

Berg- und Hüttenwesen.

Redaktion:

Gustav Kroupa,

k. k. Oberhüttenvorwalter in Brizlogg.

C. v. Ernst,

k. k. Hofrat und Kommerzialrat in Wien.

Unter besonderer Mitwirkung der Herren: Eduard **Donath**, Professor an der technischen Hochschule in Brünn, Willibald **Foltz**, k. k. Kommerzialrat und Direktor der k. k. Bergwerks-Prod.-Verschl.-Direktion in Wien, Karl **Habermann**, k. k. o. ö. Professor der Bergakademie Leoben, Julius Ritter von **Hauer**, k. k. Hofrat und Bergakademie-Professor i. R. in Leoben, Hans **Höfer**, k. k. Hofrat und o. ö. Professor der Bergakademie in Leoben, Josef **Hörhager**, Hüttenverwalter in Turrach, Adalbert **Kás**, k. k. o. ö. Professor, Rektor der Bergakademie in Píbram, Ludwig **Litschauer**, königl. ungar. Oberingenieur, Leiter der königl. ungar. Bergschule in Selmeczbánya, Johann **Mayer**, k. k. Bergrat und Zentral-Inspektor der k. k. priv. Kaiser Ferdinands-Nordbahn, Franz **Poech**, Oberbergrat, Vorstand des Montandepartements für Bosnien und die Herzegowina in Wien und Karl von **Webern**, k. k. Ministerialrat im k. k. Ackerbauministerium.

Verlag der Manzchen k. u. k. Hof-Verlags- und Universitäts-Buchhandlung in Wien, Kohlmarkt 20.

Diese Zeitschrift erscheint wöchentlich einen bis zwei Bogen stark und mit jährlich mindestens zwanzig artistischen Beilagen. **Pränumerationspreis** jährlich für **Österreich-Ungarn** 24 K ö. W., halbjährig 12 K, für **Deutschland** M 21,— resp. M 10,50.— Reklamationen, wenn unversiegelt portofrei, können nur 14 Tage nach Expedition der jeweiligen Nummer berücksichtigt werden.

INHALT: Zur Geschichte der Siliziumkarbide. — Einige Betrachtungen und Erfahrungen über die 9stündige Schicht. (Fortsetzung.) — Zusammenstellung der bisherigen Leistungen beim Bau der großen Alpentunnels. — Über Produktions- und Verlustberechnungen bei der Kupfergewinnung. (Schluss.) — Notizen. — Literatur. — Eingesendet. — Amtliches. — Ankündigungen.

Zur Geschichte der Siliziumkarbide.

Von **Ed. Donath.**

Seitdem auf der Ausstellung in Chicago im Jahre 1893 das seitens der Carborundum Co. Monongahela Pa im elektrischen Ofen dargestellte und in der Bergbau-Abteilung (Mining-Building) ausgestellte krystallisierte Siliziumkarbid als Karborundum bekannt wurde, besteht nach meinen Erfahrungen mitunter, namentlich bei den Fachgenossen der Praxis, die Anschauung, dass erstens die Geschichte der Siliziumkarbide erst mit dieser Entdeckung des Karborundums durch Acheson beginne und zweitens, dass die Bildung von Siliziumkarbiden erst bei sehr hohen Temperaturen von 3000° und darüber, wie sie nur mittels des elektrischen Ofens erzielbar seien, erfolge.

Da nun die Bildung von Siliziumkarbiden höchst wahrscheinlich auch beim Hochofenprozess, ja vielleicht auch bei anderen technischen Prozessen eine Rolle spielt und zudem die Erzeugung von künstlichem Graphit mit der Bildung von Siliziumkarbid zusammenhängt (siehe später die literarische Fehde zwischen Mühlhäuser und Acheson), so hielt ich es für diejenigen, die diesen Fragen näher stehen, vielleicht nicht für unerwünscht, dieselbe im folgenden in ihrer historischen Entwicklung beleuchtet zu sehen.

P. Schützenberger und A. Colson (Comptes rendus, 1892, S. 1508) haben bereits 1881¹⁾ die Einwirkung von CO₂ auf Si bei Rotglut studiert und dabei die Bildung

einer Verbindung Si₂C₂O₂ beziehungsweise SiCO konstatiert²⁾, die auch bei höherer Temperatur durch direkte Vereinigung von Silizium mit Kohlenoxyd entsteht. Sie stellten dann auch auf andere Weise eine Verbindung C₂Si₂N dar und nahmen in diesen Verbindungen ein Radikal-Karboasilizium C₂Si₂ existierend an. Zur Darstellung von Stickstoffkarboasilizium braucht man z. B. nur Silizium bei Gegenwart von Kohle oder einer kohlenstoffhaltigen Substanz im Stickstoffstrom oder Silizium in Cyangas zu glühen.

Der erste, der jedoch die Bildung von Siliziumkarbiden selbst beobachtete, war Alb. Colson. Er teilte darüber in der Sitzung vom 16. Mai 1882 der Académie des Sciences, „Comptes rendus“, 1882, Bd. 94, S. 1316³⁾ in einer Abhandlung: Sur de nouveaux composés carbosilicés, unter anderem folgendes mit:

Erhitzt man bei lebhafter Rotglut Silizium mit einer starken Schichte Kienruss, so ist es ein Leichtes, nach dem Erkalten von der Kohle einen wenig konsistenten Siliziumklumpen zu trennen. Pulverisiert man diesen und behandelt ihn nacheinander mit kochender Kalilauge und dann mit warmer Fluorwasserstoffsäure, so bleibt ein Rückstand, zusammengesetzt aus Kohlenstoff und Silizium, in variablem Verhältnis zurück. Um einen Körper von konstanter Zusammensetzung zu erhalten,

²⁾ Dessen Bildung erfolgt wahrscheinlich nach $SiO_2 + 2CO_2 = SiO_2 + 2(SiCO)$.

