

ANGEWANDTE CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

69. Jahrgang. Nr. 17 · Seite 551–578 · 7. September 1957

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

Die Synthese des Diamanten II

Von Prof. Dr. A. NEUHAUS und Dr. H. J. MEYER

Mineralogisch-Petrologisches Institut der Universität Bonn

In Fortsetzung einer früheren Behandlung des Problems der Diamantsynthese werden die neuesten Arbeiten auf diesem Gebiet besprochen, unter ihnen insbesondere die Synthesen der General Electric Comp. und der ASEA nebst ihren theoretischen und verfahrenstechnischen Grundlagen. Es wird gezeigt, daß das Gelingen der Diamantsynthesen nur durch die erstaunlichen neueren Entwicklungen auf dem Gebiet der Hochdruck-Hochtemperatur-Autoklaventechnik möglich wurde, und darauf hingewiesen, daß diese neuen Verfahrenstechniken sowohl eine ganz neue „Chemie der hohen Drucke und Temperaturen“ eröffnen, wie auch erstmals die Möglichkeit einer experimentellen petrologischen bzw. geochemischen Erforschung der tieferen (100–400 km) Magenschichten der Erde bieten.

I. Einführung

1954 wurde von einem von uns¹⁾ der Problemkreis der Diamantsynthese ausführlich und kritisch behandelt und gezeigt, daß viele der damaligen Syntheseansprüche bereits wegen der vielfältigen, oft sehr bedenklichen, arbeitsmethodischen Mängel fraglich erscheinen, daß darüber hinaus aber wohl alle aus thermodynamischen und kinetischen Gründen als unhaltbar gelten müssen. Als Basis für diese Diskussion wurden alle bis 1953 bekannten wesentlichen experimentellen und theoretischen Unterlagen über das Zustandsverhalten von Kohlenstoff erstmals zu einem Zustandsdiagramm zusammengefaßt (Bild 1). Hierbei wurde die Transformationskurve Graphit — Diamant nach ausführlicher Begründung¹⁾ durch den Zu-

standspunkt 3000 °K/30000 at bis zum Schnitt „U“ mit der monoton verlängerten Schmelzkurve geführt und damit die Zustandsfelder von Graphit und Diamant in großen Zügen umgrenzt.

Auf Grund reaktionskinetischer Betrachtungen über stabile und metastabile Phasenbildung im System Kohlenstoff wurde die Möglichkeit einer metastabilen Diamantbildung gemäß den „Ostwald-Stranski-Volmerschen Beziehungen“ für die Stufenfolge der Phasenbildung in metastabilen Systemen wenigstens für das reine Einstoffsysteem als aussichtslos nachgewiesen.

Inzwischen sind, etwa gleichzeitig, zwei glaubwürdige Diamantsynthesen und wichtige neue thermodynamische Unterlagen zur Transformationskurve Graphit-Diamant bekannt geworden^{2, 3, 4)}. Diese neueren Arbeiten haben vor allem auch zu beachtlichen Fortschritten in der verfahrenstechnischen Bewältigung der Chemie der hohen Drucke und hohen Temperaturen geführt.

II. Diamantsynthesen und Syntheseansprüche

a) Synthese der General Electric Comp. USA (publ. 1955)

In Fortführung der Bridgmanschen Versuche und Erfahrungen⁵⁾ ist es einer Arbeitsgruppe der General Electric Comp. nach mehr als vierjährigen Bemühungen gelungen, Diamanten im Laboratoriumsversuch herzustellen²⁾. Hierzu wurde die Leistungsfähigkeit der von Bridgman, dgl. von Günther und Mitarb.⁶⁾ bereits realisierten, sehr kurzzeitig (Bruchteile von sec bis einige sec) belastbaren Hochdruck-Hochtemperatur-Autoklaven (Leistung bis ~30000 at bei ~3000 °K) erheblich gesteigert und Autoklaven entwickelt, die Belastungen bis ~100000 at und ~3000 °K längere Zeit hindurch (min bis viele Stunden) aushielten. Mit ihnen wurden, von unabhängig operierenden Bearbeitern (F. P. Bundy, H. T. Hall, H. M. Strong, R. H. Wentorf), in

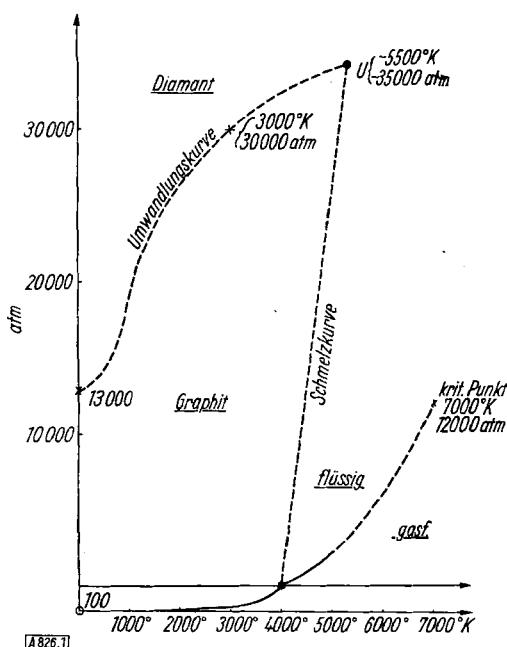


Bild 1
Zustandsdiagramm des Kohlenstoffs (Neuhaus¹⁾)

¹⁾ a. A. Neuhaus, diese Ztschr. 66, 525 [1954]; b. The Engineer's Digest 1954, 507; c. Ullmanns Encyclopädie d. Techn. Chemie, Verlag Urban & Schwarzenberg, München 1955, 3. Aufl., 6. Bd. S. 227.

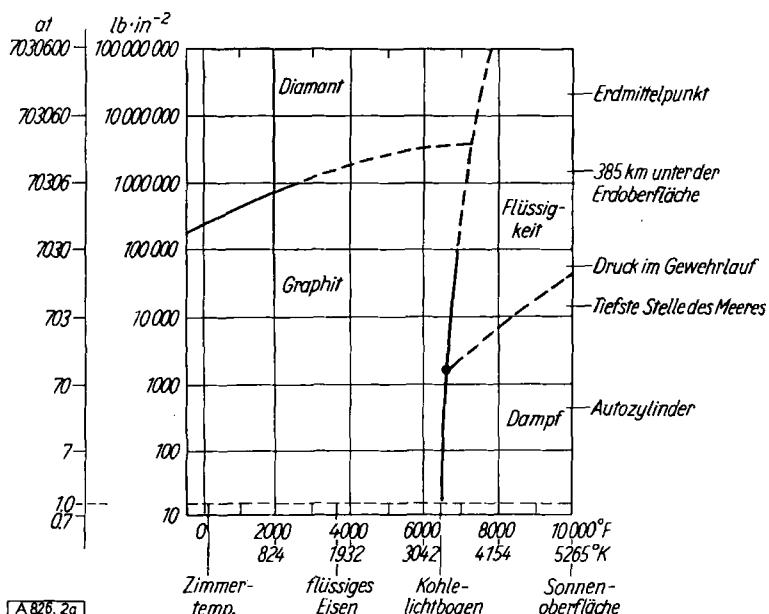
²⁾ a. General Electr. Comp., Research Information Services, March 1955; b. Nature [London] 176, 51 [1955].

