

Hochdrucktechnik in der Chemie I

Am 25. und 26. Oktober 1963 veranstaltete der Schweizerische Chemiker-Verband in Zürich ein Symposium über «Hochdrucktechnik in der Chemie». Es war zugleich die 54. Veranstaltung der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen. Die an diesem Symposium gehaltenen Vorträge kommen in den Nummern 3 bis 6 dieses Jahrganges zum Abdruck.

Hochdruckphysik als Grundlagenforschung

Von E. KUSS

Institut für Erdölforschung, Hannover (Deutsche Bundesrepublik)

Die hohen Drucke spielen heute in der Physik, in der Chemie und in der Industrie eine bedeutende Rolle. Es ist deshalb von ganz besonderem Wert, daß durch die Initiative des Schweizerischen Chemiker-Verbandes und durch die freundliche Einladung zu diesem Symposium ein gegenseitiger Kontakt zwischen den drei Interessengruppen hergestellt wird.

Jede Gruppe – die der Chemiker, der Physiker und der Ingenieure – hat, dem Gebiet angepaßt, fast zwangsläufig eine eigene Denk- und Ausdrucksweise entwickelt. Hierdurch ist das gegenseitige Verständnis etwas erschwert. Andererseits ist ein Kontakt aber dringend erforderlich, da es auf dem Hochdruckgebiet kaum ein Problem gibt, bei dem nicht gleichzeitig chemische, physikalische und technische Fragen miteinander verknüpft auftreten. Die Gebiete greifen dabei in ihren Auswirkungen soweit ineinander, daß heute die Weiterentwicklung eines Gebietes ohne die Kenntnis der anderen kaum noch möglich ist.

Wie M. CALVIN, der Nobelpreisträger für Chemie 1961, kürzlich an Beispielen zeigte¹, wurden die großen Erfolge des letzten Jahrzehntes auf verschiedenen Wissenschaftsgebieten durch eine intensive Zusammenarbeit verschiedener Fachgruppen erreicht. Ähnliches finden wir auch auf dem neuerschlossenen Höchstdruckgebiet, auf dem neben Physikern, Chemikern und Maschinenbauern vor allem Metallurgen und Mineralogen arbeiten. Ihre Erfolge bedingen sich gegenseitig, wobei der Hochdruckphysik als Grundlagenforschung eine erhebliche Bedeutung zukommt. Die Kenntnis der Hochdruckeigenschaften ist bei der Entwicklung und Durchführung industrieller Anwendungen erforderlich, da sich unter der Einwirkung hoher und höchster Drücke

1. die Eigenschaften der reagierenden Medien und
2. auch die Werkstoffeigenschaften der druckbelasteten Apparateile ändern.
3. werden durch physikalische Untersuchungen bei hohen Drücken schließlich neue Erkenntnisse gewonnen, die häufig dann in unvorhergesehener Weise zu neuartigen technischen Anwendungen führen.

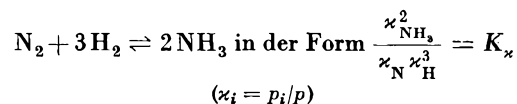
¹ M. CALVIN, *VDI-Nachr.* 38 (18. September 1963) 9.

Hierzu sei im folgenden ein kurzer, bei weitem nicht vollständiger Überblick gegeben.

Der Druckeinfluß auf reagierende Medien ist seit langem vom chemischen Gleichgewicht her bekannt, das wegen seiner großen Bedeutung hier erwähnt werden muß.

1. Das Massenwirkungsgesetz und das Eingehen der pVT -Daten und Zustandsgleichungen

Das einfache Massenwirkungsgesetz (MWG), das z. B. für die Ammoniaksynthese



dargestellt wird, ist bekanntlich auf der Grundlage des idealen Gasgesetzes abgeleitet worden. Das so formulierte Gesetz versagt auch schon bei Drücken, die heute bereits im großtechnischen Betrieb angewendet werden. Bei den Bedingungen der modernen Verfahren nach CLAUDE und CASALLE (1000 at, 475 °C) z. B. läßt es eine um 36 % zu niedrige Ammoniakausbeute erwarten.

Das Gesetz ist also für die Berechnung chemischer Hochdruckgleichgewichte nicht brauchbar, es muß mindestens verbessert werden. Bei seiner Ableitung wurde nach der idealen Gasgleichung

$$\int_0^{p_i} V dp = \int_0^{p_i} \frac{RT}{p} dp = RT \ln p_i$$

gesetzt, d. h. es wurde angenommen, daß die Größe pV entsprechend $pV = RT$ mit wachsender Temperatur ansteigt und unabhängig vom Druck sei. Experimentell findet man dagegen bei den verschiedenen Gasen eine Abhängigkeit der pV -Werte vom Druck, wie sie in Abb. 1 für Äthylen als Beispiel dargestellt ist. Die pV -Werte ändern sich beträchtlich und durchlaufen in Abhängigkeit vom Druck ein Minimum.

Der Einfluß dieser Abweichungen vom idealen Gasgesetz kann im MWG bekanntermaßen nun dadurch

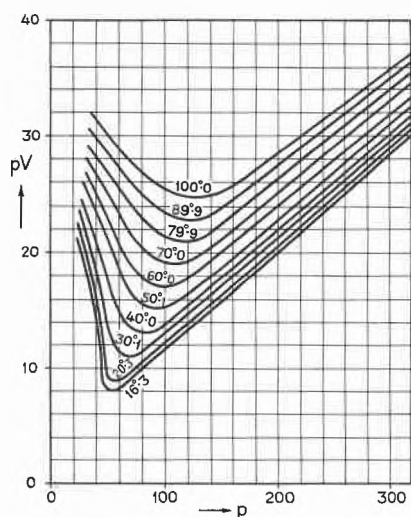


Abb. 1. Die pV -Isothermen des Äthylens
(nach Messungen von AMAGAT)

nachträglich erfaßt werden, daß man die Änderung des obigen Integrals betrachtet und sie gleich

$$\int_0^{p_i} (V_{\text{real}} - V_{\text{ideal}}) dp = RT \ln \frac{f_i}{p_i}$$

setzt. Die so definierte neue Zustandsgröße f_i heißt dann Fugazität oder Flüchtigkeit. Es ist der hypothetische Partialdruck, den man im obigen MWG einsetzen müßte, um trotz der Abweichungen vom idealen Gasgesetz die Rechnung auf der bisherigen Basis durchführen zu können. Liegen keine Abweichungen vor, d. h. ist $V_{\text{real}} = V_{\text{ideal}}$, so wird nach der letzten Beziehung $f_i = p_i$.

Der Ersatz der p_i durch die f_i ist im MWG leicht zu erreichen. Man braucht hierzu nur die κ_i mit den aus der letzten Beziehung erhaltenen Werten $\gamma_i = f_i/p_i$ zu multiplizieren. An die Stelle von

$$\kappa_i = \frac{p_i}{p} \text{ tritt dann } \kappa_i \gamma_i = \frac{p_i}{p} \frac{f_i}{p_i} = \frac{f_i}{p}.$$

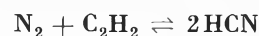
Das verbesserte Massenwirkungsgesetz erhält somit die Form:

$$\frac{\kappa_{\text{NH}_3}^2}{\kappa_{\text{N}} \kappa_{\text{H}}^3} \frac{\gamma_{\text{NH}_3}^2}{\gamma_{\text{N}} \gamma_{\text{H}}^3} = K_{\kappa}$$

Wie später gezeigt wird, führt diese Beziehung zu richtigen Angaben über chemische Hochdruckgleichgewichte.

Nach der ursprünglichen Formulierung ist ein Druckeinfluß auf das chemische Gleichgewicht nur dann vorhanden, wenn nach dem Prinzip von LE CHATELLIER die Molzahl bei der Reaktion geändert wird. Die neue Formulierung läßt dagegen erkennen, daß aufgrund der Abweichungen vom idealen Gasgesetz eine Druckabhängigkeit des Gleichgewichtes auch bei Reaktionen mit konstant bleibender Molzahl auftreten kann. So erhält

man nach EWELL² für die Bildung von Blausäure aus Stickstoff und Acetylen bei 300°C:



$$\begin{array}{ll} 1 \text{ at} & 0 \% \text{ HCN} \\ 200 \text{ at} & 6,4 \% \text{ HCN} \end{array}$$

Für die Berechnung eines Hochdruckgleichgewichtes werden also die Werte $\gamma_i = f_i/p_i$ der einzelnen Reaktionsteilnehmer für verschiedene Drücke benötigt. Ihre Ermittlung anhand der obigen Definitionsgleichung für f_i erfordert genaue pVT -Daten und Zustandsgleichungen.

pVT -Daten einer Reihe von Gasen wurden von A. MICHELS³ mit einer Genauigkeit von 1 : 50000 gemessen. Da die Van der Waalssche Zustandsgleichung schon im Bereich bis zum kritischen Punkt Abweichungen bis zu 40 % von den experimentellen Werten ergeben kann, wurden bis in die letzte Zeit hinein immer neue Zustandsgleichungen teils auf empirischer und teils auf theoretischer Grundlage entwickelt.

Von diesen seien hier nur die vier bekanntesten zusammengestellt. Es sind dies:

I. Die Zustandsgleichung von ENSKOG⁴:

$$p = \frac{RT}{M} \varrho (1 + b\varrho K) - a\varrho^2.$$

Es ist eine Gleichung vom Van-der-Waals-Typ, in der anstelle des Molvolumens V das Molekulargewicht M und die Dichte ϱ entsprechend $V = M/\varrho$ eingeführt sind. Als neuen Parameter enthält die Gleichung den Faktor K der lokalen Dichte. Durch ihn wird berücksichtigt, daß die Gasmoleküle aufgrund ihrer Zusammenstöße nicht gleichmäßig über den molekülfreien Raum verteilt sind. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines betrachteten Moleküls ist vielmehr in der Nähe eines anderen Moleküls größer als für den übrigen Raum.

II. Die Zustandsgleichung von BEATTIE-BRIDGEMAN⁵:

$$p = \frac{RT(1 - c/V T^3)}{V^2} \left[V + B_0 \left(1 - \frac{b}{V} \right) \right] - \frac{A_0}{V^2} \left(1 - \frac{a}{V} \right).$$

Diese halbempirische Gleichung enthält gegenüber der Van der Waalsschen Gleichung folgende Verbesserungen:

- a) Bei dem Zusammenstoß zweier Moleküle springt der Impuls schlagartig von einem Molekül zum anderen, d. h. um den Moleküldurchmesser δ , weiter. Die Impulsübertragung erfolgt so schneller, als nach der mittleren Molekülgeschwindigkeit $\bar{c}$ erwartet wird. Der thermische Druck

$$p_{th} = \frac{1}{3} n m \bar{c}^2 = \frac{1}{V} RT$$

erhält so ein Korrekturglied, das um so mehr ins Gewicht fällt, je kleiner die mittlere freie Weglänge im Vergleich zum Moleküldurchmesser ist. Zusatzglied: $B_0(1 - b/V)$.

² R. H. EWELL, *Ind. Eng. Chem.* 32 (1940) 147–53.

³ A. MICHELS, *Annalen* 87 (1928) 850; *Physica* 8 (1941) 347, 9 (1942) 967, 18 (1952) 67, 25 (1959) 25.

⁴ D. ENSKOG, *Svenska Vetensk. Hdl.* 63 (1922) 4; S. CHAPMAN und T. G. COWLING, *Mathematical Theory of Nonuniform Gases*, Macmillan, 1939.