³⁾ Auch Jahresb. f. Ch., 1882, 257.

¹⁾ Auch Jahresb. f. Ch., 1881, 202.

bringt man in ein Porzellanrohr zwei mit Silizium beschickte Porzellanschiffchen und erhitzt zur lebhaften Rotglut in einem mit Benzindämpfen bei 50°—60° C gesättigten Wasserstoffstrom. Nach Ablauf von drei Stunden enthält das eine Schiffchen ein leichtes, schwarzes Pulver, das andere einen grau-weißlichen Körper. (Manchmal finden sich beide Körper an den zwei Enden eines Schiffchens.)

Bei der Analyse der einen Substanz durch Verbrennung im harten Glasrohre mit einer Mischung von Bleioxyd und Bleichromat und weiterer Behandlung etc. erhält man Resultate, welche der Zusammensetzung SiC_2 entsprechen. Der weißliche Körper besitzt keine ganz konstante Zusammensetzung und die Untersuchung ergibt mehr Sauerstoff als der Formel SiCO_2 entspricht.

Colson⁴⁾ erhielt im weiteren Verlaufe seiner dadurch veranlassten Arbeiten SiC_3O_2 als bouteillen-grünes Pulver und aus Ruß, Silizium und Eisen einen krystallinischen Körper vom spez. Gewicht 6,6 und der Formel $\text{Fe}_3\text{Si}_2\text{C}$.

Colson führt am Schluss seiner Mitteilungen an, dass Silizium und Eisen sich bei höheren Temperaturen hinsichtlich der gegenseitigen Diffusion wie Kohlenstoff und Eisen verhalten. (J'ai en outre constaté dans ces expériences un phénomène de diffusion analogue à celui du fer dans le carbone, j'ai retrouvé du fer dans le silicium qui avait été préalablement purifié.)

Schützenberger hat dann, an diese Untersuchungen anknüpfend, ein weiteres Siliziumkarbid und zwar von der Formel SiC dargestellt. („Comptes rendus“, 1892, Band 114, S. 1089.) Er bespricht zunächst die von ihm und Colson, sowie von Colson allein studierten Verbindungen von Silizium, Kohlenstoff, Sauerstoff oder Stickstoff, beziehungsweise das Siliziumkarbid SiC_2 , Colsons und sagt über dieselben:

Alle diese Körper sind einander äußerlich ähnlich, lassen sich erst bei der Analyse streng auseinanderhalten; sie stellen pulverige Substanzen von mehr oder weniger ausgesprochener lichtgrüner Farbe dar, sind unschmelzbar, sehr beständig, indifferent gegen Fluorwasserstoff-Säure und ätzende Alkalien selbst in konzentrierten Lösungen. Angegriffen werden sie bei beginnender Rotglut durch Ätzkali unter Entbindung von Wasserstoff und unter Bildung eines Kali Silikates, eines Kali-Karbonates und unter Abgabe von Ammoniak, wenn wir es mit einem Stickstoff-Silizium-Karbid zu tun hatten. In allen diesen Verbindungen zeigt der an das Silizium gebundene Kohlenstoff einen ganz außerordentlichen Widerstand gegen die Verbrennung im Sauerstoff-Strome als auch mittels Kupferoxyds. Als einziges Mittel, den Kohlenstoff in den Silizium-Karbid vollständig zur Verbrennung zu bringen, erweist sich das basische Bleichromat in der Rotglut.

Bei Abänderung der Bedingungen erhielt dann Schützenberger eine neue Kohlenstoff-Silizium-Verbindung, die der einfacheren Formel SiC entspricht.

⁴⁾ Colsons Untersuchungen wurden im Schützenbergerschen Laboratorium am Collège de France ausgeführt.

Die Darstellung des amorphen Silizium-Karbides SiC beschreibt dann Schützenberger a. a. O. sowie auch „Chem. Ztg.“, „Chem. Repert.“ 1892, S. 193, wie folgt:

In einen zirka 20—30 cm^3 fassenden Tiegel aus Retortenkohle, der durch einen Deckel aus dem gleichen Material geschlossen war, wurde ein Gemisch gleicher Teile krystallisierten und gepulverten Siliziums und gepulverter Kieselsäure eingetragen. Letztere wirkt lediglich als Verteilungsmittel. Der Tiegel kam in einen zweiten etwas größeren Tiegel aus feuerfestem Thon und letzterer wurde noch wieder in einen dritten ziemlich großen Tiegel gestellt, wobei die Zwischenräume mit Kienruß angefüllt wurden. Nach mehrstündigem Erhitzen des Ganzen auf lebhafte Rotglut wurde die etwas gefrittete und grünliche Reaktionsmasse, welche mit siedender Kalilösung keinen Wasserstoff entwickelte, also kein Silizium mehr enthielt, mit Flusssäure gekocht, wodurch alle Kieselsäure und etwas Stickstoffsilizium gelöst wurden. Es hinterblieb ein hellgrüner Rückstand, das Kohlenstoffsilizium SiC . Dieses wird durch siedende Kalilösung und durch Flusssäure nicht angegriffen und ist unschmelzbar.

Die Verbindung entstand nicht auf Kosten des Kohletiegels, der nicht angegriffen wurde, sondern durch Reduktion von Kohlenoxyd durch Silizium bei lebhafter Rotglut.

Schützenberger stellte also zuerst das Siliziumkarbid SiC in amorpher Form dar, das dann später in krystallisierter Form im elektrischen Ofen dargestellt wurde und als Karborundum bekanntlich zu großer technischer Bedeutung gelangt ist.

Im Jahre 1893 schon beschreibt dann auch Moissan in „Comptes rendus“, S. 425 die Darstellung und Eigenschaften des krystallisierten Siliziumkarbides (diese Abhandlung wurde in der Sitzung vom 25. September 1893 vorgelegt).