³⁾ E. Lundblad, persönl. Mitteilg. v. 13. Mai 1955; R. Liljeblad, ASEA, Techn. Mittellg. 8216 v. 2. März 1955; Ark. Kemi 8, 423 [1955].

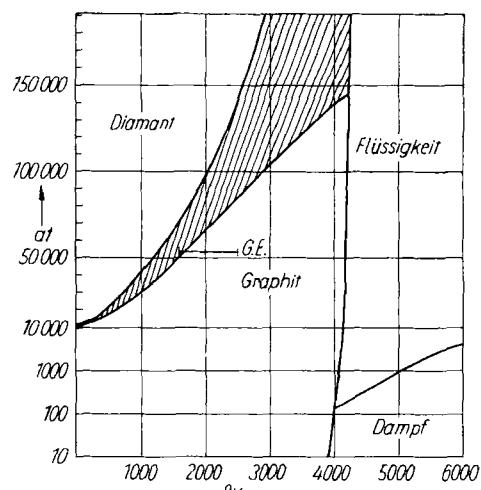
⁴⁾ R. Berman u. F. Simon, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physikal. Chem. 59, 333 [1955].

⁵⁾ P. W. Bridgman, J. chem. Physics 15, 92 [1947]; The Physics of High Pressure, London 1949.

⁶⁾ P. L. Günther, P. Geselle u. W. Reberth, Z. anorg. Chem. 250, 357 [1943].



A 826.2a



A 826.2b

Bild 2. Zustandsdiagramm des Kohlenstoffs der General Electric Comp. a) nach General Electric Comp.^{2a} b) von uns umgezeichnet nach^{2b}): Ordinatenmaßstab bis 10000 at logarithmisch, darüber linear. Schraffiert: Vermuteter Verlauf der Gleichgewichtskurve Diamant-Graphit mit Toleranzbereich. (G. E.: von uns eingefügte Zustandsangabe für die Strong'sche Synthese).

wiederholten Versuchen unter wechselnden P-T-Zeit-Bedingungen, aus nicht näher angegebenen, bei den einzelnen Bearbeitern wechselnden „carbonaceous“-Beschickungen, Diamanten erzeugt.

Strong arbeitete bei ~ 53000 at und einer Temperatur zwischen 1600 und 2500 °K (eine Zahlenangabe wird nicht bekannt gemacht). Er erhielt in 16stündiger Züchtung maximal 1,2 mm lange, klare oder trübe, farblose und farbige, meist verzerrt oktaederförmige Diamantkristallchen.

Hall erzeugte in einem Autoklaven noch höherer Belastbarkeit, „belt“ genannt, „under more extreme conditions of temperature and pressure“ Diamanten in wenigen min (Leistungsgrenzen dieser Apparatur > 100000 at und > 3000 °K. Bedingungen der Synthese: P zwischen 53000 und 100000 at; T $\gtrsim 3000$ °K). Seine Kristalle waren allerdings wesentlich kleiner als die Strong'schen und bildeten überwiegend Aggregate von maximal 500 μ großen, oktaederförmigen, teils trüben, teils klaren, teils farblosen, teils farbigen Kristallchen mit zusammen $\sim 0,1$ Karat Ausbeute je Versuch.

Die Syntheseprodukte wurden durch Röntgenmethoden, Härte, Lichtbrechung und quantitative chemische Analyse identifiziert. Letztere ergab 85–86% C bei 14–15% Asche, die teils in Form sichtbarer Einschlüsse anorganischer Anteile der Ausgangssubstanz vorlag. Letztere war also offenbar nicht, wie bei Bridgman und Günther, reiner Graphit, sondern eine Mischung, die den Bedingungen der natürlichen Diamantbildung angeglichen worden zu sein scheint (vgl. S. 557).

Ein von der General Electric vorgeschlagenes Zustandsdiagramm für das System Kohlenstoff (Bild 2) unterscheidet sich von Diagramm Bild 1 wesentlich nur durch die Verschiebung der Transformationskurve Graphit-Diamant nach höheren Temperaturen. Ganz unverständlich erscheint an diesem Diagramm, daß nach ihm der Darstellungspunkt z. B. der Strong'schen, also der eigenen Synthese, weit außerhalb des stabilen Diamantfeldes liegen würde (Diskussion s. IV)!

b) Synthese der Norton Company (publ. 1956).

Nach Kistler⁷⁾ sind, ebenfalls in Fortsetzung der Bridgmanschen Arbeiten und etwa gleichzeitig mit der General

⁷⁾ S. S. Kistler, in Proceedings of the Symposium on „High Temperature – A Tool for the Future“, Berkeley (California), Juni 1956.

Electric, auch bei der Norton Comp. Diamanten synthetisiert worden. Offenbar hat jedoch letztere Gruppe ihre Bemühungen weniger speziell auf die Synthese des Diamanten ausgerichtet und demgemäß diese Reaktion weniger gut beherrscht. (Vgl. auch Kap. V).

c) Synthese der Allgemeinen Schwedischen Elektrizitäts AG. (ASEA) (publ. 1955)

Kurz nach der General Electric Comp. und offenbar durch deren Synthesearbeitsgruppe veranlaßt, berichtete auch eine schwedische Forschergruppe, daß ihr die Synthese des Diamanten, und zwar erstmalig im Februar 1953, gelungen sei⁸⁾.

Auf der Grundlage einer nach neuen Konstruktionsprinzipien für Hochdruckpressen (B. v. Platen) gebauten 12000-t-Presse, entwickelte die ASEA in 11 jähriger Arbeit eine Hochdruck-Hochtemperatur-Apparatur, die hydraulische Drücke bis 100000 kg/cm² bei Temperaturen bis ~ 4300 °K in Volumina bis 500 cm³ (!) längere Zeit aufrecht zu erhalten gestattete. Mit dieser Apparatur gelang die Synthese wiederholt bei ~ 70000 kg/cm² und ~ 3300 °K. Hierbei wurden je Versuch etwa 30, meist oktaederförmige, durchsichtige, farblose und gefärbte Kristallchen von der Größe „kleiner Sandkörnchen“ erhalten, die sich röntgenographisch und optisch in keiner Weise von natürlichem Diamant unterschieden.

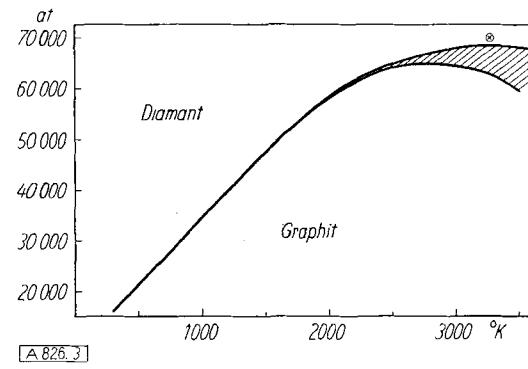


Bild 3
Umwandlungskurve der ASEA nach R. Liljeblad⁸⁾. Schraffiert: Unsicherheit der Extrapolation (⊙ von uns eingefügter Zustandspunkt der ASEA-Synthese)

Zugleich mit den Entwicklungsarbeiten für die Hochdruck-Hochtemperatur-Apparatur wurde die Transformationskurve Graphit-Diamant neu berechnet und, entgegen den bisherigen theoretischen Befunden, statt einer kontinuierlich ansteigenden, eine Kurve mit Maximum bei 65000 kg/cm^2 und 2800°K gefunden (Bild 3).