⁵ J. A. BEATTIE und P. C. BRIDGEMAN, *Proc. Amer. Acad.* 63 (1928) 229–308.

- b) Eine lange Stoßdauer, wie sie bei niedrigen Temperaturen und langsamen Molekülen vorliegt, entspricht einer vorübergehenden Assoziation und damit einer Änderung der Molzahl. Faktor: $(1 - c/VT^2)$.
- c) Aufgrund einer gegenseitigen Abschirmung ist der Kohäsionsdruck bei hohen Dichten kleiner als das a/V^2 der Van der Waalschen Gleichung. Faktor: $(1 - a/V)$.

Die Beattie-Bridgeman-Gleichung gibt mit den fünf Konstanten A_0 , a , B_0 , b und c auch bei Temperaturen von 400°C die gemessenen pVT -Daten meist recht befriedigend wieder. Die pVT -Daten von Edelgasen z.B. werden in einem sehr weiten Temperaturbereich mit einer Genauigkeit von 0,2% wiedergegeben.

III. Die Zustandsgleichung von BENEDICT, WEBB und RUBIN⁶:

$$p = RT\varrho + \left(B_0 RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2} \right) \varrho^2 + (bRT - a) \varrho^3 + a\alpha \varrho^6 + \frac{c\varrho^3}{T^2} (1 + \gamma \varrho^2) e^{-\gamma \varrho^2}.$$

Sie enthält über die Beattie-Bridgeman-Gleichung hinaus noch zwei weitere Glieder, die die Abstoßungskräfte berücksichtigen. Jede Substanz wird durch acht Materialkonstanten A_0 , B_0 , C_0 , a , b , c , α und γ charakterisiert.

IV. Die Zustandsgleichung von REDLICH-KWONG (1949)⁷:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{T^{1/2} V(V+b)}.$$

Die Gleichung ist mit nur zwei Konstanten sehr einfach und gibt trotzdem die pVT -Daten in vielen Fällen erstaunlich genau wieder. Sie wird deshalb in letzter Zeit häufig verwendet.

Die Bedeutung der oben eingeführten Fugazität und der Zustandsgleichungen für die Berechnung chemischer Hochdruckgleichgewichte läßt sich nun am Beispiel der NH_3 -Synthese leicht nachweisen. In Abb. 2 sind hierzu die im Gleichgewichtsfall bei 400°C experimentell gefundenen NH_3 -Ausbeuten bis 3500 at aufgetragen. Bei 260 at findet man nur 46,2% NH_3 , bei 1000 at schon rund 80%, bei 2000 at 93% und bei 3000 at schließlich 97,2% NH_3 .

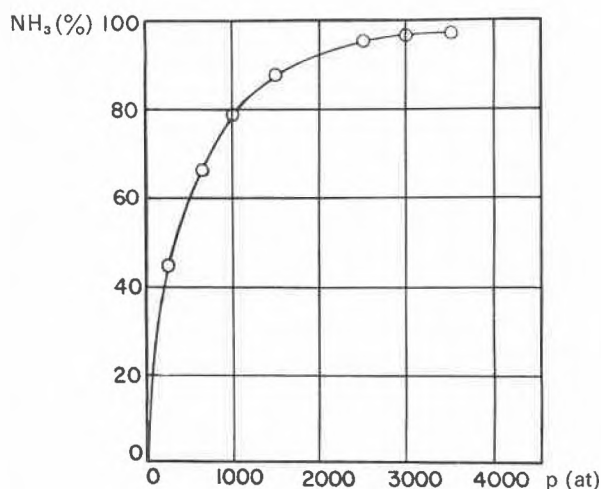


Abb. 2. NH_3 -Ausbeute bei 400°C als $f(p)$ (L. J. WINCHESTER und B. F. DODGE, *Amer. Inst. Chem. Eng. J.* 1956, 431-6)

L. J. WINCHESTER und B. F. DODGE⁸ prüfen ferner, mit welcher Genauigkeit die experimentell beobachteten NH_3 -Gehalte unter Zugrundelegung verschiedener Zustandsgleichungen berechnet werden können. Die Werte sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Berechnung des NH_3 -Gleichgewichtes bei 450°C
Abweichungen von der experimentell gefundenen Ausbeute

	1000 at	3000 at
a) Ideales Gasgesetz	— 37 %	— 40,5 %
b) Fugazität aus verallgemeinertem Diagramm, ideale Mischungsregel	— 10 %	— 14,2 %
c) REDLICH-KWONG, linear kombinierte Konstanten	— 5,6 %	— 10,0 %
d) Vereinfachte Beattie-Bridgeman-Gleichung	— 0,7 %	+ 0,5 %
e) Nichtideale Mischungsregel (J. JOFFE)	+ 0,1 ₂ %	— 4,7 %
Experimentelle Ausbeute	% NH ₃	70,5 %
		95,5 %

Experimentell erhielt man bei 1000 at 70,5%, bei 3000 at 95,5 Molprozent Ammoniak. Das ideale Gasgesetz liefert, wie erwähnt, schon bei 1000 at eine um 37% zu niedrige Ausbeute. Man erwartet statt 70,5% NH_3 nur 51,5% NH_3 .

Die weiterhin erzielten Fortschritte sind in der Tabelle klar zu erkennen. Durch Einführung der Fugazität und der obigen Zustandsgleichungen konnten die Unterschiede zwischen den theoretisch berechneten und den experimentell gefundenen Werten z.T. auf unter 1% reduziert werden.

Von besonderer Bedeutung sind dabei diejenigen Zustandsgleichungen, bei denen sich die Konstanten für ein Gasgemisch aus den Konstanten der Einzelbestandteile für verschiedene Konzentrationsverhältnisse berechnen lassen. Die Konstanten der Einzelbestandteile sind z.T. linear, z.T. quadratisch zu kombinieren.

Die Entwicklungen auf dem Gebiet sind bei weitem noch nicht abgeschlossen, und Näheres werden wir sicher noch aus dem Vortrag von Herrn Kollegen DEFFET erfahren. Hier sollte lediglich gezeigt werden, daß die Berechnung chemischer Hochdruckgleichgewichte erst durch physikalische Grundlagenforschung, durch genaue pVT -Messungen und exakte Zustandsgleichungen ermöglicht wird.

Die Bedeutung der Zustandsgleichungen ist damit allerdings noch nicht erschöpft. Sie können vielmehr auch zur Berechnung thermischer Größen⁹ (wie C_p , C_v , innere Energie, Entropie, Enthalpie, Joule-Thomson-Effekt) und zu Rückschlüssen auf die zwischenmoleku-

⁶ M. BENEDICT, G. B. WEBB und L. C. RUBIN, *J. Chem. Physics* 10 (1942) 747; *Ind. Eng. Chem.* 37 (1945) 55; *Chem. Eng. Progr.* 47 (1951) 419.

⁷ O. REDLICH und J. N. S. KWONG, *Chem. Rev.* 44 (1949) 233.

⁸ L. J. WINCHESTER und B. F. DODGE, *Amer. Inst. Chem. Eng. J.* 1956, 431-6.

⁹ A. MICHELS, W. DE GRAAFF und G. J. WOLKERS, *Physica* 25 (1959) 1097-124; L. DEFFET, *Ind. Chem. Belge* 26 (1961) 1271-88.

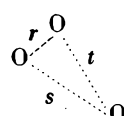
laren Kräfte herangezogen werden. Die pVT -Daten werden hierzu in der Virialform

$$pV = RT \left(1 + \frac{B_v}{V} + \frac{C_v}{V^2} + \frac{D_v}{V^3} + \dots \right)$$

dargestellt. Die hierin auftretenden Virialkoeffizienten $B_v, C_v, \dots$ lassen sich nämlich rein theoretisch berechnen, wenn das von den zwischenmolekularen Kräften herrührende Potential U als Funktion des gegenseitigen Molekülabstandes bekannt ist. Es gilt für den zweiten Virialkoeffizienten B_v

$$B_v = 2\pi N_0 \int_{r=1}^{\infty} (1 - e^{U(r)/kT}) r^2 dr$$

und für den dritten Virialkoeffizienten C_v



$$C_v = \frac{8}{3} \pi^2 N_0^2 \int \int \int (1 - e^{U(r)/kT}) (1 - e^{U(s)/kT}) (1 - e^{U(t)/kT}) r s t dr ds dt.$$

Es können nun probeweise die verschiedensten Ansätze für die zwischenmolekularen Kräfte in die Rechnung eingeführt und anhand der gemessenen pVT -Werte auf ihre Brauchbarkeit überprüft werden.

Auch dieses Gebiet ist noch stark in Entwicklung begriffen, wie aus folgendem zu ersehen ist:

- a) Die Rechnungen wurden bisher nur für kugelsymmetrische Potentialfunktionen, wie etwa dem Lennard-Jonesschen Potentialansatz durchgeführt:

$$U(r) = \frac{\lambda}{r^m} - \frac{u}{r^n}.$$

- b) In neuerer Zeit wurden weitere Potentialfunktionen z.B. von POLLARA und FUNKE¹⁰ aufgestellt und erprobt.
- c) Der sehr kompliziert zu berechnende vierte Virialkoeffizient D_v konnte erst vor kurzem durch KATSURA¹¹, allerdings nur unter Zugrundelegung eines einfachen Rechteckpotentials erstmalig berechnet werden.

Ein gutes Beispiel für die Bedeutung auch zufälliger, zunächst unerwünschter Nebenerscheinungen für großtechnische Entwicklungen erwähnte A. MICHELS in einem kürzlich gehaltenen Vortrag. Als man seinerzeit die pVT -Daten von Äthylen – ähnlich denen von anderen Gasen – in einem üblichen Piezometer bei hohen Temperaturen und Drucken messen wollte, erhielt man eines Tages abweichende Werte. Bei der Kontrolle fand man einige Teilchen einer weißen Substanz im Piezometer. Durch Zufall war bei der Füllung etwas Sauerstoff in die Apparatur gelangt, und es hatte sich Polyäthylen gebildet.

Die Beobachtung gab den ersten Anstoß zur Entwicklung des für die Kriegs- und Nachkriegszeit bedeutsamen Polyäthylenverfahrens, mit dem 1957 allein in den USA und England 275 000 t Polyäthylen im Wert von 150 bis 160 Millionen Dollar hergestellt wurden¹². Ein bedeutender Experte auf dem Gebiet, Herr Kollege HOPFF, wird auf diesem Symposium ja die Einzelheiten des Verfahrens und die Entwicklung bis zum neuesten Stand in seinem Vortrag behandeln.

2. Die Viskosität und ihre Bedeutung für die Reaktionsgeschwindigkeit

Die Viskosität einer Flüssigkeit steigt im allgemeinen exponentiell mit dem Druck an. Es gilt:

$$\eta_p = \eta_0 e^{\alpha p}.$$

Der im Exponenten stehende Viskositätsdruckkoeffizient α hängt dabei in starkem Maße von der geo-

metrischen Struktur des Moleküls ab, so daß aus dem Viskositätsdruckverhalten der Flüssigkeit Rückschlüsse auf die Molekülstruktur möglich sind.

$$\alpha = \frac{1}{\eta_p} \left(\frac{\delta \eta_p}{\delta p} \right)_t.$$

Das Verhalten läßt sich anhand der Eyringschen Löchertheorie¹³ des flüssigen Zustandes zumindest verständlich machen.