Die Resultate seiner diesbezüglichen Untersuchungen hat er zum größten Teile auch in seinem allbekanntesten Werke: Der elektrische Ofen etc., autorisierte deutsche Ausgabe übersetzt von Dr. Theodor Zettel, Berlin 1897, wiedergegeben, so dass es zweckmäßig erscheint, dieselben nach dieser Quelle hier zu wiederholen. S. 326 seines Buches sagt Moissan:

„Bei meinen Versuchen zur Darstellung von krystallisiertem Kohlenstoff hatte ich schon im Jahre 1891 Gelegenheit, in den Siliziummassen, welche im Gebläseofen in einer Kohlenhülle geschmolzen worden waren, kleine Krystalle von Siliziumkarbid zu finden. Ich habe aber damals nichts darüber veröffentlicht und so gebührt die Priorität der Entdeckung des krystallisierten Siliziumkarbids Acheson.“

Die Untersuchung der Einwirkung des elektrischen Bogens auf Silizium führte uns dazu, das Siliziumkarbid in schönen Krystallen nach vier verschiedenen Verfahren darzustellen.

1. Direkte Vereinigung von Silizium mit Kohlenstoff. Als wir uns bemühten, Kohlenstoff im Ge-

bläsofen in geschmolzenem Silizium aufzulösen, erhielten wir die Verbindung in schönen Krystallen, die eine Länge von mehreren Millimetern erreichten; man setzte diese in Freiheit, indem man den Siliziumklumpen in einem kochenden Gemenge von Salpetersäuremonohydrat und Fluorwasserstoffsäure zur Lösung brachte. Dies Verfahren beweist, dass Siliziumkarbid leicht in einem Lösungsmittel zwischen 1200° und 1400° gebildet wird.⁵⁾

2. Darstellung im elektrischen Ofen. — Dieselbe Verbindung wird auf viel einfacherem Wege erhalten, wenn man im elektrischen Ofen ein Gemenge von 12 Teilen Kohlenstoff und 28 Teilen Silizium erhitzt. Man gewinnt so eine Krystallmasse, die leicht durch Kochen mit Salpetersäuremonohydrat und Fluorwasserstoff und hierauf durch Oxydation mit Salpetersäure und Kaliumchlorat gereinigt werden kann. Die Krystalle sind meist gelb gefärbt, können aber auch ganz durchsichtig sein und mitunter saphirblaue Farbe zeigen. Durchsichtige Krystalle erhält man, wenn man möglichst rasch in einem geschlossenen Tiegel und mit möglichst eisenfreiem Silizium operiert.

Krystallisation in geschmolzenem Eisen. Man erhitzt im elektrischen Ofen Siliziumeisen zusammen mit überschüssigem Silizium.⁶⁾ Die resultierende metallische Masse wird mit Königswasser behandelt zur vollständigen Entfernung des Eisens. Der krystallinische Rückstand wird mehrere Stunden der Einwirkung eines Gemenges von Salpetersäuremonohydrat und Fluorwasserstoffsäure ausgesetzt und hierauf 8—10mal mit dem Oxydationsgemisch von Salpetersäure und Kaliumchlorat behandelt.

Eine metallische Schmelze, welche Krystalle von Siliziumkarbid enthält, kann man auch darstellen, indem man im elektrischen Ofen ein Gemenge von Eisen, Silizium und Kohlenstoff oder einfacher ein Gemenge von Eisen, Kieselsäure und Kohle erhitzt.

3. Reduktion von Kieselsäure durch Kohle. Durch Reduktion von Kieselsäure durch Kohle im Tiegel des elektrischen Ofens lässt sich dieselbe Verbindung erhalten. Die so gewonnenen Krystalle von Siliziumkarbid sind weniger gefärbt als die aus Eisen, unter der Bedingung, dass ganz reine Kieselsäure und Kohle verwendet werden.

⁵⁾ Allerdings steht diese Mitteilung im Widerspruch zu einer Seite 84 desselben Buches gelegentlich der Besprechung der Graphitbildung gemachten Angabe, welche wörtlich lautet: „Beim Erhitzen im Gebläsofen löst geschmolzenes Silizium Kohlenstoff, den es dann als Graphit ausscheidet. Schwarze, glänzende, deutlich krystallisierte Flitter, die ein gelbes Graphitoxyd liefern. Bei der Temperatur des elektrischen Ofens gibt das Silizium keinen Graphit mehr, sondern es entsteht krystallisiertes Siliziumkarbid.“

⁶⁾ Sowohl in Moissans Originalabhandlung a. a. O. als auch in der zitierten deutschen Bearbeitung: Der elektrische Ofen etc. wird ein Gemisch von Siliziumeisen mit überschüssigem Silizium angeführt; doch dürfte hier ersichtlich ein Irrtum obwalten.

4. Einwirkung von Siliziumdampf auf Kohlenstoffdampf. Ein originelleres Verfahren zur Darstellung von krystallisiertem Siliziumkarbid besteht darin, Kohlenstoff und Silizium in Dampfform aufeinander einwirken zu lassen. Der Versuch wird in einem kleinen Kohlentiegel von länglicher Form ausgeführt, welcher Silizium enthält. Der Boden des Tiegels wird zu der höchsten im elektrischen Ofen erreichbaren Temperatur erhitzt. Man findet nachher prismatische, wenig gefärbte, sehr harte spröde Nadeln von Siliziumkarbid.⁴⁾

Moissan beschreibt dann in der zitierten Abhandlung ausführlich die Eigenschaften des von ihm dargestellten krystallisierten Siliziumkarbids (ebenso in dem Werke „Der elektrische Ofen“ etc.).

Sowohl krystallisiertes als amorphes Siliziumkarbid sind sehr beständig und widerstehen den energischsten wirkenden Reagentien. Ganz eisenfreies Siliziumkarbid ist farblos und seine gut ausgebildeten Krystalle zeigen mitunter die Form des hexagonalen Systems; sie wirken lebhaft auf polarisiertes Licht ein und zeigen dann ein schönes Farbenspiel.