Die Unkosten dieser Arbeiten werden zu 2 Mill. DM angegeben. (Die USA importieren jährlich für ~ 120 Mill. DM Industriediamanten).

d) Syntheseanspruch des ehemaligen IG-Farben-Werks Leuna (1930 bis 1933)

Nach Mitteilung der BASF Ludwigshafen sollen nach einem Patent von H. Karabacek*) 1930 bis 1933 im Leuna-Werk, Merseburg „zweifelsfrei Diamantkristalle bis zu 3 mm Kantenlänge hergestellt“ worden sein**). Da diesem Patent neuerdings eine besondere Anerkennung zuteil geworden ist⁸⁾, so sei etwas ausführlicher darauf eingegangen.

Nach dem Patent sollen sich Diamanten, wie schon bei Moissan und Friedländer angenommen (vgl. 1a)), durch Ausscheidung von naszierendem C aus einer übersättigten Silicat- oder Metallschmelze bilden. Zusammensetzung der letzteren: 60–90% Eisenspäne, 5–25% Hochofenschlacke, 5–15% Graphit oder „amorpher“ Kohlenstoff, möglichst viel festes CO_2 und flüssiges CO. Diese Mischung wird in einem Hochdruckautoklaven kalt mit 5000 at belastet und dann auf 900 bis 1100°C erhitzt. Ist diese Temperatur erreicht, so wird der Druck bei konstanter Temperatur innerhalb 90 sec auf 15000 at gesteigert, diese P-T-Bedingungen werden 10–30 sec aufrecht erhalten und schließlich Heizung und Preßdruck zugleich abgeschaltet. Diese Manipulation wird zwecks Vergrößerung etwa gebildeter Diamantkristalle öfter wiederholt.

Welche Chancen bietet nun das vorstehende Patent vom Blickpunkt der neueren Kenntnisse vom Zustandsdiagramm des Kohlenstoffs?

Aus der bis 1100°C noch recht zuverlässigen Transformationskurve (vgl. Bild 1, 2, 3 und 6) folgt zunächst, daß eine stabile Diamantbildung nach diesem Patent selbst unter seinen maximalen Bedingungen (1100°C ; 15000 at) noch nicht zu erwarten ist. Es bliebe somit nur die Möglichkeit einer metastabilen Bildung, die im vorliegenden Fall einer sehr komplexen Mutterschmelze naturgemäß nicht so negativ zu bewerten wäre, wie für das reine Einstoffsysteem, von den Experimentatoren aber nicht angenommen wird^{8a)}. Bei Bildung aus der angegebenen, sehr komplexen Schmelze stimmt aber wiederum die Angabe des Erfinders kritisch, daß „aschefreie“ oktaedrische Kristalle bis 5 mm Kantenlänge mit „gerillten“ Oktaederkanten entstanden seien, die „auffällig das Aussehen der Kapdiamanten“ zeigen und nach Mitteilung von Bridgman⁹⁾ auch die gleichen Spurenverunreinigungen wie letztere aufweisen!

e) Syntheseanspruch der USA-Diamond Co. (1955)

Über weitere Synthesebemühungen, die offensichtlich wegen der General-Electric-Veröffentlichung vorzeitig bekannt gemacht worden sind, berichtet, ohne nähere Angaben, ganz neuerdings L. G. Davis gemäß Ansprüchen von M. Villela und L. W. Tomarkin¹⁰⁾. Sie wollten danach bereits in 2 Jahren (also 1957) Industriediamanten in wirtschaftlicheren Mengen produzieren.

*) DRP 589144 vom 22. Mai 1931.

**) Vgl. auch Fußnote 1c), S. 224; die dortige Zeitangabe „während des letzten Krieges“ ist also zu ändern in „1930–1933“.

⁸⁾ K.-Th. Wilke, Fortschr. Mineralog. 34, 114 [1956].

^{8a)} Private Mitteilung der BASF vom 17. Juli 1957.

⁹⁾ P. W. Bridgman, Scientific American 193 [5], 42–56 [1955].

¹⁰⁾ L. G. Davis, Mining Engng. J. [Südafrika] 66, 91 [1955].

III. Methoden der Höchstdruckerzeugung

Entscheidend für das Gelingen der Diamantsynthese war offensichtlich die technische Beherrschung und Aufrechterhaltung höchster Drücke bei gleichzeitig hohen Temperaturen. Wie diese ungewöhnlichen Anforderungen erfüllt wurden, ist im einzelnen noch Betriebsgeheimnis der betreffenden Firmen. Doch berichtet das Schrifttum manches allgemeine über die von P. W. Bridgman in Zusammenarbeit mit der General Electric und der Norton Comp. entwickelten Konstruktionsprinzipien für Hochdruck-Hochtemperatur-Autoklaven^{2, 5, 11)}. An diesen Entwicklungen interessieren vor allem die Methoden zur Erzeugung höchster Drücke, die Natur der benutzten Autoklavenbaustoffe und die Methoden zur Messung und Regelung höchster Drücke und Temperaturen.

Druckerzeugung: Die benötigten hohen Drücke werden in 1. Stufe im allgemeinen durch hydraulische Pressen (die General Electric benutzte z. B. eine 1000-t-Presse, die ASEA eine 12000-t-Presse) erzeugt. Mit ihnen lassen sich theoretisch zwar fast beliebig hohe Drücke herstellen; doch sind die tatsächlich erreichbaren Drücke durch die Zerreißfestigkeit der Gefäßwände und die Druckfestigkeit des Kolbenmaterials begrenzt. Überschreitet man einen gewissen Innendruck, so reißt infolge der hohen Tangentialspannung in der innersten Rohrschicht, bei ~ 10000 at, auch die dickste Autoklavenwand von innen her auf. Drücke bis ~ 20000 at lassen sich noch erreichen, wenn man den Druck im Autoklaven durch einen äußeren Gegendruck („negativen Vordruck“) teilweise kompensiert (Prinzip der Schrumpfrohre und bandgewickelten Autoklaven). Eine Druckbelastbarkeit bis 50000 at erreicht man nach P. W. Bridgman^{2, 5, 11)} dadurch, daß man den „negativen Vordruck“ dem herrschenden Innendruck variabel anpaßt. Das wird ermöglicht durch Aufpressen eines konischen Mantels genügender Stabilität auf das ebenfalls konische Druckgefäß. Hierbei müssen Aufpreßdruck und Einschubdruck des Kolbens entsprechend der Konusneigung, Elastizitätsmoduln usw. so korrielt werden, daß Druck- und Zerreißfestigkeit des Gefäßmaterials nie überschritten werden.