Die Theorie geht davon aus, daß beim Schmelzen das Volumen nur um etwa 10 % vergrößert wird und nach Röntgeninterferenzuntersuchungen die Moleküle nach dem Schmelzen der Substanz noch etwa an denselben Stellen liegen wie im Kristallgitter. Im flüssigen Zustand liegt also noch annähernd die Gitterstruktur vor, es fehlt nur etwa jedes zehnte Molekül, d.h. es sind Löcher oder Fehlstellen vorhanden.

Das viskose Fließen kommt nun dadurch zustande, daß Moleküle aus der Nachbarschaft in die Löcher springen und sich diese so verlagern. Bei der dichten Packung der Moleküle im flüssigen Zustand ist dieser Sprung nur möglich, wenn vorübergehend in der Umgebung des betrachteten Moleküls das Volumen aufgeweitet wird.

Da der Viskositätsdruckkoeffizient α von dieser Volumenaufweitung bestimmt wird, ist verständlich, daß der Druckkoeffizient innerhalb homologer Reihen unabhängig von der Kettenlänge ist, daß er aber stark ansteigt, wenn größere starre Gruppen in Seitenketten eingebaut werden. Bei Messungen bis 2000 at fanden wir¹⁴, daß die Viskosität einfacher Substanzen, wie *n*-Hexan oder Cyclohexan, bei 2000 at um Faktoren zwischen 3

¹² R. CANNON, *Chem. Eng.* 65 (1958) 86 (Nr. 19).

¹³ H. EYRING, *J. Chem. Physics* 4 (1936) 283–91; *Chem. Rev.* 28 (1941) 301–65; *Appl. Physics* 29 (1958) 810–6.

¹⁴ E. KUSS, *Z. angew. Physik* 7 (1955) 372–8, 10 (1958) 566–75; *Angew. Chem.* 74 (1962) 789; *Erdöl-Z.* 78 (1962) 678–88.

¹⁰ L. Z. POLLARA und P. T. FUNKE, *J. Chem. Physics* 31 (1959) 855–6.

¹¹ SH. KATSURA, *Physic. Rev.* 115 (1959) 1417–26, 118 (1960) 1667.

und 7 größer ist als bei Atmosphärendruck, daß man aber durch systematisches Variieren der Molekülstruktur durchaus Substanzen aufbauen kann, die bei 2000 at eine um fünf bis sechs Zehnerpotenzen höhere Viskosität besitzen als im Normalzustand.

Das sehr unterschiedliche Viskositätsdruckverhalten von Ölen interessiert z.B. bei Schmierungsproblemen, da in hochbelasteten Lagern und an den Zahnflanken von Zahradgetrieben lokal Drücke von einigen tausend Atmosphären auftreten. Die starke Viskositätsdruckabhängigkeit kann unter bestimmten Umständen aber auch die Reaktionsgeschwindigkeit k chemischer Reaktionen ausschlaggebend beeinflussen, wie S.D. HAMANN¹⁵ nachwies. Die Grundlage dieses Verhaltens ist folgende:

Bei der Reaktion zweier Moleküle miteinander wird ein Übergangszustand durchlaufen, in dem ein zusätzliches Volumen ΔV^* , das Aktivierungsvolumen, benötigt wird. Die Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit k ist dann durch die allgemeine Beziehung:

$$\frac{\partial \ln k}{\partial p} = - \frac{\Delta V^*}{RT}$$

gegeben.

Je nach dem Vorzeichen von $[\Delta V^*]$ sollte danach die Reaktionsgeschwindigkeit k mit wachsendem Druck zu- oder abnehmen. Eine Ausnahme der sonst gut bestätigten Regel zeigte sich bei der Polymerisation von Styrol. Obwohl der Volumenbedarf im Übergangszustand kleiner ist als im Anfangszustand, d.h. obwohl $[\Delta V^*]$ negativ ist, findet man wider Erwarten eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit wachsendem Druck. Als Ursache wurde vermutet, daß die zur Reaktion erforderliche Einorientierung der Moleküle bei hohen Drücken durch eine zu hohe Viskosität des Mediums behindert wird.

Zur Klärung der teilweise umstrittenen Auffassung sind Hochdruckversuche besonders geeignet, da

- a) die Viskosität mit dem Druck über einen sehr weiten, sonst nicht erreichbaren Bereich geändert werden kann und
- b) die Substanz beibehalten und auch die Temperatur nicht geändert zu werden braucht. Durch die Konstanz der übrigen Bedingungen werden störende Zusatzeffekte vermieden. Eine vollautomatisch arbeitende Apparatur zur Bestimmung von Reaktionsgeschwindigkeiten unter Drücken bis 1000 at wurde vor kurzem beschrieben¹⁶.

Untersucht wurden von S.D. HAMANN Reaktionen in verdünnter Lösung. Hierbei wird folgende Überlegung zugrunde gelegt: Befinden sich zwei Moleküle, die zur Reaktion miteinander kommen werden, in der verdün-

ten Lösung in einem Abstand d voneinander, so benötigen sie nach dem *Diffusionsgesetz von EINSTEIN und SMOLUCHOWSKI* zur Überwindung dieser Strecke die Zeit τ_D :

$$\tau_D = \frac{d^2}{2D} = k \frac{d^2}{2} \eta.$$

Hierin ist D der bekannte Diffusionskoeffizient, der umgekehrt proportional zur Viskosität η ist.

Für die Reaktion selbst, d.h. nach dem Zusammenkommen der Moleküle, wird andererseits nach der *Eyringschen Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit*¹⁷ noch die Zeit τ_R

$$\tau_R \approx 10^{-13} e^{E/RT}$$

benötigt, worin E etwa die Aktivierungsenergie darstellt.

Maßgebend ist nun einfach, welche der Zeiten die größere ist und damit geschwindigkeitsbestimmend wird. Ist τ_D größer als τ_R , so wird die Reaktionsgeschwindigkeit k durch die Viskosität bestimmt. Um dies zu prüfen, untersuchte HAMANN die Ionenreaktion



in verschiedenen Lösungsmitteln bei Drücken bis zu 40000 at. Da die Untersuchung in 0,1-molarer Lösung durchgeführt wird, beträgt der durchschnittliche Molekülabstand d etwa 20 AE. Die Aktivierungsenergie E liegt wie bei vielen organischen Reaktionen bei etwa 20 kcal/Mol, ein Viskositätseinfluß ist deshalb erst von einem sehr hohen kritischen Viskositätswert ab zu erwarten. Läge die Aktivierungsenergie dagegen bei 0,5 kcal/Mol, so müßte ein Einfluß schon bei mittleren Viskositäten in Erscheinung treten.

Die Meßergebnisse sind in Abb. 3 dargestellt.

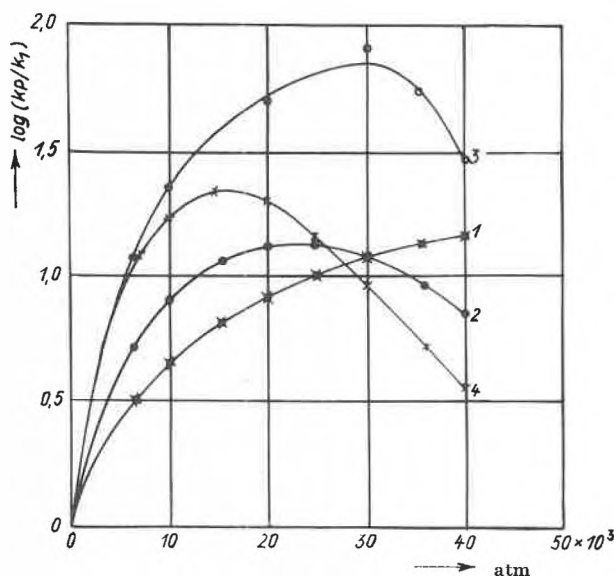


Abb. 3. Die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit mit dem Druck bei Verwendung verschiedener Lösungsmittel (S.D. HAMANN, *Trans. Faraday Soc.* 54 [1958] 507)

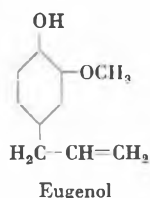
¹⁵ S.D. HAMANN, *Trans. Faraday Soc.* 54 (1958) 507–11.

¹⁶ R.J. WITHEY und E. WHALLEY, *Trans. Faraday Soc.* 59 (1963) 895–906.

¹⁷ S. GLASSTONE, K.J. LAIDLER und H. EYRING, *The Theory of Rate Processes*, McGraw-Hill, New York 1941.

Kurve 1: Lösungsmittel: Methylalkohol. Da die Druckabhängigkeit der Viskosität bei Methylalkohol nicht sehr groß ist, wird der erforderliche «kritische Viskositätswert» im gesamten Druckbereich nicht erreicht. Da das Aktivierungsvolumen $[ΔV^*]$ negativ ist, steigt erwartungsgemäß im ganzen Bereich die Reaktionsgeschwindigkeit k gleichmäßig mit wachsendem Druck an.

Kurve 2: Lösungsmittel: Isopropylalkohol. Als R in der obigen Reaktionsgleichung wird die Isopropyl-, die Phenyl-, oder die $α$ -Naphthyl-Gruppe verwendet. Isopropylalkohol weist wegen seines verzweigten Molekülbaus eine stärkere Viskositätsdruckabhängigkeit auf und erreicht damit zwischen 20000 und 30000 at den geforderten kritischen Viskositätswert. Von dort an wird die Reaktionsgeschwindigkeit von der Viskosität bestimmt. Nach Durchlaufen eines Maximums bei 25000 at nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit k wegen der weiter ansteigenden Viskosität mit wachsendem Druck wieder ab.



Kurve 3: Lösungsmittel: Isopropylalkohol. Als R wird in der obigen Reaktionsgleichung das Radikal vom Eugenol verwendet. Damit wird ein größerer Volumeneffekt erreicht. Wegen des größeren Aktivierungsvolumens $[ΔV^*]$ ist die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit im Anfangsdruckbereich sehr viel größer als bisher. k steigt mit wachsendem Druck auf das etwa Hundertfache des Anfangswertes und durchläuft etwa bei demselben Druck wie die Kurve 2 ein Maximum.

Kurve 4: Lösungsmittel = 1:1-Gemisch Isopropylalkohol/Eugenol. Die Viskositätsdruckabhängigkeit ist größer als bei Isopropylalkohol allein. Der geforderte kritische Viskositätswert wird deshalb schon bei einem niedrigeren Druck erreicht. In Bestätigung der oben dargestellten Auffassung tritt schon bei 15000 at ein Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit auf.

Im nächsten Abschnitt wollen wir nun verschiedene physikalische Eigenschaften zusammenstellen, die bei hohen Drücken

3. Aussagen über die Struktur der komprimierten Gase, der Flüssigkeiten und der Feststoffe

erbringen. Die Frage nach der Struktur der komprimierten Gase und Flüssigkeiten stellt ein sehr umfangreiches Forschungsgebiet von besonderer Bedeutung dar.

Während nämlich der ideale gasförmige Zustand und der feste Zustand schon seit langer Zeit theoretisch weitgehend erfaßt sind, so daß die meisten physikalischen Eigenschaften für die verschiedensten Substanzen in ihnen vorausberechnet werden können, ist der dazwischenliegende flüssige Zustand trotz vieler Bemühungen in den letzten fünfzig Jahren noch so gut wie ungeklärt.