In der deutschen Literatur wurde das krystallisierte Siliziumkarbid SiC als Karborundum zuerst durch Otto Mühlhäuser („Zeitschr. f. ang. Chem.“, 1893, S. 485) bekannt gemacht, welcher an dieser Stelle zuerst im allgemeinen, bald darauf in derselben Zeitschrift, Jahrgang 1893, S. 637 ausführlich seine Geschichte, Fabrikation, Eigenschaften, Zusammensetzung etc. beschrieb. 1894 behandelt Otto Mühlhäuser in der „Zeitschr. f. anorg. Chemie“, 1894, S. 105⁷⁾ nochmals ausführlich „Die Karbide des Siliziums“; es ist jedoch auch hier nur von der Chemie und Technik der Karborundumerzeugung eigentlich die Rede.

In den zwei letzten der genannten Publikationen schreibt Mühlhäuser die Entdeckung der Siliziumkarbid-Krystalle ausdrücklich dem Elektrotechniker Edward Acheson zu.

Zweifelloos sind durch die ersten Publikationen Mühlhäusers schon die Bedingungen der Bildung des krystallisierten Siliziumkarbids SiC, seine Eigenschaften, sein Verhalten etc. näher bekannt geworden und Mühlhäuser selbst schreibt sich schon damals (siehe die zit. Abhandlung in der „Zeitschr. f. anorg. Chemie“, 1894, S. 105) „die Entdeckung des Wesens des Prozesses und der Natur der dabei entstehenden Haupt- und Nebenprodukte“ als seinen Anteil an der Erfindung zu.

⁷⁾ Mühlhäuser beschrieb in seinen zitierten Abhandlungen ebenfalls ausführlich die Methoden der Analyse und die Eigenschaften des aus verschiedenen Materialien dar gestellten krystallisierten Siliziumkarbids.

(Schluss folgt.)

gebauten Wetterscheiders (Verschalung zwischen Fahrt- und Förderabteilung) gedacht werden konnte. Um dies jedoch zu bewerkstelligen, war es notwendig, dass die Tür bei *k* geschlossen werde, da nach den bisherigen Wahrnehmungen angenommen werden musste (was auch tatsächlich der Fall war), dass sie aus irgend einer Ursache offen geblieben sei. Um die Türe zu schließen, fuhren der Betriebsleiter und der Praktikant unter Benützung der Rettungsapparate nunmehr auf der Schale ein, nachdem man zuvor durch Herablassen der leeren Schale die Überzeugung gewonnen hatte, dass der Schacht ganz frei sei. Sie schlossen, im Schacht tiefsten angelangt, die Türe *k*, überzeugten sich von der Höhe des Wasserstandes (das Wasser reichte ihnen bereits bis zur Brust) und von den Verhältnissen im Füllorte und fuhren wieder auf der Schale aus, um nach 5 Minuten wohlbehalten und ohne jede Beschwerde obertags anzulangen, trotzdem sie an diesem Tage den ersten Versuch mit den Atmungsapparaten gemacht hatten.

Durch das Schließen der Türe *k* im Füllorte war die Wetterströmung durch den Schacht ermöglicht; es wurden nunmehr die Förderabteilungen als Ausziehröhren in der Weise eingerichtet, dass vorhandene schmiedeeiserne Röhren von 65 mm Durchmesser zur Herstellung einer der ganzen Schachttiefe entsprechenden Röhrentour eingelassen wurden. Das erste mit einem Knie versehene Rohr wurde auf das Dach der Schale gestellt, an das Seil angebunden und die Schale um die Rohrlänge gesenkt; hierauf wurde das zweite Rohr aufgesetzt und mit dem ersteren verschraubt, worauf die Schale abermals gesenkt wurde. So wurde weiter fortgefahren, bis auf diese Weise eine zirka 45 m lange, an das Seil befestigte Röhrentour entstand. Diese wurde mit der Dampfleitung verbunden und sodann Dampf eingelassen. Der durchströmende Dampf bewirkte einen Wetterwechsel, so dass man nach zwei Stunden an die Befahrung des Schachtes denken konnte.

Über die Beschaffenheit der Wetter konnte man sich keinen Aufschluss verschaffen, weil der im Schachte befindliche Dampf das eingehängte offene Grubenlicht

immer zum Verlöschen brachte; es war aber dringend notwendig, die Verhältnisse im Füllorte kennen zu lernen, weil durch das Anstauen des Wassers bis zur Firste des Füllortes der Wetterwechsel mit den Grubenbauen abgeschlossen worden und somit bei einer späteren Sumpfung die Wetterkalamität neuerdings erfolgt wäre. Die Benützung der Schale zur Anfahrt war wegen der darauf ruhenden Röhrentour nicht möglich, daher blieb dem Betriebsleiter und dem Praktikanten nichts übrig, als den Schacht unter Benützung der Rettungsapparate nochmals auf den Fahrten zu befahren, was auch in seiner ganzen Tiefe von 47 m gelang. Auf der letzten Fahrt nahmen sie an den Händen und dem Körper, an welchem die nassen Kleider anklebten, wahr, dass der Wetterwechsel bereits sehr lebhaft sei, weshalb die Visiere der Apparate versuchsweise geöffnet wurden; da die natürliche Atmung möglich war, wurde die Ausfahrt unter Ausschaltung der Rettungsapparate auf den Fahrten angetreten. Die Dauer der Befahrung des Schachtes mit den Rettungsapparaten kann nicht bestimmt werden, da obertags nur die Zeit des Verweilens der beiden in der Grube beobachtet und nach erfolgter Signalisierung, dass die Befahrung ohne Anstand vor sich gehe, jede weitere Vorsichtsmaßregel außeracht gelassen wurde.