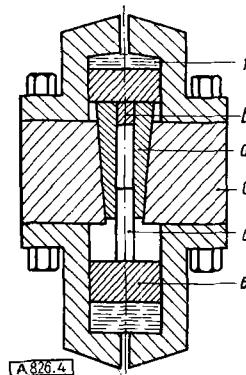


Bild 4

Höchstdruckapparatur nach Bridgman für ~ 50000 at; a konisches Gefäß, b Hochdruckkolben, c konischer Mantel, d Höchstdruckkolben, e Niederdruckkolben, f Anschluß der Hilfsresse zur Erzeugung des Zwischen- drückes (Nach Kuss^{11, *)})

Mantel und Druckgefäß müssen ferner gut poliert und geschnitten sein, um bei Druckentlastung wieder auseinander zu gleiten (vgl. Bild 4).

Um noch höhere Drücke (100000 at und mehr) zu erzeugen, nutzte Bridgman in genialer Weise die Verfestigung vieler Materialien unter allseitigem Druck aus⁵⁾. Hierzu setzte er das eigentliche Druckgefäß (Innengefäß) lose in einen zweiten größeren Autoklaven, der unter Ausnutzung des Prinzips des korrelierten negativen Vordrucks mit 25000 at belastet wurde und damit den benötigten allseitigen Druck als Vordruck, wie als Verfestigungsdruck für den inneren Autoklaven, den Höchstdruck-Autoklaven, lieferte (Bild 5). Als hydraulischer Drucküberträger diente ein Gemenge von Isopentan, das bis 30000 at flüssig bleibt, und körnigem metallischem Wismut, das sich bei 25000 at unter Kontrakt-

¹¹⁾ E. Kuss, Chemie-Ing.-Technik, 28, 141 [1956]; (zusammenfassende Behandlung der modernen Physik der höchsten Drücke).

* Für die freundlicherweise zur Verfügung gestellten Abbildungen 4 u. 5 sei Herrn Kollegen E. Kuss auch an dieser Stelle bestens gedankt.

tion in eine andere Modifikation umwandelt und dadurch gefährliche Drucküberschreitungen im äußeren Gefäß automatisch verhindert. Mit einer solchen Apparatur erreichte Bridgman im inneren Druckgefäß (Volumen = 10 mm³) bei Raumtemperatur bis ~150000 at, bei 600 °K bis ~75000 at und bei 3000 °K bis ~30000 at, letzteres allerdings nur sehr kurzzeitig (Bruchteile von sec bis einige sec).

Die weitere Entwicklung führte schließlich zur Konstruktion des „belt“ (H. T. Hall¹²), mit dem 200000 at bei 5000 °C erreicht werden sollen. Die Aufrechterhaltung solch extremer Bedingungen wird möglich durch die oben angegebene Erhöhung von Festigkeiten und Schmelzpunkten mit steigendem Druck. Einzelheiten über den Aufbau des „belt“ werden aus militärischen Gründen nicht bekannt gemacht.

Mit diesen verfahrenstechnischen Fortschritten sind Druck-Temperatur-Bereiche im Experiment realisierbar geworden, die den P-T-Bedingungen in 100–500 km Erdtiefe entsprechen und damit erstmals Wege für eine auch experimentelle Petrologie und Geochemie dieser tiefen Magmenzonen eröffnen (vgl. S. 556).

Autoklavenbaustoff: Um Drücke von 100000 at und mehr, bei zugleich hohen Temperaturen, im Reaktionsraum aufrecht erhalten zu können, waren Autoklavenbaustoffe nötig, die im allgemeinen für den Autoklavenbau benutzten Sonderstähle an Warmfestigkeit erheblich übertreffen. Als geeignet erwiesen sich schließlich bestimmte Mischcarbide von W, Ti, Ta u. a., z. B. Carboloy. Aus letzterem, dessen Festigkeit sich bei dem vorgegebenen allseitigen Druck von 25000 at zudem etwa verdreifacht, wurden insb. die Wandung des inneren Druckgefäßes und der Höchstdruckstempel angefertigt (vgl. Bild 5).

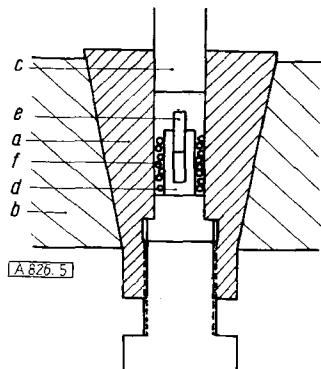


Bild 5
Hochdruckapparat nach Bridgman für ≥ 100000 at; a konisches Gefäß, b konischer Mantel, c Niederdruck-Kolben von $\frac{1}{2}$ " Durchmesser, d Hochdruck-Gefäß, e Hochdruck - Kolben von $\frac{1}{16}$ " Durchmesser, f Isopentan-Wismut-Füllung (Nach Kuss¹¹)

Meßtechnik: Von großer Wichtigkeit für das Gelingen der Synthese waren schließlich die von Bridgman entwickelten regel- und meßtechnischen Kunstgriffe zur Messung der hohen Drücke und Temperaturen. So wurde die Aufrechterhaltung eines konstanten hydraulischen Druckes von 25000 at im Außengefäß — als allseitiger Vordruck für den inneren Autoklaven — mittels der bereits beschriebenen Isopentan-Wismut-Mischung ermöglicht. Zur Temperaturbestimmung dienten die Schmelzpunkte verschiedener Metalle z. B. von Mo, dessen Fp bei Normaldruck ~2900 °K beträgt und bei dem Versuchsdruk von 30000 at auf ~3000 °K steigt. Als meßtechnisch wichtig erwies sich ferner die Druckmessung durch Bestimmung der Widerstandsänderung metallischer Leiter, z. B. Bi, Cs, Ba, Tl in Abhängigkeit vom Druck, besonders der Unstetigkeitsstellen als Folge von Druckumwandlungen. Mit diesen kurzen Angaben über die Meßmethoden der hohen Drücke und Temperaturen dürfte zugleich ein genügender Einblick in deren Verlässlichkeit gegeben sein.

¹²⁾ H. T. Hall, in Proceedings of the Symposium on „High Temperature — A Tool for the Future“, Berkeley (California), Juni 1956.

Auf der Grundlage dieser Entwicklungen hat dann die General Electric, und vermutlich auch die ASEA, die Diamantsynthese technisch realisiert. Hierbei sei besonders betont, daß die ASEA, nach ihren Angaben, Drücke bis zu 100000 at bei gleichzeitigen Temperaturen bis 4000 °C in einem Volumen von 500 cm³ (!) über längere Zeit aufrecht erhalten konnte.