Bekannt ist, daß die Flüssigkeitsstruktur einen komplizierten Mittelfall zwischen idealer Ordnung (Kristall) und perfekter Unordnung (ideales Gas) darstellt. Unklar ist jedoch bereits, weshalb der Übergang von der idealen Ordnung zur idealen Unordnung nicht kontinuierlich, sondern über einen dritten Aggregatzustand verläuft, wie der Ordnungszustand der Moleküle im flüssigen Zu-

stand experimentell bestimmt werden kann und mit welchen Parametern er zweckmäßig beschrieben werden sollte. Die mangelnde Erkenntnis ist desto schwerwiegender, als der flüssige Zustand in der Natur recht häufig auftritt und auch viele chemische Reaktionen in ihm durchgeführt werden.

Bei den bisherigen Erfassungsversuchen kann man nun drei extreme Auffassungsweisen unterscheiden. Es sind dies:

1. **Die Löchertheorie von H. EYRING¹³**, die wir bereits bei der Besprechung der Viskositätsdruckabhängigkeit erwähnt haben. Hiernach liegt im flüssigen Aggregatzustand eine etwas verwackelte Kristallstruktur mit einzelnen Löchern oder Fehlstellen im Kristallgitter vor.

2. **Die ältere cybotaktische Theorie von STEWART¹⁸**. Es werden kleine geordnete Gebiete (Kristallite) angenommen, die in einer Umgebung mit ungeordneter Molekülverteilung schwimmen. Die geordneten Gebiete (*cybotactic groups*) werden mit Fischschwärmen im Wasser verglichen. Innerhalb einer Gruppe, die 100 bis 1000 Moleküle umfaßt, haben die Moleküle alle die gleiche Vorzugsrichtung – die Vorzugsrichtungen der Schwärme untereinander sind jedoch wieder regellos verteilt. Die Grenzen der geordneten Gebiete sind nicht scharf und ändern sich ununterbrochen mit der Zeit.

3. **Eine rein statistische Darstellungsart¹⁹**, wie sie z. B. von M. BORN und H. S. GREEN vertreten wird. Es können danach keine konkreten Bilder von der Flüssigkeitsstruktur gegeben werden, sondern nur statistische Angaben über die Häufigkeitsverteilung der Moleküle im Raum gemacht werden. Die Abstandsverteilung wird bei hohen Dichten äußerst kompliziert, da Wechselwirkungen und gleichzeitige Zusammenstöße von drei, vier und mehr Molekülen maßgebend werden.

Hochdruckuntersuchungen scheinen nun die ersten Hinweise in dem noch ungeklärten Gebiet zu erbringen. Die erste Eigenschaft, die in dieser Hinsicht erwähnt sei, da sie die Vorstellungen über die Struktur der komprimierten Gase präzisiert, ist

a) das Infrarotspektrum bei hohen Drücken

Damit eine Kernschwingungsfrequenz in der IR-Absorption auftritt, muß die Bedingung

$$\frac{\partial \mu}{\partial q} \neq 0$$

erfüllt sein. Dies ist leicht verständlich. Im Molekül führen die Atomkerne eine rein mechanische Schwingung gegeneinander aus. Diese Schwingung kann durch Lichtabsorption der betreffenden Frequenz nur dann verstärkt werden, wenn während der Verlagerung q der Atomkerne gegeneinander vorübergehend ein elektrisches Dipolmoment auftritt, an das das elektrische Feld des Lichtes angreifen kann. Da einfache zweiatomige

¹⁸ G. W. STEWART, *Chem. Rev.* 6 (1929) 483–501; *Proc. Iowa Acad. Sci.* 36 (1929) 305–6; *Physic. Rev.* 35 (1930) 726–32; *Rev. Mod. Physics* 2 (1930) 116–22; *Ind. J. Physique* 7 (1933) 603–15.

¹⁹ M. BORN und H. S. GREEN, *Proc. Roy. Soc. A* 188 (1946) 10; H. S. GREEN, *The Molecular Theory of Fluids*, North Holland Publ., 1952; *Hb. Physik X* (1960) 1–133; J. FRENKEL, *Kinetic Theory of Liquids*, Clarendon Press, Oxford 1947.

Moleküle wie H_2 , O_2 , N_2 und dergleichen in jedem Moment, d.h. in allen Phasen der Schwingung, vollsymmetrisch sind, und somit in keiner Phasenlage ein momentanes Dipolmoment μ auftritt, sind die Kernschwingungsfrequenzen dieser Moleküle *IR-inaktiv*.

Andere Verhältnisse liegen dagegen bei der Lichtzerstreuung, dem *Raman-Effekt*, vor. Hier wird eine beliebige Frequenz, die nicht mit der Kernfrequenz übereinstimmt, eingestrahlt und das unter irgendeinem Winkel zur Seite abgestrahlte Streulicht beobachtet. – Von der einfallenden Lichtwelle wird in den einzelnen Molekülen ein elektrisches Dipolmoment:

$$\mu_i = a E = a E_0 \sin \omega t$$

induziert, das im Takt der Lichtfrequenz schwankt. Die schwingenden Dipole strahlen dann nach allen Richtungen die Sekundärwellen aus.

Das Streulicht enthält somit zunächst nur die willkürlich gewählte Frequenz des Erregerlichtes. Die Kernschwingungsfrequenz kann nur dann in Erscheinung treten, wenn die Polarisierbarkeit a – (das ist die Verschiebbarkeit der Elektronenhülle gegenüber dem Kernsystem des Moleküls) – bei der mechanischen Schwingung der Atomkerne gegeneinander periodisch mitgeändert wird. Es muß die Bedingung:

$$\frac{\partial a}{\partial q} \neq 0.$$

erfüllt sein, damit eine Kernschwingungsfrequenz *Raman-aktiv* ist. Die Verhältnisse sind dann ähnlich, als ob wir bei einem Radioempfänger den Lautstärkeregler periodisch hin- und herdrehen. Durch die periodische Änderung von a wird die ausgestrahlte Sekundärwelle im Takt der Kernfrequenz moduliert.

In dem oben betrachteten Beispiel der zweiatomigen Moleküle H_2 , N_2 usw. ist nun leicht zu verstehen, daß bei dem Aneinanderrücken der Kerne während der Schwingung die Elektronenhülle vorübergehend nicht mehr so fest in ihrer Ruhelage gehalten wird wie in der anderen Extremstellung der Kerne. Die Polarisierbarkeit a variiert somit im Takt der Kernschwingungsfrequenz. Die betrachtete Schwingung der zweiatomigen Moleküle ist somit *IR-inaktiv aber Raman-aktiv*.

Erwähnt sei ferner, daß sich auch der Rotationszustand des Moleküls in Form einer Feinstruktur im Gasspektrum bemerkbar macht. Rotiert der abstrahlende Dipol, so wird für den außenstehenden Beobachter die Schwingungsfrequenz um die Rotationsfrequenz je nach Drehrichtung erhöht bzw. erniedrigt. Da ein festes Dipolmoment erst bei Drehung um 360° , das Polarisationsellipsoid dagegen schon nach Drehung um 180° eine identische Stellung erreicht, gilt

$$\text{für die IR-Absorption: } \nu = \nu_S \pm \nu_R$$

$$\text{für den Raman-Effekt: } \nu = \nu_S \pm 2\nu_R.$$

Die in der Mitte liegende reine Schwingungslinie ν_S wird als *Q-Linie* (Nullzweig), die im Spektrum links und rechts davon auftretenden Linien werden als *P-* und *R-Linien* bezeichnet.

Dies ist für das Verständnis der erstmalig bei hohen Drucken aufgenommenen Gasspektren von Bedeutung. Von besonderem Interesse ist das *Infrarotspektrum von Wasserstoff*, das mit und ohne Zugabe von Fremdgasen wie He, A und HCl unter Druck von CRAWFORD, GUSH und WELSH²⁰ sowie von B. VODAR und Mitarbeitern²¹ aufgenommen wurde. Die für Sauerstoff bei 1556 cm^{-1} und für Wasserstoff bei 4155 cm^{-1} liegende Schwingungslinie ist – wie wir eben sahen – IR-verboden, trotzdem ist der Spektralbereich um 4155 cm^{-1} für Wasserstoff in Abb. 4 A/B wiedergegeben.

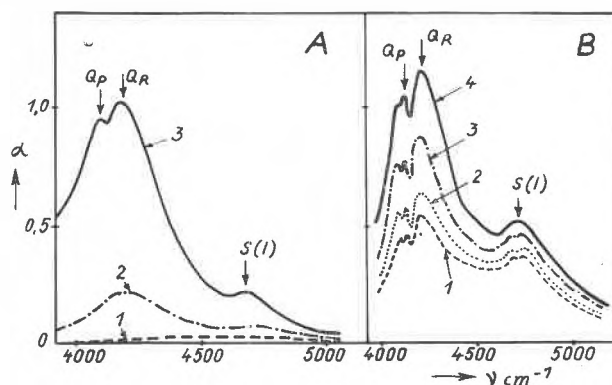


Abb. 4. Das IR-Spektrum von Wasserstoff bei hohen Drucken mit und ohne Zugabe von Fremdgasen (R. COULON, L. GALATRY, J. ROBIN und B. VODAR, *Disc. Faraday Soc.* 22 [1956] 22–9).

Die Dichten sind in Amagat-Einheiten angegeben. 1 Amagat ist die Dichte des betreffenden Gases bei 1 at und 0°C .

Abb. 4A. Kurve 1: Bei einer Dichte von 10 Amagat-Einheiten (etwa 10 at) tritt in reinem Wasserstoff die verbotene Linie 4155 cm^{-1} nicht auf. – Kurven 2 und 3: Bei Zugabe von 50 bzw. 110 Amagat HCl zu 10 Amagat H_2 tritt die verbotene Linie klar hervor.

Abb. 4B. Kurve 1: Bei 92 Amagat-Einheiten tritt auch in reinem H_2 die Absorptionsbande stark hervor. Kurve 2: Durch Zugabe von 6 Amagat N_2 wird sie noch verstärkt. Kurven 3 und 4: In noch weit stärkerem Maße wird die Linie durch Zugabe von 3 bzw. 6 Amagat-Einheiten HCl verstärkt. – Die Linienintensität wächst dabei quadratisch mit der Dichte des Wasserstoffs und linear mit der Dichte des Fremdgases an. – Bei stärkeren Zugaben spaltet die Linie in einen Q_P - und einen Q_R -Zweig auf.

An diesen Befunden ist zunächst erstaunlich, daß 1. die verbotene Linie in der IR-Absorption bei hohen Drucken auftritt und 2. bei weiterer Erhöhung der Dichte dann eine Rotationsstruktur auftritt, die nicht durch die Auswahlregeln des IR, sondern vielmehr durch

²⁰ M.F. CRAWFORD, H.P. GUSH und H.L. WELSH, *Physic. Rev.* 88 (1952) 957; H.P. GUSH, A. NANASSY und H.L. WELSH, *Can. J. Physics* 35 (1957) 712.

²¹ R. COULON, L. GALATRY, J. ROBIN und B. VODAR, *Disc. Faraday Soc.* 22 (1956) 22–9; HAI VU und B. VODAR, *C.R.* 248 (1959) 2082.

die des Raman-Effektes bestimmt wird. Es tritt nämlich nur jede zweite Rotationslinie auf.