Die Baue waren auf 1,24 m ersoffen. Nach Entfernung der Röhrentour wurde das Wasser mit Tonnen gesumpft, was aber nur langsam vonstatten ging, weshalb bei der unterirdischen Pumpe zwei Dämme geschlagen, das Wasser zwischen den Dämmen ausgeschöpft, die Pumpe gereinigt und angelassen und auf diese Weise die für diese kleine Grube gefährliche Kalamität schnellstens beseitigt wurde.

Für die Vergasung der Grube waren zwei Umstände maßgebend und zwar einesteils eine Nachlässigkeit, indem die Wettertüren *i* in der Schwebenden *f* und *k* im Füllorte offen gelassen wurden, und zweitens der Umstand, dass die auf 1 m unterschrägte Bergfeste von 1,80 m Stärke in der Schwebenden von selbst zu Bruche ging und so der Kohlensäure einen raschen Eintritt in die Baue gestattete.

Zur Geschichte der Siliziumkarbide.

Von Ed. Donath.

(Schluss von S. 423.)

Später hat sich dann zwischen Otto Mühlhäuser einerseits und Edward G. Acheson andererseits hinsichtlich der Entdeckung des jetzt technisch sehr wichtigen, künstlichen (im elektrischen Ofen hergestellten) Graphites eine längere Polemik entwickelt („Chem.-Ztg.“, 1902, S. 336, 641 und 807), die im weiteren Verlaufe auch auf die Geschichte der Entdeckung des Karborundums manche Streiflichter warf. Von Interesse ist hier unter anderem eine Bemerkung Mühlhäusers über den sogenannten „weißen“ Stoff, welcher sich über dem Karborundum vorfindet und welcher nach Acheson ein Zwischenprodukt sein soll, aus welchem infolge einer weiteren

Reaktion das Karborundum entstanden sein sollte. Nach Mühlhäusers Analysen hatte dieser Stoff dieselbe Zusammensetzung wie das Karborundum, also SiC, und stellt (nach Mühlhäuser) amorphes Siliziumkarbid vor, das höchstwahrscheinlich mit dem von Schützenberger durch Erhitzen von Silizium mit Kohlenstoff erhaltenen identisch ist.

Im weiteren Verlauf seiner Erörterungen teilt dann Mühlhäuser mit, dass die Herren Eugen E. Cowles und Alfred H. Cowles (bekanntlich die Urheber des elektrophermischen Verfahrens zur Aluminiumfabrikation) eigentlich schon im Jahre 1884 das Siliziumkarbid dar-

gestellt hatten. Acheson habe da angeknüpft, wo E. und A. Cowles die Sache fallen ließen, und habe vornehmlich das Verdienst, das Herstellungsverfahren derartig verbessert zu haben, dass der Siliziumkohlenstoff fabrikmäßig dargestellt werden könne.⁸⁾

Die Fehde zwischen Acheson und Mühlhäuser betraf also anfangs besonders den Anteil der Genannten an der Darstellung des aus dem Siliziumkarbid oder anderen Karbiden bei weiter gesteigerter Temperatur sich bildenden Graphites⁹⁾, von welchem jetzt bereits auf diesem Wege sehr große Mengen, insbesondere für die Zwecke der Herstellung von Graphitelektroden (die besonders widerstandsfähig bei der Kochsalzelektrolyse sind) erzeugt werden. Im Jahre 1901 sind nach K. Pietrusky („Chem. Zeitschr.“, 2. Jahrg. 1903, 202), der diese Graphiterzeugung bespricht, vor der International Acheson Graphite Company 2 000 000 Pfd. Graphit aus amorpher Kohle hergestellt worden.

Überblickt man die erörterten experimentellen Untersuchungen, so sieht man, dass nicht nur die amorphen Siliziumkarbide, die bereits Colson und später Schützenberger darstellten, sondern auch das kristallisierte Siliziumkarbid C Si nicht bloß bei der Temperatur des elektrischen Ofens, also gegen 3000° , sich bilden könne, denn Moissan, der im Gebläseofen Kohlenstoff in Silizium auflöste, erhielt die Verbindung in schönen Krystallen von mehreren Millimetern Länge und bemerkt ausdrücklich: „dieses Verfahren beweist, dass Siliziumkarbid leicht in einem Lösungsmittel zwischen 1200° und 1400° gebildet wird“. Wenn man nach diesen Beobachtungen die Verhältnisse ins Auge fasst, die unter bestimmten Bedingungen im Hochofen vorhanden sind, so muss man sofort die Möglichkeit, ja die Wahrscheinlichkeit erkennen, dass unter bestimmten Bedingungen auch in den Produkten des Hochofenbetriebes nicht nur amorphes, sondern auch kristallisiertes Siliziumkarbid angetroffen werden wird.

In der Tat hat dann Leon Franek („Stahl u. Eisen“, 1896, 2., S. 585 und 1897, S. 485)¹⁰⁾ das Vorkommen kristallisierter Siliziumkarbide in einem Hochofenprodukt mehrfach beschrieben und es erscheint von Wichtigkeit, auf diese Arbeiten nochmals etwas näher einzugehen.

Nachdem er das Vorkommen von Diamantkohlenstoff — Mikrodiamanten — in einigen Stahlproben beschreibt, sogar Mikrophotographien dieser Diamantpräparate beifügt, bespricht er die Untersuchung eines Hochofen-

⁸⁾ Man findet auch oft in der Literatur angeführt, z. B. in Wilkes Werk „Die Elektrizität“, dass Acheson zunächst darauf ausging, im Cowles-Ofen aus Quarzsand und Kohle Silizium zu erzeugen; dabei erhielt er aber einen Stoff, dessen Analyse Siliziumkarbid ergab. Die Redaktion.