IV. Die Transformationskurve Graphit—Diamant

a) Experimentelle Unterlagen

Entscheidend für das Gelingen der Synthese war naturgemäß die Kenntnis der Gleichgewichtskurve Graphit-Diamant. Auf ihre Bestimmung ist demgemäß viel Mühe verwandt worden^{1, 3, 4}). Nach den bisherigen Ergebnissen beträgt der Umwandlungsdruck (U-Druck) bei 0 °K bereits

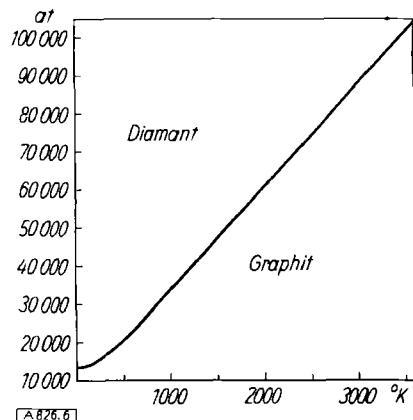


Bild 6. Umwandlungskurve von Berman und Simon⁴)

13500 at und steigt mit T sehr steil an (Bild 2 und 6). Diesem auf thermodynamischer Grundlage erhaltenen Kurvenverlauf stand aber das Ergebnis einer Experimentalreihe von P. W. Bridgman entgegen, nach der die Umwandlungsgeschwindigkeit Diamant → Graphit zwischen 15000–30000 at bei T = 3000 °K mit steigendem Druck stark abnahm und bei 30000 at Null war⁵). Der Zustandspunkt 30000 at/3000 °K müßte hiernach also auf der Transformationskurve oder ihr sehr benachbart liegen. Dies Ergebnis wurde allerdings für Versuchszeiten von nur ~1 sec erhalten. Doch darf aus der Tatsache, daß die Umwandlungsversuche bei 25000 at bzw. 20000 at und 3000 °K bei den gleichen kurzen Versuchszeiten kräftig positiv verliefen, wohl geschlossen werden, daß die Reaktionszeit für eine weitgehende Gleichgewichtseinstellung ausreichte, daß von längeren Versuchszeiten also nur noch kleine Korrekturen, und zwar kleine Erhöhungen des U-Druckes zu erwarten sind. Damit ergibt sich experimentell also ein Gleichgewichtsdruck ≥ 30000 at, dem ein theoretischer Druckwert (vgl. Bild 6) von 70–80000 at gegenübersteht. Wegen dieser Diskrepanz hat Bridgman die thermodynamischen Berechnungen und die dabei benutzten Extrapolationen erneut diskutiert⁵) und durch eine Plausibilitätsbetrachtung gezeigt, daß die theoretische Transformationskurve oberhalb ~1000 °K wahrscheinlich nicht linear weiterläuft, sondern mit steigender Temperatur mehr und mehr zur T-Achse hin umbiegt (vgl. IVb). Führt man die U-Kurve im Sinne der Bridgmanschen Überlegungen, also durch den Zustandspunkt 30000 at/3000 °K, so ergäbe sich gemäß¹⁾ die Transformationskurve von Bild 1.

Eine wesentlich andere Deutung der Bridgmanschen Befunde geben Eyring und Cagle¹³), die sie als Erhöhung der freien Aktivierungsenergie mit steigendem Druck aufzufassen.

¹³⁾ H. Eyring u. F. W. Cagle, Z. Elektrochemie, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 56, 480 (1952).

Diese Deutung berücksichtigt jedoch nicht die unseres Erachtens für die Umwandlung entscheidenden Keimbildungsvorgänge und verlangt die Annahme eines Aktivierungsvolums $V^* = 10\text{--}60 \text{ cm}^3/\text{Mol}$ (Vgl. $V_{\text{Diamant}} \approx 3,5 \text{ cm}^3/\text{Mol}$), das bei dem sperrigen Aufbau des Diamantgitters unwahrscheinlich hoch erscheint.

Seitdem sind drei einwandfreie Diamantsynthesen mit teilweiser Angabe der Bildungsbedingungen bekannt geworden (vgl. Teil II). Ihr niedrigster Bildungsdruck (53000 at bei der Strongischen Synthese) gibt uns (gemäß Bild 7) trotz der nicht genau bekannten Bildungstemperatur einen Anhalt für die obere Grenze des Verlaufs der Transformationskurve, der *Bridgman*-Punkt die untere Grenze. Damit erhalten wir einen mutmaßlichen Kurvenverlauf zwischen beiden Grenzen bei etwa 40 000 at (an Stelle 30 000 at in Bild 1) mit nur geringem oder gar negativem Anstieg (vgl. Bild 7).

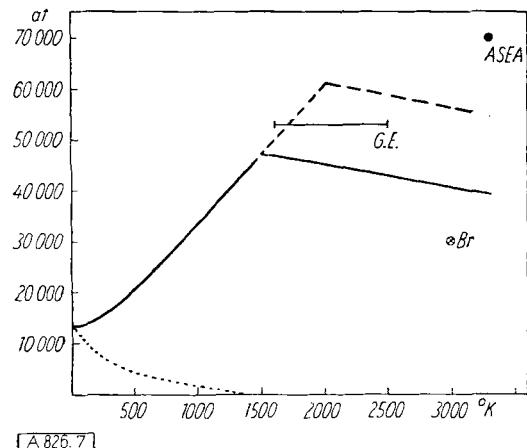


Bild 7

Hypothetischer Verlauf der Umwandlungskurve Diamant—Graphit bei Annahme einer Desorientierungsumwandlung des Diamanten mit Entropieänderung $S_d = R \ln 2$ bei $1500 \text{ }^\circ\text{K}$ (dgl. gestrichelt bei $2000 \text{ }^\circ\text{K}$; dgl. punktiert nahe $0 \text{ }^\circ\text{K}$, vgl. Berman und Simon⁴⁾). G. E.: Strongische Synthese (General Electric Comp.); ASEA: Synthese der ASEA; Br.: Bridgman-Punkt

In recht schroffem Gegensatz zu diesen relativ niedrigen U-Drucken folgen aus den theoretischen Kurven erheblich höhere Werte (vgl. Bild 3 und 6). Zur Klärung dieser Diskrepanz sei zunächst kurz auf einige neuere Berechnungen der Transformationskurve eingegangen.

b) Die Transformationskurve der ASEA — R. Liljeblad⁵⁾

Unterhalb von $1200 \text{ }^\circ\text{K}$ fußt diese Kurve — ebenso wie die schon früher besprochenen Kurven — auf den thermochimischen Daten von Prosen, Jessup und Rossini¹⁾. Die Extrapolation nach höheren Temperaturen ist jedoch, ähnlich wie bei Bridgman, nicht linear, sondern führt oberhalb von $1500 \text{ }^\circ\text{K}$ zu einem Umbiegen der Gleichgewichtskurve nach niedrigeren Drucken. Sie verläuft dann knapp unterhalb des Synthesepunktes der ASEA bei $3000 \text{ }^\circ\text{K}$ und 70000 at (vgl. Bild 3).

Die Begründung dieser Kurve ist prinzipiell die gleiche wie bei Bridgman¹⁾, jedoch quantitativ berechnet. Allgemein gilt für den Gleichgewichtsdruck (p_{GI}):

$$p_{\text{GI}} = \frac{\Delta A}{\Delta V} = \frac{-\Delta H + T \Delta S}{\Delta V} = \frac{-\Delta H_0 + T(\Delta S_0 + \int_{T_0}^T \frac{dT}{T^2} \int \Delta C_p dT)}{\Delta V}$$

$$\overline{(\Delta V)} = \frac{1}{p_{\text{GI}}} \int_0^{p_{\text{GI}}} \Delta V dp$$

Eine nähere Untersuchung unter Berücksichtigung der Ausdehnungskoeffizienten von Graphit und Diamant zeigt, daß

die Änderung $\frac{\partial p_{\text{GI}}}{\partial T}$ des Umwandlungsdruckes mit der Temperatur in erster Linie vom Nenner obiger Gleichung und damit von der Entropiedifferenz ΔS abhängt. Eine Verringerung der Steigung der Umwandlungskurve bei höheren Temperaturen ist daher nur bei erheblichen positiven Werten von ΔC_p zu erwarten. Nimmt man ferner an, daß (nach Dulong-Petit) oberhalb $1200 \text{ }^\circ\text{K}$ $\Delta C_v \approx 0$ wird, so gilt

$$\Delta C_p \approx \left(\frac{\alpha_D^2 V_D}{\beta_D} - \frac{\alpha_{\text{Gr}}^2 V_{\text{Gr}}}{\beta_{\text{Gr}}} \right) \cdot T$$

(α = Ausdehnungskoeffizient, β = Kompressibilität).