Da es sich offenbar um induzierte Dipolmomente handelt, liegt nun folgende Erklärung nahe: Bei dem Zusammenstoß zweier Moleküle werden diese deformiert, d.h. durch Verschiebung der Elektronenhülle entsteht ein induziertes Dipolmoment. Da der Stoßvorgang sehr langsam ist im Vergleich zur Kernschwingungsfrequenz, schwankt das induzierte Dipolmoment $\mu_i = \alpha E$ im Takt der Kernschwingungsfrequenz, sobald nur die Existenzbedingung für den Raman-Effekt $da/dq \neq 0$ erfüllt ist. Die Raman-aktive, aber Infrarot-verbotene Kernschwingungsfrequenz 4155 cm^{-1} des Wasserstoffs tritt bei höheren Drucken deshalb im IR-Spektrum auf.

Aus dem Auftreten der Rotationsstruktur ist ferner zu ersehen, daß sich relativ langlebige Stoßpaare bilden, die bei nichtzentralem Stoß um den gemeinsamen Schwerpunkt rotieren. Man erhält die kleine Aufspaltung in den Q_P - und Q_R -Zweig. Sie ist charakteristisch für das relativ große Trägheitsmoment des Rotationspaares.

Das Vorhandensein der Stoßpaare wird schließlich auch durch das Auftreten der Summenfrequenz der beiden Moleküle im IR-Spektrum bestätigt. Rechnet man, wie üblich, in Wellenzahlen, so erhält man

$$\nu_{\text{H}_2} + \nu_{\text{HCl}} = 4155 + 2886 = 7041 \text{ [cm}^{-1}\text{]}.$$

Das Spektrum des nahen IR-Bereiches ist in Abb. 5 wiedergegeben.

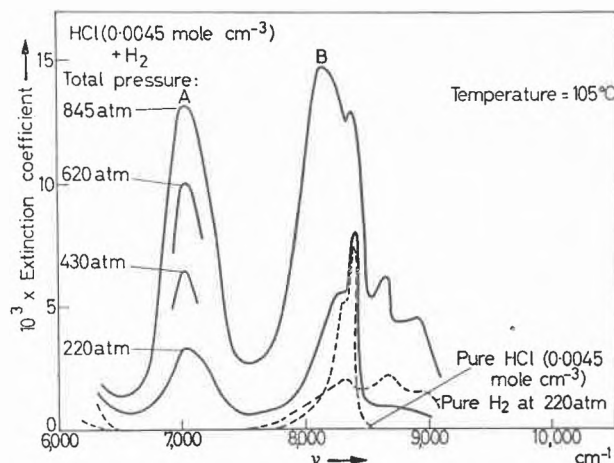


Abb. 5. Das Auftreten der Summenfrequenz in der IR-Absorption bei 7041 cm^{-1} (R. COULON, L. GALARY, J. ROBIN und B. VODAR, *Disc. Faraday Soc.* 22 [1956] 22-9).

Sowohl reines HCl als auch reiner Wasserstoff bei 220 at zeigen keine Absorption bei 7041 cm^{-1} (gestrichelte Kurven). Das Gemisch besitzt dagegen schon bei 220 at Gesamtdruck an der Stelle eine ausgeprägte Absorptionsbande, die mit weiterer Druckerhöhung stark ansteigt.

Die infrarotspektroskopische Untersuchung führte so zur Präzisierung der Vorstellungen vom komprimierten Gaszustand.

Als Beispiel für Hochdruckuntersuchungen, die zu Aussagen über die Struktur des flüssigen Aggregatzustandes führen, sei als nächste Eigenschaft

b) die kernmagnetische Resonanz

behandelt. Der von PURCELL und BLOCH (Nobelpreis 1952) gefundene Effekt beruht bekanntlich darauf, daß magnetische Dipole in einem statischen Magnetfeld ausgerichtet werden, wobei aufgrund der Richtungsquantelung aber nur bestimmte Winkel zur Feldrichtung angenommen werden können.

Den einzelnen Winkorientierungen kommt natürlich im Magnetfeld eine verschiedene potentielle Energie zu, und es kann nun durch Einstrahlung eines «Lichtquants» geeigneter Frequenz der Dipol von einer möglichen Winkellage in die nächsthöhere gehoben werden. Diese Frequenz, die natürlich von der Größe des äußeren Magnetfeldes abhängt, wird absorbiert, andere Frequenzen dagegen nicht.

Untersucht wird nun das Ausrichten einzelner Kerne im Molekül aufgrund der Wechselwirkung zwischen dem magnetischen Feld und dem magnetischen Moment des betreffenden Atomkerns. Am weitesten häufigsten wird die Ausrichtung der Wasserstoffkerne, die Protonenresonanz, aufgenommen.

Ihre große Bedeutung erhält die Kernresonanz nun eigentlich erst aufgrund zweier Störeffekte:

Der «Chemischen Verschiebung»: Da am Ort eines Protons das äußere Magnetfeld durch die umgebenden Elektronen und die Nachbarkerne beeinflusst wird, erhält man eine Fein- und Hyperfeinstruktur, aus der die Stellung des betreffenden Protons im Molekül und die Anordnung der weiteren Atomkerne in der Nachbarschaft des Protons erschlossen werden kann. Die Protonenresonanz wird deshalb vielfach zur Strukturauklärung herangezogen.

Der «Spin-Gitter-Wechselwirkung»: Bei Einstrahlung der geforderten Frequenz stellt sich ein neuer Gleichgewichtszustand über die verschiedenen Winkorientierungen ein. Er hängt einerseits von der Intensität der eingestrahlten Welle und andererseits von der Möglichkeit des angeregten Kerns, durch Energieabgabe an das umgebende «Gitter» in den alten Zustand zurückzufallen, ab. – Aufgrund der Energieabgabe an die Umgebung fällt dann nach Beendigung der Einstrahlung die Orientierung in der Relaxationszeit τ auf ein e -tel ihres Wertes ab. Die Relaxationszeit sollte desto kürzer sein, je schneller die Energie nach außen abgeführt wird, d.h. je größer die Viskosität des Mediums ist. Es wird so vermutet, daß $\eta \cdot \tau$ konstant sei.

In dieser Hinsicht untersuchten nun BENEDEK und PURCELL²² die Protonenresonanz von *n*-Hexan, Methyljodid und Wasser bis 8000 at. Wie aus Abb. 6 zu ersehen ist, nimmt die Relaxationszeit tatsächlich wie erwartet mit wachsendem Druck ab.

Um den vermuteten Zusammenhang $\eta \cdot \tau = \text{const}$ zu überprüfen, sind schließlich in Abb. 7 das Verhältnis der Relaxationszeiten und das reziproke Verhältnis der Viskositäten für *n*-Pentan bis 10000 at dargestellt. Das

²² G.B. BENEDEK und E.M. PURCELL, *J. Chem. Physics* 22 (1954) 2003-12.

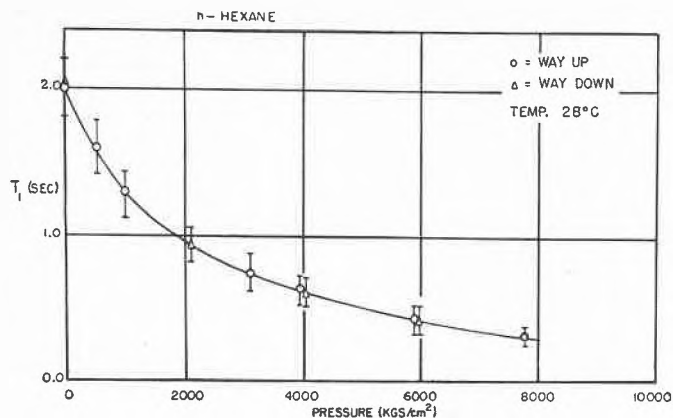


Abb. 6. Die kernmagnetische Resonanz bei hohen Drucken. Druckabhängigkeit der Relaxationszeit von n-Hexan (BENEDEK und PURCELL, *J. Chem. Physics* 22 [1954] 2003)

Produkt $\eta \cdot \tau$ ist offensichtlich nicht constant. Die Relaxationszeit ändert sich weniger als die Viskosität, woraus geschlossen wird, daß Rotationen und Drehbewegungen durch höheren Druck weniger stark herabgesetzt werden als Translationsbewegungen.

Als letzte der Eigenschaften, aus denen man bei hohen Drucken Aussagen über die Flüssigkeitsstruktur erhält, sei

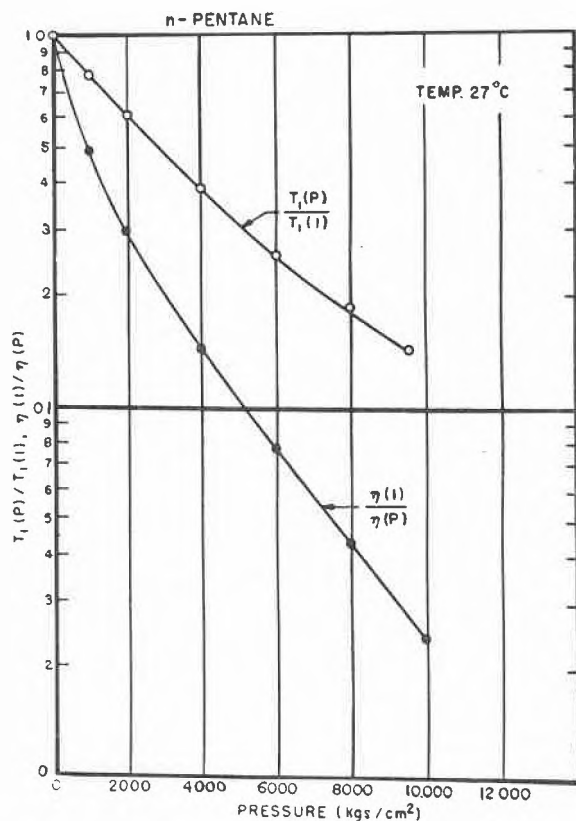


Abb. 7. Vergleich der Druckabhängigkeit von Relaxationszeit und Viskosität bei n-Pentan (BENEDEK und PURCELL, *J. Chem. Physics* 22 [1954] 2003)

c) die Ultraschall-Absorption bei hohem Druck

besprochen. Die Ultraschallgeschwindigkeit ist nach klassischem Gesetz durch $v = \sqrt{p/\rho}$ gegeben. Sie steigt erwartungsgemäß mit wachsendem Druck an, die Ultraschallabsorption dagegen nimmt erstaunlicherweise mit wachsendem Druck ab.

Der Druckeinfluß ist dabei nicht etwa klein. In Abb. 8 sind Messungen von J. F. MIFSUD und A. W. NOLLE²³ an CCl_4 wiedergegeben. Bei 20000 psi (1500 at) ist danach die Ultraschallabsorption nur noch ein Drittel so groß wie bei Atmosphärendruck. Ähnliche Ergebnisse liegen an CS_2 , C_6H_6 , H_2O und Alkoholen vor.