⁹⁾ Über diese Graphitbildung sagt Mühlhäuser bereits in seiner zitierten Abhandlung („Zeitschr. f. anorg. Chemie“, 1894, S. 111): „Die Form der Graphitkrystalle ist diejenige des kristallisierten Siliziumkohlenstoffes, aus dem sie offenbar entstanden sind. Derselbe spaltet sich bei der hohen Temperatur in der Nähe des Kernes nach der Gleichung $\text{SiC} = \text{Si} + \text{C}$. Si entweicht als Gas, während ein Kohlenstoffskelett in hexagonaler Form zurückbleibt.“

¹⁰⁾ Ausgeführt im anorg.-chemischen Laboratorium der Universität Bern.

produktes, das bei einer Reparatur am Gestelle (Herde) des Ofens Nr. III der Gesellschaft Stast & Komp. in Esch a. d. Allette (Luxemburg) gefunden wurde, und sagt:

„Das Produkt, welches alle möglichen feuerfesten Verbindungen enthält, unter anderen Phosphorverbindungen des Eisens von dunkelbläulich-grauem Aussehen, Fe_2P — FeP — Fe_3P_4 , Eisenarseniden, Siliziumeisen, Siliziummangan, brillant kristallisierten grünen Siliziumkohlenstoff, sehr viel prächtig kristallisierten Graphit und eine nicht unbedeutende Menge von Titankarbid und Cyanstickstofftitan, lieferte nach vollständiger, regelrechter Behandlung schöne durchsichtige Diamanten von größerer Dimension.“

In welcher Weise er diesen „brillant kristallisierten grünen Silizium-Kohlenstoff“ isolierte und charakterisierte, ist nicht näher angegeben.

Später hat Franek dieses Hochofenprodukt einer näheren chemischen und mikroskopischen Untersuchung unterzogen („Stahl u. Eisen“, 1897, I., S. 499).

Im Rückstand, der nach der wiederholten Behandlung mit Salzsäure, kochender Schwefelsäure, Flußsäure und Salpetersäure, sowie der oxydierenden Mischung von Kaliumchlorat etc. und konzentrierter Salpetersäure zurückblieb, konnte man zwei Arten von Krystallen und Bruchstücken scharf trennen; solche, welche auf den polarisierten Lichtstrahl einwirkten, und solche, welche ohne Einwirkung waren.

Von diesen wurden die vorherrschenden, auf polarisiertes Licht einwirkenden Krystalle mittels des Mikroskopes im polarisierten Licht ausgelesen.

Er beschreibt nun Krystalle und Bruchstücke, welche auf den polarisierten Lichtstrahl einwirkten, von denen er 0,5 g isolieren konnte. Meistens fanden sich tief grüne Exemplare, aber auch grüne, blaue und gelbe Exemplare wurden beobachtet; ganz farblose waren überhaupt nicht vorhanden.

Die Vergleichsanalyse (?) ergab Siliziumkarbid. Das Material besitzt auch all die Eigenschaften, die das Siliziumkarbid charakterisieren. Quantitative Bestimmungen von dem vorhandenen Kohlenstoff und Silizium hat Franek nicht ausgeführt, obwohl solche, wie er sagt, sicherlich interessante Resultate geliefert hätten. Die Menge seines Materials war zu gering, um es versuchen zu können. Jedoch wurde das Material zur qualitativen Analyse wie folgt behandelt: Mit der vierfachen Menge Natrium-Kaliumkarbonat gemischt, wurde dasselbe allmählich im Platintiegel zum vollen Schmelzen gebracht. Die Operation dauerte etwa 6 Stunden. Dadurch ist das Karbid in Silikat übergegangen. Die Schmelze wurde in Wasser gelöst, mit Salzsäure behandelt und durch Abdampfen nach der gewöhnlichen Weise die Kieselsäure abgeschieden. Im salzsauren Filtrat wurde Eisen und Titan nachgewiesen. Mit Bleichromat erhitzt, bildete das Material Kohlenensäure.

Es lag somit Siliziumkarbid vor, welches aller Wahrscheinlichkeit nach in verschiedenen höher und niedriger karburierten Modifikationen auftrat (?).

In einer weiteren Abhandlung („Stahl und Eisen“, 1897, I. S. 485) beschreibt Franck die Isolierung eines diamantähnlichen kohlenstoffreichen Siliziumkarbides aus einem mit Kalziumkarbid raffinierten Flusseisen. Die quantitative Analyse dieser Siliziumkarbide ergab:

14·34% Silizium,
84·95% Kohlenstoff.

Diese Verbindung stammt jedoch nach seinen weiteren Untersuchungen nicht aus dem Eisen, sondern aus dem angewendeten Kalziumkarbid selbst her und ein aus dem an Kieselsäure reichen Graphit des Kanton Wallis dargestellter Kalziumkarbid ergab größere Mengen von Siliziumkarbiden, so dass Franck den Schluss zieht, dass je reicher an Kieselsäure das Material zur Kalziumkarbid-Darstellung ist, desto mehr Siliziumkarbid im erzeugten Kalziumkarbid enthalten ist.

Aus den Arbeiten Francks ist nur das Auftreten von Siliziumkarbiden beim Hochofenprozess sehr wahrscheinlich gemacht; da aber keine direkten Analysen der verschiedenen beobachteten Körper ausgeführt wurden, fehlt der endgültige unanfechtbare Beweis in dieser Richtung.

Bald darauf haben ich und Haissig („Stahl u. Eisen“, 1897, Nr. 16, S. 670) gelegentlich der Studien über technisches Ferrosilizium es ausgesprochen, dass wir in dem hochhaltigen Ferrosilizium zwar nicht das Siliziumkarbid als solches isolieren konnten, doch das Vorhandensein desselben mit Rücksicht auf das Verhalten des ersteren gegen verschiedene Agentien für sehr wahrscheinlich halten.