Mit den benutzten Werten

$$\alpha_D = 3,6 \cdot 10^{-5} \text{ Grad}^{-1}; \beta_D = 1,5 \cdot 10^{-7} \text{ at}^{-1};$$

$$\alpha_{\text{Gr}} = 2,7 \cdot 10^{-5} \text{ Grad}^{-1}; \beta_{\text{Gr}} = 3 \cdot 10^{-9} \text{ at}^{-1}$$

erhält man tatsächlich einen positiven Verlauf von ΔC_p und die geforderte Abbiegung der Umwandlungskurve. Entscheidend ist dabei neben der geringen Kompressibilität β_D der (anomal) hohe Wert von α_D , der jedoch nach neueren Messungen nicht haltbar ist¹⁴⁾.

c) Die Transformationskurve von Berman und Simon⁴⁾

Die Kurve dieser Autoren ist von allen bisherigen weitaus am sorgfältigsten fundiert. Sie basiert wiederum auf der von Prosen, Jessup und Rossini¹⁾ bei $298 \text{ }^\circ\text{K}$ und 1 at bestimmten Umwandlungswärme, berücksichtigt jedoch darüber hinaus einige neuere, z. T. eigene Messungen der spezifischen Wärmen und der Ausdehnungskoeffizienten⁴⁾. Entscheidend ist hierbei der von Thewlis^{14b)} durch sorgfältige röntgenographische Dichtemessungen bestimmte Wert α_D ($1200 \text{ }^\circ\text{K}$) $\approx 0,8 \cdot 10^{-5} \text{ Grad}^{-1}$. Thewlis fand auch keinerlei Anzeichen für eine anomal starke Ausdehnung bei höheren Temperaturen. Damit ist der Argumentation Liljeblads der Boden entzogen, und es ergäbe sich oberhalb $1200 \text{ }^\circ\text{K}$ eine im wesentlichen lineare Extrapolation nach der Formel:

$$p_{\text{GI}} (\text{at}) = 7000 + 27 T (\text{°K}) \pm 5\% \quad (\text{vgl. Bild 6}).$$

d) Die Transformationskurve der General Electric Comp.

Sie beruht unterhalb ca. $1200 \text{ }^\circ\text{K}$ wiederum auf den Daten von Prosen, Jessup und Rossini. Bei höheren Temperaturen unterscheidet sie sich von der obigen Simonschen Kurve (die praktisch mit der Kurve von Leypinski¹⁾ zusammenfällt) durch einen noch steileren Verlauf, der jedoch nicht näher begründet wird. Dieser Verlauf, der allerdings eine sehr erhebliche Fehlermöglichkeit zuläßt, erscheint umso unverständlich, als er offenbar höhere Mindestdrücke fordert, als bei den eigenen Synthesen verwendet wurden.

e) Diskussion

Unterhalb $1200 \text{ }^\circ\text{K}$ zeigen die drei unter IV b—d besprochenen Gleichgewichtskurven fast identischen Verlauf (vgl. Bild 2, 3 und 6), oberhalb dieser Temperatur ist die Kurve von Berman und Simon ohne Zweifel am besten begründet. Man erhält damit jedoch bei $2800 \text{ }^\circ\text{K}$ einen Gleichgewichtsdruck von 82600 at, d. h. einen etwa doppelt so hohen Wert, wie obige Diskussion fordert (vgl. IV a), und 12000 at mehr, als die ASEA-Synthese benötigte. Aus dieser, bereits unter IV a festgestellten Diskrepanz der theoretisch berechneten und der experimentellen Gleichgewichtsdrücke kann wohl nur gefolgert werden, daß bei der Berechnung der Gleichgewichtsdrücke noch ein wesentlicher Faktor unberücksichtigt geblieben ist. Da ΔH und besonders

¹⁴⁾ a. R. Berman u. A. R. Thewlis, Nature [London] 176, 834 [1955].
b. A. R. Thewlis u. J. Davey, Philos. Mag. (8) 7, 409 [1956]; vgl. B. J. Skinner, Amer. Mineralogist 42, 39 [1957].

ΔV als hinreichend bekannt gelten können, wäre ein möglicher Fehler der thermodynamischen Berechnung bei der Bestimmung von ΔS zu suchen. Und zwar müßte die Entropie des Diamanten, zumindest bei höheren Temperaturen, höher sein, als bisher angenommen wurde, wenn die Umwandlungskurve bei höheren Temperaturen weniger steil ansteigen soll.

Ein derartiger höherer Entropiewert ergäbe sich besonders, wenn man eine Desorientierungsumwandlung (λ -Umwandlung, Rotationsumwandlung im erweiterten Sinn, Umwandlung 2. Art) ohne Lösung von Hauptvalenzen bei höheren Temperaturen annehmen dürfte. Das wurde auch bereits von Simon und Mitarb.⁴⁾ erwogen. Messungen der spezifischen Wärme des Diamanten bei sehr tiefen Temperaturen ließen jedoch keinerlei Anomalie erkennen. Simon und Mitarb. glaubten darüber hinaus auch Anomalien bei höherer Temperatur ($> 1200^\circ\text{K}$) ausschließen zu können, da diese sich nach ihrer Meinung durch ihre Tieftemperaturausläufer im Verlauf der spezifischen Wärme bereits weit unterhalb 1000°K äußern müßten. Dies Argument gilt jedoch nur für Umwandlungen vom Schottkyschen Typus¹⁵⁾, bei denen Übergänge der einzelnen Molekülen zwischen zwei Energiezuständen ohne gegenseitige Kopplung vorausgesetzt werden und die Umwandlung demgemäß in einem außerordentlich breiten Temperaturintervall verläuft. Dem stehen zahlreiche bekannte Naturbeispiele für Umwandlungen 2. Art mit sehr schmalen Intervallen entgegen*), z. B. NH_4Cl , NaNO_3 und $\alpha \rightarrow \beta$ – Quarz¹⁶⁾. Postulieren wir einmal eine Desorientierungsumwandlung der letzten Art für den Diamanten, und zwar bei 1500°K , mit einer Entropieänderung

$$S_D = R \ln 2 = 1,375 \text{ cal/Grad. Mol.}$$

so ergäbe sich in der Tat eine Umwandlungskurve gemäß Bild 7, die mit den experimentellen Befunden in gutem Einklang stehen würde.