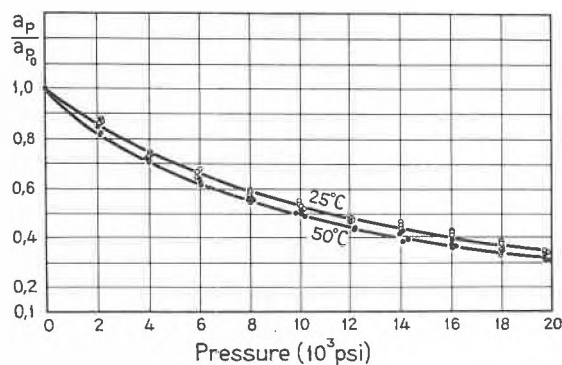


Abb. 8. Die Ultraschallabsorption an CCl_4 in Abhängigkeit vom Druck (J. F. MIFSUD und A. W. NOLLE, *J. Acoust. Soc. Amer.* 28 [1956] 469)

Die Abnahme der Ultraschallabsorption steht nach der Auffassung der genannten Autoren mit der Flüssigkeitsstruktur in folgendem Zusammenhang: Die Schallwelle besteht ja aus schnellen adiabatischen Kompressionen und Dilatationen, die sich durch das Medium hindurch fortpflanzen. Die Volumenänderungen setzen sich dabei aus zwei Anteilen zusammen:

- Im ersten Anteil werden lediglich die zwischenmolekularen Abstände geändert, was momentan erfolgt.
- Mit der Änderung der Dichte treten in der Flüssigkeitsstruktur Änderungen der geometrischen Anordnung der Moleküle ein. Diese geometrische Umorientierung erfordert eine gewisse Zeit. Diese zeitliche Verzögerung, die Relaxation, verursacht den Energieverlust und ist somit die Ursache für die Ultraschallabsorption.

Zur Erklärung der Meßergebnisse muß nun angenommen werden, daß die Strukturänderungen im unteren Druckbereich besonders groß sind und bei dichter werdender Packung der Moleküle dann abnehmen. Stellt man durch einen statischen Außendruck schon eine Vororientierung her, so sind die durch die Schallwelle be-

²³ J. F. MIFSUD und A. W. NOLLE, *J. Acoust. Soc. Amer.* 28 (1956) 469-77.

wirkten Strukturänderungen nicht mehr so groß. Die Ultraschallabsorption ist so bei hohen Drücken kleiner als bei Normaldruck. Ihre Abnahme gibt Auskunft über die druckbedingten Strukturänderungen in der Flüssigkeit.

Im einzelnen kann man noch zwei Interpretationsmöglichkeiten unterscheiden. Als Grund wird angenommen:

- a) *Eine Strukturrelaxation.* Danach existieren nebeneinander zwei verschiedene Ordnungszustände. Aus der gemessenen Relaxationszeit läßt sich dann die Besetzung der beiden Zustände bei verschiedenen Drücken errechnen.
- b) *Eine thermische Relaxation.* Es wird eine verzögerte Umwandlung von Translation- in Rotations- und Schwingungsenergie, die ja im thermischen Gleichgewicht miteinander stehen müssen, angenommen.

Aus Abb. 9 ist zu ersehen, daß unter Zugrundelegung der oben besprochenen Eyringschen Theorie die Änderung des Produktes «Relaxationszeit $\times$ Relaxationskompressibilität» mit dem Druck recht gut berechenbar ist.

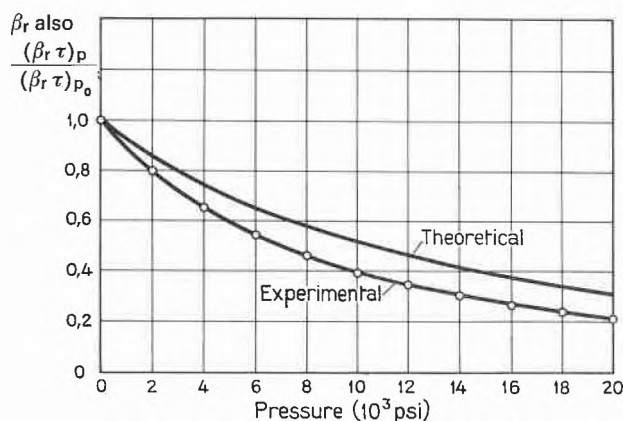
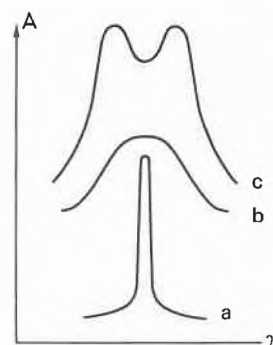


Abb. 9. Das Produkt aus Relaxationszeit und Relaxationskompressibilität bei CCl_4 (J. F. MIRSUD und A. W. NOLLE, *J. Acoust. Soc. Amer.* 28 [1956] 469)

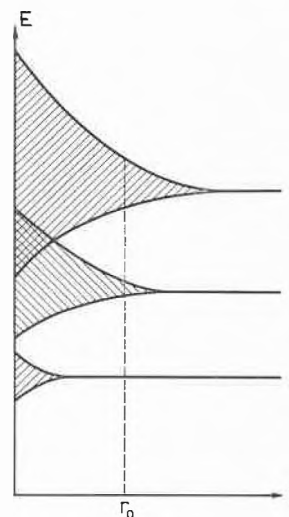
Hochdruckuntersuchungen können so dazu beitragen, die äußerst schwierige Frage nach der Struktur des flüssigen Zustandes zu klären. Es ließen sich hierzu noch weitere, sehr interessante Untersuchungen angeben²⁴, wie etwa die erst vor kurzem gelungene Bestimmung der Supraleitfähigkeit²⁵ bei hohen Drücken, die ja für Messungen bei etwa 4°K eine Kombination von Tieftemperatur- und Hochdrucktechnik erforderlich machte. Hier seien aber nur noch die neuen Erkenntnismöglichkeiten

aufgezeigt, die durch Hochdruckmessungen auf dem Gebiet der technisch sehr bedeutsamen Halbleiter eröffnet werden.

Halbleiteruntersuchungen bei hohen Drücken: Zunächst sei kurz an die physikalischen Grundlagen erinnert. Werden zwei auf die gleiche Frequenz abgestimmte Schwingungssysteme – etwa zwei Pendel oder zwei elektrische Schwingkreise – miteinander gekoppelt, so tritt mit wachsendem Kopplungsgrad eine immer stärker werdende Verbreiterung der Resonanzkurve (b) ein. Schließlich erhält man eine Art Bandfilterkurve mit zwei, symmetrisch zur ursprünglichen Frequenz liegenden, mehr oder weniger stark ausgeprägten Teilmaxima (c).



Die Verhältnisse lassen sich auf einen Atomverband übertragen. Die in einem freien Atom vorliegenden scharfen Energieniveaus der Elektronen auf den Schalen werden im Kristall zu Energiebändern verbreitert, da bei gegenseitiger Annäherung der Atome aneinander die Energieniveaus der Elektronen in Abhängigkeit vom gegenseitigen Kernabstand den unten dargestellten Verlauf erhalten. Bei den kleinen Abständen der Atome im Kristall hat man statt der scharfen Energieniveaus die schraffiert dargestellten mehr oder weniger breiten Energiebänder. Außer dem Valenzband, das wegen sei-



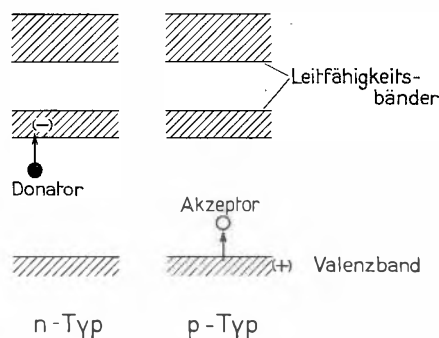
²⁴ Vgl. Zusammenstellung: E. KUSS, Physik hoher und höchster Drücke, in H. MIESSNER, *Fortschritte der Verfahrenstechnik*, Band 5, Verlag Chemie, 1962, S. 41–69.

²⁵ P. F. CHESTER und G. O. JONES, *Phil. Mag.* 44 (1953) 1281–90; M. GARFINKEL und D. E. MAPOTHER, *Physic. Rev.* 122 (1961) 459–68.

ner vollen Besetzung nicht zur Leitfähigkeit beitragen kann, existieren einige energetisch wesentlich höher liegende Leitfähigkeitsbänder, in denen sich die Elektronen, wenn sie erst einmal da hineingekommen sind, relativ frei bewegen können.

Die Energiedifferenz zwischen dem Valenzband und dem untersten Leitfähigkeitsband ist nun normalerweise so groß, daß ein Elektronenübergang nicht möglich ist. Anders werden die Verhältnisse aber, wenn eine ganz geringe Zahl von Fremdatomen in das Gitter eingebaut wird. Es gibt dann zwei Möglichkeiten:

- Bei dem Einbau von Elektronenspendern (Donatoren) treten Elektronen thermisch vom Donator in das Leitfähigkeitsband über. Diese Elektronen fungieren dann als Leitungsträger (*n*-Typ Halbleiter).
- Bei dem Einbau von Elektronenakzeptoren, z. B. Sauerstoff, treten dagegen Elektronen vom Valenzband zum Akzeptor über. Die elektrische Leitung findet dann durch die Verlagerung der so entstandenen, positiven Fehlstellen statt (*p*-Typ Halbleiter).

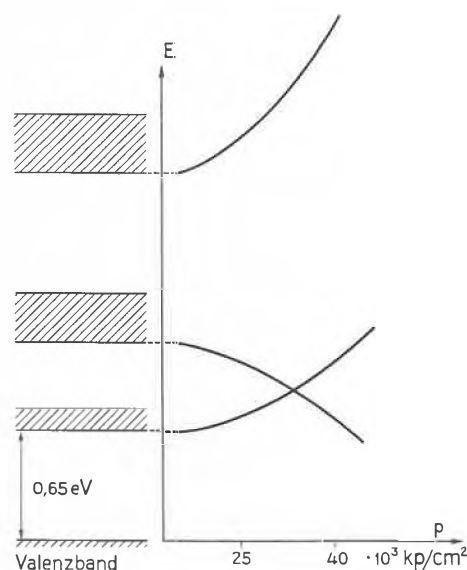


Hochdruckuntersuchungen trugen nun sehr weitgehend dazu bei, den komplizierten Leitfähigkeitsmechanismus aufzuklären. So konnte die Änderung der Driftbeweglichkeit von Löchern und Elektronen in Abhängigkeit vom Druck, d. h. unter systematischer Änderung der Atomabstände im Kristallgitter, untersucht werden²⁶. Messungen an *p*- und *n*-leitendem Ge bis 10000 at zeigten, daß die Locherdriftbeweglichkeit um einige Prozent ansteigt, während die Elektronenbeweglichkeit in dem Druckbereich nichtlinear um etwa 8% abnimmt.

Noch interessanter ist die Lageverschiebung von Valenz- und Leitfähigkeitsbändern mit wachsendem Druck. Nach dem obigen Bild ist zu erwarten, daß der Abstand zwischen Valenz- und Leitfähigkeitsband mit wachsendem Druck abnimmt. An Si wurde dies bestätigt, an Ge findet man dagegen ein Ansteigen der Energiedifferenz mit wachsendem Druck.

Die nähere Untersuchung ergab nun, daß bei Ge drei Leitfähigkeitsbänder vorhanden sind, von denen sich zwei mit wachsendem Druck zu höheren Energiewerten verlagern, während das mittlere absinkt und zwischen

25000 und 40000 at zum untersten Band wird²⁷. Auf diese Weise erklärt sich, daß die Energiedifferenz zwischen dem Valenz- und dem untersten Leitfähigkeitsband mit wachsendem Druck ein Maximum durchläuft.



Von ganz besonderem Interesse ist schließlich der Druckbereich, in dem es zu einer *Überschneidung der Bänder* kommt²⁸. Es müßten sich dann unabhängig von polymorphen Umwandlungen plötzliche starke Widerstandsänderungen bemerkbar machen.

