. W. H. Sargent, C. J. Whitford, *Adv. Chem. Ser.* 102, 155 (1971).
- [18] Vgl. [12], S. 91, 92.
- [19] H. Pfeifer, W. Schirmer, H. Winkler, *Adv. Chem. Ser.* 121, 430 (1973).
- [20] J. D. Eagan, B. Kindl, R. B. Anderson, *Adv. Chem. Ser.* 102, 164 (1971).
- [21] E. Wicke, *Kolloid Z.* 86, 167 (1939).

Gasphasenabscheidung von Siliciumcarbid und Siliciumnitrid – Ein Beitrag der Chemie zur Entwicklung moderner Siliciumkeramik

Von Erich Fitzer und Dieter Hegen^[*]

Professor Horst Pommer zum 60. Geburtstag gewidmet

Reines Siliciumcarbid und Siliciumnitrid haben in kompakter, porenfreier Form wertvolle Eigenschaften – nur war es bisher kaum möglich, sie technisch zu nutzen. Beide Verbindungen lassen sich nicht schmelzen oder in reiner Form sintern, beim Heißpressen oder drucklosen Sintern sind Zusatzstoffe erforderlich, und das Reaktionssinterverfahren, bei dem nur Si und C bzw. Si und N zugeführt werden müssen, ergibt poröses Material. – Das neuartige Verfahren der chemischen Gasphasenabscheidung könnte die Nachteile der bisherigen Verfahren teilweise aufheben. Bei dem neuen Verfahren wird SiC z.B. durch Pyrolyse von CH_3SiCl_3 und Si_3N_4 z. B. durch Reaktion von SiCl_4 mit NH_3 erzeugt. Man kann mit diesem Verfahren nachträglich die Poren in SiC- und Si_3N_4 -Körpern füllen (Gasphasenimprägnierung), feinste SiC- und Si_3N_4 -Pulver gewinnen sowie SiC-Monofilamente herstellen, die sich als Komponente für SiC-Verbundkörper eignen. Außerdem können durch Gasphasenimprägnierung Faser-Verbundkörper erhalten werden.

1. Einführung

Die stürmischen Fortschritte auf den Gebieten der theoretischen Metallkunde, der Halbleiterphysik und der Bruchmechanik haben dazu geführt, daß in den modernen Werkstoffwissenschaften die chemische Basis der Materialentwicklungen in den Hintergrund gedrängt worden ist. Es zeigt sich jedoch, daß bei extremen technischen Anforderungen die chemischen

Aspekte stärker als bisher bei der Lösung der Probleme berücksichtigt werden müssen. Im Falle der hier behandelten Siliciumkeramik (SiC, Si_3N_4 , Siliciumnitrid-Mischphasen), deren Produkte z. B. für Gasturbinen und andere aktuelle Hochtemperaturanwendungen in Betracht gezogen werden^[1], könnte das chemische Verfahren der Gasphasenabscheidung neue Impulse geben, da diese Hartstoffe auf dem Schmelzweg nicht herstellbar sind (siehe Abb. 1^[2-4]) und die pulvermetallurgischen oder keramischen Formgebungsverfahren nicht nur erhebliche fertigungstechnische Nachteile haben, sondern auch entscheidende Qualitätsbegrenzungen bedingen.

[*] Prof. Dr. E. Fitzer, Dr. D. Hegen
Institut für Chemische Technik der Universität
Kaiserstraße 12, D-7500 Karlsruhe 1