Wie vertragen sich nun unsere bisherigen Kenntnisse vom Diamanten mit einer solchen Desorientierungsumwandlung bei höheren Temperaturen? Tatsächlich sprechen sehr gewichtige Gründe dafür. Zwar scheinen die bisherigen röntgenographischen Untersuchungen die Symmetrieklasse $O_h\text{-}m3m$ zu beweisen (vgl. jedoch^{17, 18)}), doch zeigen mikromorphologische und optische Untersuchungen unverkennbar, daß Diamantkristalle fast stets und zwar meist $\parallel <111>$ lamellar aufgebaut sind, daß sie also offensichtlich mimetische Pseudomorphosen einer niedersymmetrischen Tieftemperaturform nach einer Hoch-Temperaturform von der Symmetrie $O_h\text{-}m3m$ darstellen^{19, 20)}. Nimmt man z. B. wegen des Lamellenbaus $\parallel <111>$, wegen der bekannten Einkerbungen oktaedrischer Kristalle an den Oktaederkanten und wegen der öfters festgestellten Härteunterschiede zwischen dem positiven $<111>$ und dem negativen Tetraeder $<1\bar{1}1>$ für die Tiefform die Symmetrieklasse T_d an²¹⁾, so ergäbe sich die Hochform als feinstlamellarer mimetischer Durchdringungszwilling beider Tetraeder nach $<100>$. Hierbei wurden Lamellendicken bis herab zu 1μ gemessen^{19, 20, 22)}, weit geringere müssen ver-

¹⁵⁾ Vgl. F. Simon, Ergebni. exakt. Naturwiss., 9, 222 [1930].

*) Von K. Schäfer als kooperative Desorientierungsumwandlungen theoretisch begründet¹⁶⁾.

¹⁶⁾ A. Eucken, Lehrb. d. chem. Physik, Bd. II, 2, Leipzig 1949, S. 687ff.

¹⁷⁾ G. N. Ramachandran, Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A 24, 168 [1946].

¹⁸⁾ E. A. Jumperz, Dissert. Bonn 1955.

¹⁹⁾ C. V. Raman, Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A 32, Nr. 2 [1950]; dgl. Memoirs Raman Research Inst., Vol. I, Nr. 12 [1953].

²⁰⁾ H. W. Lindley, Fortschr. Mineralog. 21, 1, 71 [1937].

²¹⁾ a. A. v. Fersmann u. V. Goldschmidt: Der Diamant, Heidelberg 1911; b. P. Groth, Chem. Kristallogr., Bd. I, Leipzig 1906; c. Dana's System of Mineralogy, 7. Ed., Bd. I, New York 1946.

²²⁾ J. F. H. Custers, Research 4, 131 [1951].

mutet werden. Ein solcher Lamellenaufbau sollte das physikalische Verhalten erheblich beeinflussen. Er müßte z. B. pyro- und piezoelektrische Aufladungen des einzelnen Individuums, dgl. Härteunterschiede zwischen $<111>$ und $<1\bar{1}1>$ unwirksam machen und sollte schließlich außer der echten Spaltbarkeit nach $<111>$ eine zusätzliche Teilbarkeit nach $<111>$ erwarten lassen, die die oft erheblichen Härte- und Spaltanomalien des Diamants besser verstehen lassen könnte als bisher.

Ein mimetischer Zwillingsaufbau aus T_d -Lamellen $\parallel <111>$ würde allerdings schwerlich die von H. W. Lindley²⁰⁾, dgl. von Raman und Mitarb.¹⁹⁾, an Kristallschnitten überzeugend nachgewiesenen Doppelbrechungseffekte verstehen lassen. Will man sie nicht – wenig überzeugend – als bloße Spannungsdoppelbrechung deuten, so wäre, ohne zunächst auf die Konsequenzen für die Eigensymmetrie und Raumordnung der C-Atome einzugehen, weiterhin ein Viellingsaufbau aus Submikro-Lamellen bzw. -Bezirken nicht kubischer Symmetrie (z. B. C_{3v}) zu diskutieren. Da die gesuchte Desorientierungsumwandlung und damit die benötigte Entropieerhöhung jedoch auch ohne die Annahme einer nicht kubischen Tiefform hinreichend wahrscheinlich gemacht sein dürfte, so soll diese Frage hier nicht näher untersucht werden.

V. Weitere Höchstdrucksynthesen

Die vorstehend dargelegten theoretischen Neuerkenntnisse und verfahrenstechnischen Entwicklungen gehen in ihrer Bedeutung über die Diamantsynthese weit hinaus. Sie eröffnen zugleich eine neue „Hochdruck-Hochtemperatur-Chemie“ mit heute noch kaum abschätzbarem Möglichkeiten, vor allem für die chemische Technik und die Materialkunde. Sie erlauben zum anderen einen grundsätzlichen Einblick in die wirklichen Gleichgewichtszustände und Reaktionsabläufe der tieferen Erd- bzw. Magmazonen (100–400 km) und bieten damit erstmals Möglichkeiten für eine experimentelle Petrologie und Geochemie dieser tieferen Erdschichten.

Als spezielle Ergebnisse dieser Arbeiten sind außer der Diamantsynthese bereits zahlreiche neue Hochdrucksynthesen zu nennen, unter ihnen Kristallarten, deren Existenzmöglichkeit bisher unbekannt war.

α) Mit der gleichen Versuchstechnik, wie bei der Diamantsynthese, gelang R. H. Wentorf – General Electric²³⁾ – bei $\geq 62000 \text{ at}$ und $\geq 1350^\circ\text{C}$ die Umwandlung des bekannten hexagonalen Bornitrids BN (mit Graphitgitter) in die als „Borazon“ bezeichnete kubische Form (mit Zinkblendegitter). Eigenschaften: kleine, teils transparent-farblose, teils wechselnd farbige Kristallchen (gelb, rot, braun, schwarz); Gitterkonstante $a = 3,615 \text{ \AA}$; spez. Gew. = 3,45. Die Härte des Borazons wird als „approximately equal“ Diamant bezeichnet (Angaben, daß diese Kristallart weit härter sei als Diamant, sind also nicht zutreffend), doch ist seine Temperaturbeständigkeit weit höher (Diamant verbrennt an Luft bei $\gtrsim 900^\circ\text{C}$, Borazon erst bei $\gtrsim 2000^\circ\text{C}$).

β) L. Coes jr.^{7, 12, 24)} stellte mit einem in den Laboratorien der Norton Comp., Worcester, auf der Grundlage der Bridgmanschen Arbeiten (vgl. Teil III) entwickelten, recht universellen Hochdruck-Hochtemperatur-Autoklaven (Beschreibung s.²⁵⁾, S. 144, Abb. 5; Grenzleistungen: 45000 at und 900°C über längere Zeiten) aus $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$

²³⁾ Gen. Electr. Research Inform., Schenectady, N. Y., und persönliche Mitteilg. des Autors, für die auch an dieser Stelle herzlich gedankt sei; R. H. Wentorf, Geochim. News No. 5 [1957]; Ballot-county committee, total ballots cast – 843; vgl. diese Ztschr. 69, 493 [1957].

²⁴⁾ Science [Washington] 118, 131 [1953].

²⁵⁾ H. Ahrens, K. Rankama u. S. K. Runcorn: Physics and Chemistry of the Earth, N. Y. 1956.

in 15stündiger Reaktion bei 35000 at und 750 °C eine neue kristalline SiO_2 -Modifikation hoher Dichte her, die nach dem Autor als „Coesit“ bezeichnet wurde. Eigenschaften: glimmerartiger Wachstumshabitus, Symmetrie vermutlich triklin; optisch-positiv, zweiachsig; $n_\alpha = 1,599$, $n_\gamma = 1,604$; $d = 3,01$ (d - Quarz = 2,65).