Als Maß für die Änderung des spezifischen Widerstandes mit dem Druck ist in Abb. 10 für einen GaAs-Halbleiter die Größe ρ_p/ρ_0 als $f(p)$ dargestellt. ρ ist dabei das Reziproke der Leitfähigkeit σ , die sich bei einem Halbleiter aus der Verlagerung der Löcher und der Verlagerung der Elektronen zusammensetzt. Es ist

$$\sigma = e_0(n_1 u_1 + n_e u_e),$$

worin e_0 die Elementarladung, n_1 bzw. n_e die Dichte der Löcher bzw. der Elektronen und u_1 bzw. u_e die Beweglichkeit der Löcher bzw. der Elektronen darstellt.

Wie man aus den verschiedenen markierten Meßpunkten ersieht, ist die relative Änderung des Widerstandes unabhängig vom Wert ρ_0 bei Atmosphärendruck. In beiden Meßreihen tritt eine plötzliche Widerstandserhöhung bei etwa 28000 at auf. Nach H. E. EHRENREICH²⁹ treten bei diesem Druck die Ladungsträger in ein anderes Leitfähigkeitsband über, in welchem sie eine wesentlich kleinere Beweglichkeit besitzen.

Der Widerstand von *J* nimmt dagegen bis 40000 at um drei Zehnerpotenzen ab³⁰. Laut Extrapolation sollte bei etwa 160000 at die Überlappung von Valenz- und

²⁶ G. LANDWEHR, Z. Naturf. (A) 14 (1959) 520–31.

²⁷ W. PAUL, in BUNDY, HIBBARD jr. und STRONG, *Progress in Very High Pressure Research*, Wiley & Sons, New York 1961, S. 216–24.

²⁸ W. PAUL, J. Appl. Physics, Suppl. 32, Nr. 10 (1961) 2082–94.

²⁹ H. E. EHRENREICH, Physic. Rev. 120 (1960) 1951.

³⁰ S. D. HAMANN, Austral. J. Chem. 11 (1958) 391–8.

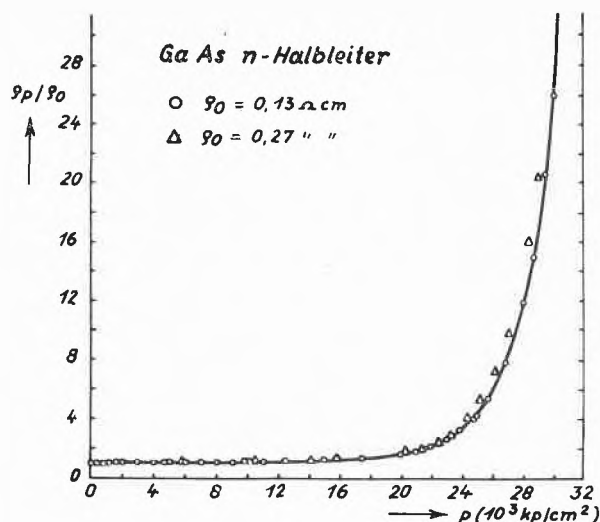


Abb. 10. Der spezifische Widerstand eines Galliumarsenid-n-Halbleiters in Abhängigkeit vom Druck (W. PAUL in *Progress in Very High Pressure Research*, Wiley & Sons, 1961, S. 216)

Leitfähigkeitsband erfolgen und somit der Übergang in den metallischen Zustand stattfinden. – Indiumantimonid geht in einer noch nicht vollständig geklärten Umwandlung bei 22 500 at vom Halbleiter in den Metallzustand über³¹. Bei Ytterbium tritt der Sonderfall auf, daß mit wachsendem Druck nacheinander die Zustände Metall–Halbleiter–Metall durchlaufen werden³². Bei Wasserstoff schließlich ist das Erreichen des metallischen Zustandes dagegen erst bei 18 Mbar d.h. bei etwa 18 Millionen Atmosphären zu erwarten³³.

Hochdruckuntersuchungen haben so wesentlich zur Aufklärung des Mechanismus in Halbleitern und Transistoren beigetragen. Die hohen Drücke spielen jedoch auch bei der Herstellung neuer Halbleiter eine große Rolle, wie aus folgendem ersichtlich ist:

- Der bei 12 000 at und 200 °C entstehende *schwarze Phosphor* ist ebenfalls ein Halbleiter. Er besitzt einen relativ kleinen Abstand zwischen dem Valenz- und dem Leitfähigkeitsband (0,33 eV) und wird bei 150 000 at zum Metall³⁴.
- Durch Zugabe von B, Be oder Al konnten 1961 erstmalig synthetische *Halbleiterdiamanten* hergestellt werden³⁵.
- Das ebenfalls in Höchstdruckprozessen hergestellte kubische *Bornitrid (Borazon)* ist vermutlich ebenfalls ein Halbleiter.

Ähnlich wie bei den Halbleitern hofft man auch den Mechanismus der technisch interessierenden Tunnel-

dioden³⁶ in Zukunft durch Hochdruckuntersuchungen weiter klären zu können.

Weitgehend untersucht sind schließlich die Druckabhängigkeiten der elektrischen Widerstände von Metallen und Metallegierungen, die zur Messung höchster Drücke verwendet werden. In den Abb. 11 und 12 sind Widerstandsänderungen dargestellt, die aufgrund polymorpher Umwandlungen an Bi bei 22 800 at und an

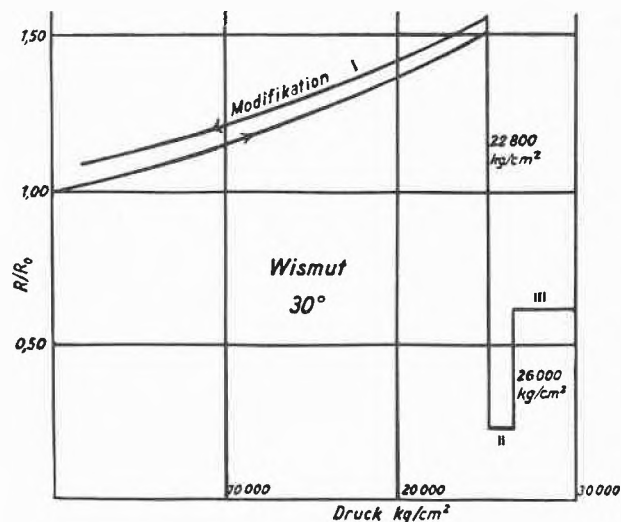


Abb. 11. Der Widerstand von Wismuth in Abhängigkeit vom Druck (nach BRIDGMAN)

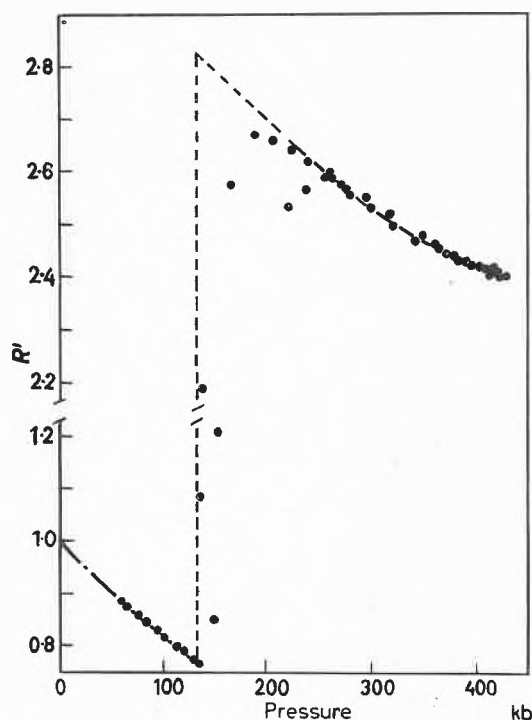


Abb. 12. Der Widerstand von Eisen in Abhängigkeit vom Druck in Kilobar (H.G. DRICKAMER und A.S. BALCHAN in R.H. WENTORF, *Modern Very High Pressure Techniques*, Butterworth, 1962, S. 45)

³¹ *Science* 140 (April 1963) 62.

³² R.A. STAGER und H.G. DRICKAMER, *Science* (Washington) 139 (1963) 1284.

³³ B.J. ALDER in BUNDY, HIBBARD jr. und STRONG, *Progress in Very High Pressure Research*, Wiley & Sons, New York 1961, S. 152–63.

³⁴ R.E. HARRIS, R.J. VAISNYS, H. STROMBERG und G. JURA, in BUNDY, HIBBARD jr. und STRONG, *Progress in Very High Pressure Research* 1961, 165–72; D. WARSCHAUER, *J. Appl. Physics* 34 (1963) 1853–60.

³⁵ C.M. HUGGINS und P. CANNON, *Nature* (London) 194 (1962) 829; R.H. WENTORF und H.P. BOVENKERK, *J. Chem. Physics* 36 (1962) 1987–91.

³⁶ S.L. MILLER, M.J. NATHAN und A.C. SMITH, *Physic. Rev. Lett.* 4 (1960) 60.

Fe^{37} bei etwa 133 000 at auftreten. Die plötzlichen und gut reproduzierbaren Widerstandsänderungen dieser Art dienen als Eichpunkte bei dem Aufbau der Druckskala.

Von den polymorphen Umwandlungen selbst, den Schmelzkurven und den Reaktionen im Festzustand, die thematisch zurzeit den Hauptteil der Höchstdruckarbeiten ausmachen, sei hier nicht weiter berichtet, da dieses wichtige Gebiet in einem besonderen Vortrag von Herrn Kollegen NEUHAUS behandelt wird. Dagegen seien zum Abschluß

4. Einige neue industrielle Verfahren

zusammengestellt. Sie mögen zeigen, daß Hochdruckuntersuchungen von zunächst rein akademischem Interesse in erstaunlich kurzer Zeit zu neuen industriellen Verfahren führen können.

a) *Erzeugung neuartiger Stähle.* Bereits vor langer Zeit fand BRIDGMAN, daß die Spannungs-Dehnungs-Kurve eines unter hohem allseitigen Druck stehenden Stahles im Bereich bis zur Proportionalitätsgrenze gegenüber dem drucklosen Zustand kaum geändert ist, daß aber die Streckzone im Spannungs-Dehnungs-Diagramm durch allseitigen Druck wesentlich verlängert wird. Man kann die Kurve über die ursprüngliche Zerreißfestigkeit hinaus weiter verfolgen und erhält so eine um eine bis zwei Zehnerpotenzen größere Dehnbarkeit und eine größere Zerreißfestigkeit als im drucklosen Zustand. Die Eigenschaft wurde in Höchstdruckapparaturen technisch verwertet.

Neuere Untersuchungen beschäftigen sich mit Stählen, die unter einem allseitigen Druck von 50 000 at von 1000 °C auf 200 °C abgeschreckt werden³⁸. Es zeigte sich, daß durch die Wirkung der hohen Drucke das Kornwachstum stark herabgesetzt wird. Man erhält somit harte Stähle, wobei aber die große Dehnbarkeit des ungehärteten Stahles erhalten bleibt. Die Herstellung harter Materialien ohne gefährliche Sprödigkeit ist ein schon seit langem angestrebtes Ziel.