Mit Berücksichtigung aller diesbezüglichen Beobachtungen, insbesondere der von Moissan über die Entstehung von Siliziumkarbiden außerhalb des elektrischen Ofens schon bei niedrigeren Temperaturen, lässt sich nun die Bildung von Siliziumkarbiden beim Hochofenprozess in folgender Weise erklären:

Da erfahrungsgemäß Kieselsäure durch Kohlenstoff auch bei Weißglut, wahrscheinlich selbst bei den höchsten durch Verbrennung erzeugten Temperaturen nicht reduziert wird, erfolgt ihre Reduktion voraussichtlich durch ein metallisches Element, entweder durch das Eisen selbst oder durch das etwa vorhandene Mangan des Roheisens, das bekanntlich ein sehr reduktionskräftiges Metall ist. Dieses reduziert die Kieselsäure wahrscheinlich aus ihrer Lösung in einer stark sauren Schlacke, hiebei selbst sich als Manganoxydul verschlackend.¹¹⁾ Das entstandene Silizium, dessen Menge mit der Höhe der Temperatur und der sauren Beschaffenheit der Schlacke steigt¹²⁾ (technisches Ferrosilizium enthält bis über 16% Sili-

zium), löst sich zum Teil in dem Metallbad, findet auch in derselben Weise gelösten Kohlenstoff und kann sich nun unter Umständen und besonders je nach den Abkühlungsverhältnissen als amorphes oder kristallisiertes Siliziumkarbid ausscheiden.

In neuester Zeit scheinen gewisse, den schon von Colson (siehe früher) beobachteten Silizium-Kohlenstoff-Sauerstoffverbindungen sich anreihenden Verbindungen berufen, ein wichtiges Material für gewisse metallurgische Zwecke zu liefern.

Während Colson aber ohne Anwendung eines elektrischen Ofens Verbindungen von Silizium, Sauerstoff und Kohlenstoff erhielt, die gar keine technische Verwendbarkeit zu haben schienen, hat in jüngster Zeit E. G. Acheson in seinem Karborundumofen aus Kieselsäure und Kohle in bestimmten stöchiometrischen Verhältnissen solche aus den genannten drei Körpern bestehende Verbindungen dargestellt. Townsend berichtete nach „Chem.-Ztg.“, 1903 (Rep. 135) in „Electrical World and Engin.“, 1903, (41, 525) zuerst über das Siloxikon, über welches nun die „Chem.-Ztg.“, 1903, 635, folgendes Nähere mitteilt: Acheson stellt neben Karborundum und künstlichem Graphit in seinem Ofen jetzt eine Reihe von silizium-sauerstoff-kohlenstoffhaltigen Substanzen dar, welchen er den gemeinsamen Namen Siloxikon beilegt.

Anstatt, wie bei der Erzeugung von Karborundum, Kieselerde mit Kohle in etwas größerer Menge, als zur völligen Reduktion der ersteren erforderlich ist, zu vermischen, ist der Kohlegehalt in den zur Herstellung der neuen Verbindungen bereiteten Mischungen nicht hinreichend, um die ganze darin enthaltene Kieselerde zu reduzieren.

Die Reduktion ist daher unvollständig, eine gewisse Menge Sauerstoff bleibt in chemischer Verbindung mit dem Silizium und es bilden sich Verbindungen, die etwa den Formeln $\text{Si}_2\text{C}_3\text{O}$, $\text{Si}_7\text{C}_7\text{O}$ und anderen entsprechen. Um diese zu erzeugen, ist es notwendig, die Temperatur des elektrischen Ofens unterhalb der für die Herstellung von Karborundum erforderlichen zu halten, da sonst Zersetzung, wahrscheinlich nach der Formel: $\text{Si}_7\text{C}_7\text{OC} = 6\text{SiC} + \text{Si} + \text{CO}$ eintritt.

Zur Darstellung der genannten Verbindungen werden 33½% pulverisierter Kohle und 56⅔% pulverisierter Kieselerde innig miteinander vermischt.

Wenn die Materialien sehr feinkörnig sind, so setzt man eine gewisse Menge Sägemehl hinzu, um die Porosität der Mischung zu erhöhen, wobei die Zusammensetzung mit Rücksicht auf den Gehalt des Sägemehles an Kieselerde bzw. Kohle entsprechend zu ändern ist. Ebenso ist natürlich der Kieselerdegehalt der Kohle zu berücksichtigen. Die Mischung wird darauf eine genügende Zeit hindurch dem elektrischen Strom in dem Achesonschen Ofen unterworfen, an dessen beiden gegenüberliegenden schmalen Seiten sich die Elektroden befinden, wobei die Leitung des Stromes durch zwei innerhalb des Ofens aus granuliertem Koks hergestellte „Kerne“ vermittelt wird. In einem speziellen Falle

¹¹⁾ Ledebur gibt in seinem Handbuch der Eisenhüttenkunde hierfür direkt die Ansetzungsgleichung an: $2\text{MnO} + \text{SiO}_2 = 2\text{MnO} + \text{Si}$.

¹²⁾ Nach Ledebur (a. a. O.) lassen sich durch Zusammenschmelzen von Eisen mit Kohle und Quarzpulver direkt Legierungen mit mehr als 10–16% Silizium darstellen.

Es ist höchst wahrscheinlich anzunehmen, dass durch Zusammenschmelzen von Spiegeleisen oder vielleicht noch besser chromreicheren Eisenlegierungen mit sauren Hochofenschlacken, Kieselsäure und Kohle noch siliziumreichere oder vielleicht siliziumkarbidreichere Produkte zu erzielen wären.

wurde (nach den zitierten Quellen) die in der oben beschriebenen Weise hergestellte Charge einem elektrischen Strome von anfangs 85 Volt und 500 Amp. ausgesetzt; letztere Zahl wurde nach kurzer Zeit auf 600 Amp. erhöht, während die Voltzahl während des ganzen Verfahrens, welches neun Stunden dauerte, unverändert blieb. Nachdem der Ofen sich abgekühlt hatte, wurde er geöffnet und es zeigte sich, dass der Teil der Charge, welcher sich zwischen den beiden „Kernen“ befand, wie auch der um diese herumgelagerte, bis zu einer gewissen Entfernung in einen körnigen oder pulverigen amorphen Stoff umgewandelt war, welcher im kalten Zustande eine graugrüne und, bis auf 300° F. (149° C.) oder darüber erhitzt, eine hellgelbe Farbe zeigte. Die chemische Analyse dieses Produktes ergab nachfolgende Zusammensetzung in Gewichtsprozenten: Si 57,7, C 25,9, Fe 2,1, Al 0,4, Ca Spur, Mg Spur, O (als Rest) 13,9.