γ) Mit dem *Coes-Norton*-Autoklaven gelangen weiterhin die folgenden, insbes. petrologisch und chemisch wichtigen Hochdrucksynthesen⁽²⁵⁾, S. 146): Jadeit $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ (20000 at/900 °C), Pyrop- und Almandin-Granat ($\text{Mg, Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$) (30000 at/900 °C), Cyanit Al_2SiO_5 (20 bis 40000 at/600–900 °C), ferner Sillimanit, Andalusit, weitere Glieder der Granatgruppe, Topas, Epidot-Zoisit u. a. Für die Diamantbildung sind die ersten drei Syntheseprodukte sowie Wentorfs (Gen. Electric) Synthese des Pyrops bei 25000 at und 1200 °C⁽²⁶⁾, von besonderem Interesse, da sie

mit Diamant in enger natürlicher Paragenese auftreten (vgl.¹⁾ S. 530). Ihre Zustandsbedingungen zeigen damit, daß der Naturdiamant offensichtlich bei diesen relativ niedrigen Temperaturen und den zugehörigen ebenfalls mäßigen Drucken entstanden sein könnte.

δ) Schließlich sei noch auf die wichtigeren Arbeiten über die Sinterung von SiC , Al_2O_3 u. a. bei hohen Drucken hingewiesen⁽²⁷⁾, die zur Herstellung von Sintermaterialien hoher Dichte und weit höherer Verschleißfestigkeit, Warmfestigkeit usw. (z. B. für den Autoklavenbau) führen, als bisher möglich war.

Eingegangen am 10. Mai 1957 [A 826]

²⁵⁾ R. H. Wentorf, Nachr. Chemie Technik, 3, 111 [1955].

²⁷⁾ R. A. Altigro, L. B. Coffin u. I. R. Zinklepaugh, J. Amer. ceram. Soc. 39, 386 [1956], sowie Patent der Norton Comp. D 14520/40b (E. C. Löwe). (Für diese Hinweise bin ich Herrn Kollegen E. Kuss sehr zu Dank verpflichtet).

Analytisch-technische Untersuchungen

Zur IR-Analyse eines Mischpolymerisates

Von Prof. Dr. K. UEBERREITER und Dr. W. KRULL

Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft Berlin-Dahlem

Es wird eine quantitative IR-Analyse von Mischpolymerisaten aus Styrol und Acenaphthylen unter Verwendung der charakteristischen Absorptionsbanden $\lambda_S = 6,87 \mu$ und $\lambda_A = 12,22 \mu$ beschrieben. Die Styrol-Bande λ_S ist von der gegenseitigen Anordnung der Glieder in der Kette unabhängig, die Acenaphthylen-Bande λ_A dagegen nicht. Die Intensitätsabnahme und die gleichzeitig auftretende Bandenverschiebung der Acenaphthylen-Bande ist vom Styrol-Gehalt des Mischpolymeren abhängig. Die Ergebnisse gestatten Schlüsse über den Aufbau der Kette.

I. Einleitung

Zum Studium der Kinetik der Mischpolymerisation ist eine Kenntnis der analytischen Zusammensetzung der Polymeren erforderlich. Da die üblichen analytischen Methoden meist sehr zeitraubend sind, empfiehlt sich die IR-Spektroskopie. Es wird die IR-Analyse von Styrol-Acenaphthylen-Mischpolymeren beschrieben, über deren Herstellung und Polymerisationskinetik an anderer Stelle¹⁾ berichtet wird.

Gemessen wurde mit dem halbautomatischen IR-Spektrographen der Firma Leitz. Zur quantitativen Analyse erwies sich eine Spreizung der Wellenlängenskala als zweckmäßig (1 μ entspricht 10 cm auf dem Registrierpapier).

II. Methode

1. Allgemeines

Eine quantitative Bestimmung der Zusammensetzung von Mischpolymerisaten ist leicht möglich, wenn sich die Schwingungen der beiden Komponenten im Polymeren nicht gegenseitig beeinflussen. Die Analysenbanden des Mischpolymerisates müßten dann denen eines Gemisches der beiden Reinpolymeren gleichen (vgl. a. Brügel²⁾).

Das IR-Spektrum des reinen Polystyrols zeigt Bild 1A, das des Polyacenaphthylen Bild 1B. Zur Analyse sucht man Banden heraus, welche jeweils nur bei einer Substanz auftreten. Dafür empfehlen sich beim Polystyrol $\lambda_S = 6,87 \mu$, beim Polyacenaphthylen $\lambda_A = 12,22 \mu$. Die Intensitätsänderung dieser Banden in einem Mischpolymerisat gibt vergleichsweise Bild 1C wieder, welches das Spektrum eines Mischpolymerisates mit 47,5 Mol% Styrol zeigt.

Für die Präparierung der Proben zur Aufnahme des IR-Spektrums gibt es mehrere Möglichkeiten:

a) Man untersucht eine Lösung der Stoffe. Für quantitative Untersuchungen, speziell im vorliegenden Fall, ist diese Methode unbrauchbar, da einerseits die Schichtdicke nicht genau reproduzierbar ist und andererseits die Lösungsmittelbanden unerwünscht sind.

b) Der Stoff wird mit KBr zu Tabletten gepreßt; diese Methode wurde angewandt, sie wird deshalb noch ausführlicher besprochen.

c) Man stellt dünne Filme aus den Polymerisaten her, da solche zur IR-Spektroskopie besonders gut geeignet sind.

2. Filmmethode

Die Filme wurden durch Aufgießen einer benzolischen Lösung des Polymeren auf eine Quecksilber-Oberfläche hergestellt. Man kann Filme von 0,02 bis 0,05 mm Dicke herstellen, ist der Acenaphthylen-Gehalt jedoch sehr groß, so werden die Filme spröde; aus reinem Polyacenaphthylen lassen sich keine haltbaren Filme mehr herstellen. Ein weiterer Nachteil der Methode ist die ungleichmäßige Schichtdicke, denn eine Schwankung von nur 0,01 mm kann das Ergebnis bereits um 50% verfälschen.

Die Konzentration wird aus der Absorption nach dem *Lambert-Beerschen* Gesetz berechnet, dessen Gültigkeit für den vorliegenden Fall jedoch erst bewiesen werden muß. Geeicht wurde mit Polystyrol und Polymerengemischen. Polymerengemische können nur bis zu 50% Polyacenaphthylen hergestellt werden, da bei höheren Konzentrationen Entmischung eintritt und die Folien trübe werden.

Die Bestimmung des Extinktionskoeffizienten unter Benutzung verschiedener Folien ergibt bei Polystyrol ($\lambda_S = 6,87 \mu$) ziemlich gut übereinstimmende Werte; wird dagegen mit Polymerengemischen geeicht, so weisen die

¹⁾ K. Überreiter u. W. Krull, Z. physik. Chem., im Druck; W. Krull, Dissertation, F. U. Berlin 1957.

²⁾ W. Brügel, Kunststoffe 46, 47 [1956].