Von großer Bedeutung ist schließlich auch die Herstellung neuer Legierungen. In letzter Zeit wird z.B. die Bildung von Ti- und W-Legierungen unter einem Druck von 40 000 at bei 2760 °C untersucht³⁹.

b) *Heliumgewinnung.* Die 1958 veröffentlichte Beobachtung, daß Helium unter 400 °C und 1000 at sehr viel leichter durch Borsilicatglas hindurchdiffundiert als Wasserstoff, führt in sehr kurzer Zeit zur Entwicklung

eines neuen Verfahrens der Heliumgewinnung. Ausgangsmaterial ist dabei ein heliumarmes *Erdgas* mit etwa nur 1 % Helium. Eine Versuchsanlage mit 1,5 m³ Inhalt, die Glaskapillaren von 0,05 mm Durchmesser und 0,005 mm Wandstärke enthält, lieferte bei 1000 at täglich 4 m³ reines Helium mit einem Restgehalt von weniger als 0,0009 % Wasserstoff. – Mit einer kleinen Anlage können theoretisch pro Tag 2700 m³ reines Heliums mit einem Kostenaufwand gewonnen werden, der niedriger ist als bei der heute üblichen Tieftemperaturtechnik. Dabei können bisher ungenutzte Heliumvorkommen in Erdgasen ausgebeutet werden⁴⁰.

c) *Synthetische Quarze.* Allein eine amerikanische Firma mußte früher für die Herstellung von Radargeräten, Fernsehübertragern, Trägerfrequenztelefonie, Ultraschallgeräte und andere Anwendungen 20 000 Pfund Naturquarze pro Jahr zum Rohmaterialpreis von 30 bis 55 Dollar pro Pfund einführen⁴¹.

Der Kostenaufwand für Rohmaterial lag pro Jahr also etwa bei einer Million Dollar.

Heute stellt diese Firma die benötigten Quarze synthetisch nach dem Hydrothermalverfahren in einem Autoklaven her, der in Abb. 13 im Schnitt dargestellt ist.

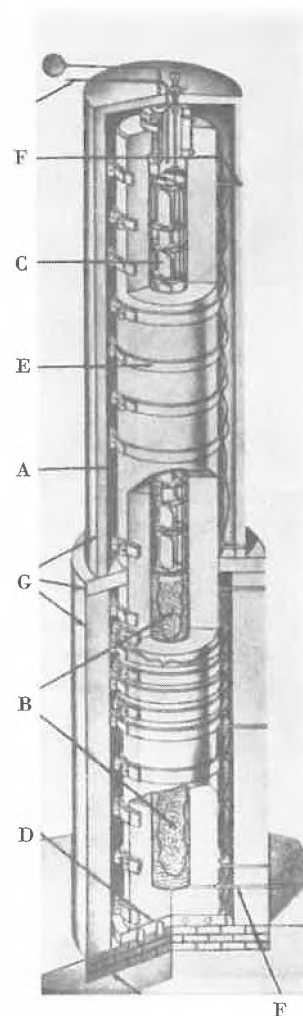


Abb. 13

Industriautoklav zur Herstellung synthetischer Quarze) Betriebsbedingungen 375 °C, 2000 at). A Autoklav, B Körbe mit Quarzstückchen, C Anlagungsplatten für Einkristalle, D Grundplatte mit Heizkörpern, E elektrische Heizung, F Thermoelemente, G Isolation (aus G. A. HALL jr., *I.S.A. J.* 1961 (März)

³⁷ H. G. DRICKAMER und A. S. BALCHAN, in R. H. WENTORF, *Modern Very High Pressure Techniques*, Butterworth 1962, S. 25–50.

³⁸ L. KAUFMANN, A. LEYENAR und J. S. HARVEY, in BUNDY, HIBBARD jr. und STRONG, *Progress in Very High Pressure Research*, 1961, S. 90–108; P. C. JOHNSON, B. A. STEIN und R. S. DAVIS, *J. Metals* 13 (1961) 682.

³⁹ R. HUMPHREY, M. VILELLA und L. W. TOMARKIN, *J. Metals* 7 (1955) 1159; L. E. TANNER und S. A. KULIN, *Acta Metallurg.* 9 (1961) 1038.

⁴⁰ *Nature* (London) 181 (1958) 1639; *Chem. Processing* 4 (1958) 14–5, Nr. 10.

⁴¹ C. W. HIGGINS, *Ind. Eng. Chem.* 54 (1962) 16–23; G. A. HALL jr., *I.S.A. J.* (März 1961); *Oil & Gas J.* 59 (1961) 60–61, Nr. 17.

In der unteren, heißeren Zone des Autoklaven werden wertlose kleine Quarzstücke gelöst. Durch Konvektion gelangt das Material dann in die obere kältere Zone, wo es auf Anlagerungsplatten in Form von Einkristallen abgelagert wird. Der Prozeß dauert 21 Tage, wobei die erforderlichen Temperaturen und die Temperaturdifferenzen zwischen dem unteren und oberen Autoklaventeil exakt eingehalten werden müssen.

Der Vorgang geht bei 375°C und 2000 at vor sich. Es sind gleichzeitig zwanzig derartige Autoklaven in Betrieb. In jedem werden vierzig Einzelkristalle von je 1,5 Pfund Eigengewicht erzeugt. Abb. 14 gibt einen Eindruck von den Montagearbeiten beim Öffnen des Kopfverschlusses an einem der zwanzig Autoklaven.

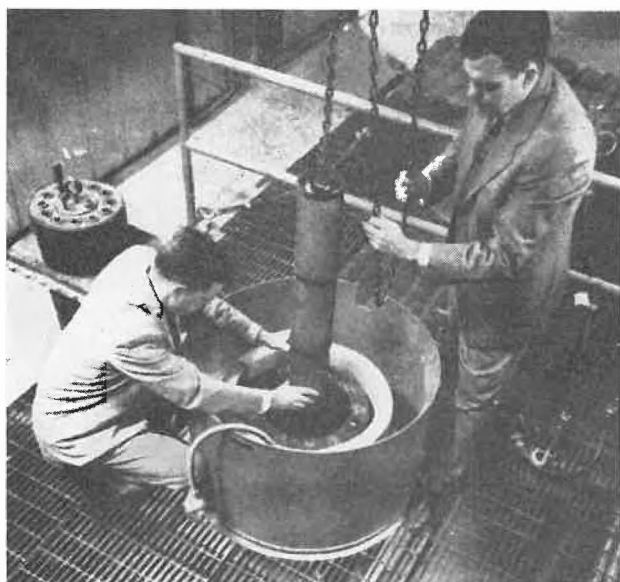


Abb. 14. Montagearbeiten am Kopf eines Autoklaven zur Herstellung synthetischer Quarze (aus C. W. HIGGINS, *Ind. Eng. Chem.* 54 [1962] 16–23)

d) *Synthetische Diamanten.* Die bedeutendsten Erfolge schließlich wurden durch die Entwicklung der Höchstdruck-Höchsttemperatur-Technik erzielt, mit der heute bei Temperaturen von 2000 bis 3000°C und Drücken von etwa 70000 at synthetische Diamanten erzeugt werden.

Von der General Electric Corp. wurden bis 1955, d. h. bis zur Erzeugung des ersten synthetischen Diamanten, 4 Millionen Dollar an Entwicklungskosten aufgewandt. Die Weiterentwicklung zum industriellen Verfahren ging dann aber sehr schnell. Im Jahr 1959 konnten bereits 3,5 Millionen Karat an synthetischen Diamanten bei einem Preis von 4,25 Dollar pro Karat hergestellt werden. Heute produzieren bereits fünf Länder Industriediamanten im technischen Maßstab⁴².

⁴² General Electric, *Man-Made Diamonds*, Research Inf. III (1955), *Chem. Eng. News* 33 (1955) 718, 37 (1959) 47, 24. H. J. RODEWALD, *Chimia* 15 (1961) 251–8; C. BALLHAUSEN, *VDI-Z.* 105 (1963) 617–23, 658–62; *Nachr. Chem. Techn.* 11 (1963) 238.

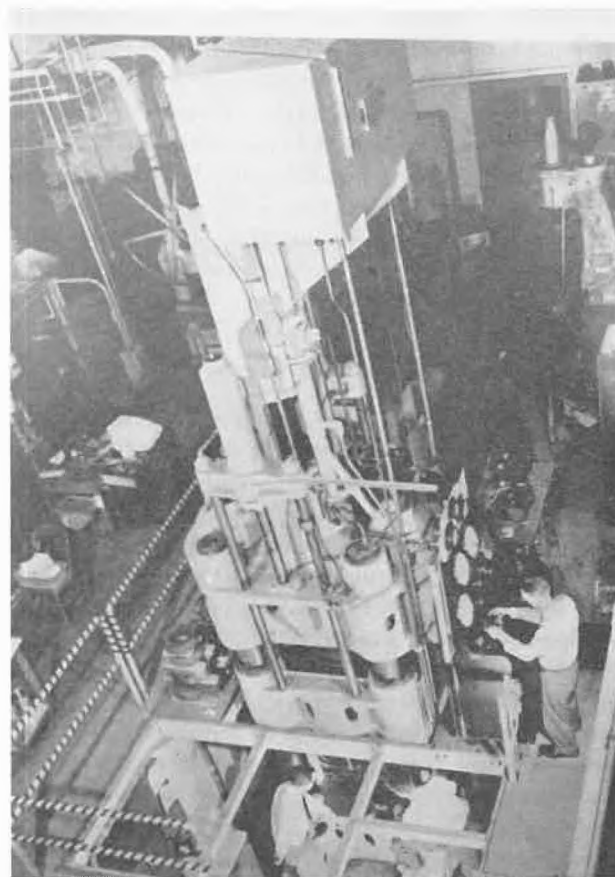


Abb. 15. Eines der ersten Höchstdruck-Höchsttemperatur-Aggregate der General Electric zur Erzeugung künstlicher Diamanten (aus: General Electric, *Man-Made Diamonds*, Research Inf. III 1955, *Chem. Eng. News* 33 [1955] 718)

Abb. 15 vermittelt einen Eindruck von der Anlage, mit der die historischen Versuche zur Herstellung synthetischer Diamanten bei der General Electric durchgeführt wurden. Abb. 16 zeigt eine Werkhalle von De Beers in Johannesburg (Südafrika), in der gleichzeitig 75 Aggregate zur Herstellung künstlicher Diamanten laufen.



Abb. 16. Werkhalle der De Beers Johannesburg mit 75 Höchstdruck-aggregaten zur Herstellung synthetischer Diamanten (aus C. BALLHAUSEN, *VDI-Z.* 105 [1963] 617)

In Europa schließlich läuft gerade in diesen Wochen eine Fabrikanlage in Shannon (Irland) an, die mit 24 Höchstdruckaggregaten 750 000 Karat im Wert von 8,5 Millionen DM pro Jahr erzeugen will.

Die Entwicklung der modernen Höchstdruck-Höchsttemperatur-Technik stellt zweifellos eine hervorragende technische Pionierleistung dar, die ohne die Basis einer physikalischen Grundlagenforschung in so kurzer Zeit nicht hätte durchgeführt werden können.

Die besonders enge Verknüpfung von Physik, Chemie und Technik auf dem Hochdruckgebiet tritt auch hier wieder klar zutage. Durch Klärung geophysikalischer Fragen, durch Auffindung neuer Modifikationen und durch die Schaffung neuer Werkstoffe wurden industrielle Anwendungen ermöglicht und neue, weite Forschungsgebiete eröffnet, auf denen es mit Sicherheit schon in naher Zukunft zu weiteren großen Erfolgen kommen wird.