Diese Verbindungen zeichnen sich angeblich durch ihre hochfeuerfesten Eigenschaften aus, sie sind unlöslich in Eisen, werden von sauren oder basischen Schlacken nicht angegriffen und lassen sich bequem in eine beliebige Form bringen. Aus „Siloxikon“ hergestellte Schmelzriegel sollen die aus Thon oder Thon und Graphit

fabrizierten übertreffen, da sie unter den Gasen nicht zu leiden haben.

Teer, Asphalt, Melasse u. s. w. können zwar als Bindemittel dem „Siloxikon“ beigemischt werden, doch empfiehlt es sich nach den Erfahrungen des Erfinders, die selbstbindenden Eigenschaften des neuen Fabrikates zu verwerten.

Bei der Verwendung desselben als Futter für Hochöfen dürfte es zuweilen ratsam sein, die Mischung in dem Ofen festzurammen und hier erst fertig zu brennen.

Verfahren und Fabrikat sind in den Vereinigten Staaten durch die am 17. März 1903 erteilten Patente 722 903 bzw. 722 903 geschützt.

Die Siliziumkarbide, der voraussichtlich bald auch für den Hüttenmann wichtig werdende künstliche Graphit¹³⁾ und nun wahrscheinlich das Siloxikon als neuestes hochfeuerfestes Material lassen es demnach gerechtfertigt erscheinen, dass im Vorliegenden gerade an diesem Ort der „Geschichte der Siliziumkarbide“ eine längere Betrachtung gewidmet wurde.

¹³⁾ Über diesen werde ich nächstens ausführlicher berichten.
Dth.

Einige neue Puddelöfen. *)

(Taf. XVIII, Fig. 7—9).

Die Schweißeisenerzeugung wurde schon lange durch die Flusseisenbereitung überholt, obwohl es an Bemühungen nicht fehlt, durch Verbesserung der Öfen und des Prozesses eine Verminderung der Gestehungskosten herbeizuführen und so mit den Fortschritten der Flusseisen-Darstellung wenigstens teilweise Schritt zu halten. In dieser Richtung wurden in den Vereinigten Staaten von Nordamerika zwei neue Puddelöfen konstruiert, welche zwar mehrere neue Züge aufweisen und so ein größeres Interesse erwecken, von denen aber bis jetzt nicht bestimmt behauptet werden kann, dass sie einen solchen Erfolg haben werden, wie Danks mit seinem rotierenden Puddelofen (1871) seinerzeit erzielt hat.

Die Konstruktion des ersten Ofens wurde von W. Kent (Struthers, Ohio), Direktor der Youngstown Iron, Sheet and Tube Co. angegeben. Er ist in der Fig. 7, Taf. XVIII abgebildet. Das den Erbauer dieses Ofens leitende Prinzip besteht darin, dem Ofen eine Form zu geben, die die Vorwärmung des Roheisens und die Beschickung des Ofens ohne Zutritt von kalter Luft ermöglichen würde. Der Schmelzraum *A* besitzt die gewöhnliche bei den Puddelöfen benützte Form; er wird auch hier von der Feuerung *G* durch eine höhere Feuerbrücke getrennt. In den meisten Fällen führt bei den gewöhnlichen Öfen der der Feuerung gegenüberliegende Fuchskanal direkt in die Esse; oft werden aber die Abgase bekanntlich zur Dampferzeugung unter die Dampfkessel geleitet. Auf der Vorderseite des Herdes befindet

sich eine Tür, durch welche die Materialien chargiert und die fertigen Luppen ausgetragen werden. Bei diesen Arbeiten strömt aber zu viel kalte Luft in den Ofen, wodurch, sowie durch die kalten Materialien das heiße Mauerwerk verhältnismäßig viel zu leiden hat. Es wird dadurch ein vorzeitiges Schadhafwerden des Ofens verursacht und die nach dem Einsatz des Materiales erfolgte Abkühlung des Herdes hat selbstverständlich unnützen Brennstoffaufwand zur Folge. Um diesen Übelständen zu begegnen, wärmt Kent das Roheisen im Fuchskanal vor, was er dadurch erzielt, dass er diesen zweiarmlig in Winkelform herstellt. Der Fuchskanal ist — wie aus der Abbildung zu ersehen ist — gemauert, seine Mauerung wird auf Eisensäulen und Traversen ausgeführt. Der Boden des Kanals ist glatt hergestellt; aus diesem Grunde und durch die entsprechende Neigung der Kanalarmlie rutscht das vorgewärmte Roheisen langsam gegen den Herd herab. Im oberen Kanalarmlie ist der Einsatztrichter *D* angebracht, durch welchen das Roheisen eingetragen wird. Dieser Kanalteil ist mit dem unteren Kanalarmlie durch einen kurzen vertikalen Kanal verbunden. Die Bewegung des chargierten Roheisens, welche in entgegengesetzter Richtung der Bewegung der abziehenden Gase geschieht, wird noch durch in den Kanalarmlie angebrachte Türen *E* und *F* dem Bedarfe entsprechend reguliert. Die Abgase des Puddelofens besitzen bekanntlich eine große Wärme, deshalb ist es begreiflich, dass die in den Ofen eingebrachten Chargen durch die beschriebene Bauart des Fuchskanals sehr heiß in den Herd gelangen müssen. Die

*) The Iron and Coal Trades Review (Jänner 1903).