

Sonderdruck aus der Zeitschrift:

Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie (früher Zeitschrift für Elektrochemie)

Band 73, Heft 2, 1969 (Seite 135-142), Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstr.

Fluide Materie unter hohem Druck

Von E. U. FRANCK

Aus dem Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Universität Karlsruhe

Vorgetragen anlässlich der Feier zum 100. Geburtstag von Fritz Haber am 23. November 1968 in Karlsruhe

I. Einleitung

Laboratoriumsentdeckungen der Grundlagenforschung haben zuweilen technische Entwicklungen mit weitreichenden Konsequenzen ausgelöst. Die Karlsruher Arbeiten Fritz Habers mit ihren Folgen sind ein klassisches Beispiel dafür. Umgekehrt sind jedoch – früher und heute – eindrucksvolle und erfolgreiche technische Fortschritte auch zum Ansporn im Laboratorium geworden und haben die Erschließung und Entwicklung neuer Gebiete der Grundlagenforschung ausgelöst. So haben zweifellos auch die Ammoniaksynthese und die damit verwandten Hochdruckverfahren rückgewirkt und haben kräftige Antriebe zur intensiven Untersuchung von Gasen und Flüssigkeiten unter hohen Drucken gegeben. In ähnlicher Weise hat in neuerer

Zeit zweifellos die gelungene technische Diamantsynthese den Impuls gegeben, die reichen Erfahrungen Bridgmans in kurzer Zeit zu verbreiten und diese für den raschen Fortschritt der Chemie und Physik komprimierter Festkörper zu nutzen [1-3].

Bevor wir uns einer Gruppe von Resultaten der neueren Hochdruckforschung zuwenden, wollen wir kurz die Wirkungen betrachten, die sich durch hohen Druck erreichen lassen.

Eine Übersicht zeigt die Abb. 1. Dort sind drei Druckbereiche in kbar angegeben. Für diese Diskussion können wir $1 \text{ bar} = 10^6 \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-2}$ annähernd gleich 1 atm setzen.

Bis zu 10 kbar verkürzt der Druck vor allem die zwischenmolekularen Abstände. Besonders Gase werden stark verdichtet, die Stoßzahl steigt, und chemische

Druckbereiche	
unter ~ 10 kbar	Verringerung der Molekelabstände
~ 10 kbar bis ~ 100 kbar	Umlagerung von Molekelstrukturen
~ 100 kbar und mehr	Umlagerung von Elektronenstrukturen
1 bar = 0,987 atm	
E 1580/1	

Abb. 1
Tabelle der Druckbereiche

Gleichgewichte werden zu den stärker assoziierten Produkten verschoben. Zwischen 10 und 100 kbar können in steigendem Maß Molekelstrukturen verändert, Ionenbildung erreicht, innere Elektronenschalen aufgefüllt, und metallische Leitfähigkeit erzeugt werden. Dieses Bild ist sehr vereinfacht. In Wahrheit überschneiden sich die Bereiche dieser Erscheinungen ganz erheblich. Immerhin bezeichnen die genannten Druckbereiche auch ungefähr die Reichweite bestimmter Druckerzeugungsmethoden. Bis zu wenigen kbar lassen sich Pumpen verschiedener Art zum Komprimieren von Gasen und Flüssigkeiten verwenden. Bei höherem Druck wird die Dichtung zu schwierig oder die Viskosität der druckübertragenden Stoffe zu groß. Dort werden einfache, kleine Zylinder-Kolben-Anordnungen aus Hartstoffen oder etwa die berühmte Belt- oder Gürtelanordnung der Diamantsynthese verwendet. Der oberste Bereich über 100 kbar ist in der Regel nur für sehr kleine Feststoffproben zugänglich, die zwischen flachen Wolframkarbidstempeln gepreßt werden. Außerdem können hohe Drucke, insbesondere aber diejenigen über 100 kbar, durch Kurzzeitmethoden, vor allem durch Stoßwellen, erreicht werden.

Hier soll der untere Druckbereich bis 10 kbar im Vordergrund stehen, d.h. Drucke, bei denen noch flüssige und gasförmige Zustände möglich sind. Diese sollen als „fluide“ Zustände, d.h. Zustände leichter Beweglichkeit, zusammengefaßt werden.

Seitdem vor 100 Jahren Andrews [4] zum ersten Mal den kontinuierlichen Zusammenhang des flüssigen und des gasförmigen Zustandes und die Bedeutung des kritischen Punktes am Ende der Dampfdruckkurve zeigte, haben die „überkritischen“ fluiden Zustände besonderes Interesse gefunden. Das gilt vor allem für Gase, die oberhalb der kritischen Temperatur auf flüssigkeitsähnliche Dichten komprimiert wurden. Allerdings beschränkte sich der größere Teil der experimentellen und theoretischen Arbeiten über diesen dichten fluiden Zustand auf die thermodynamischen Eigenschaften. Mischungs- und Transportvorgänge, dielektrische, spektroskopische, chemische und elektrochemische Erscheinungen konnten erst in neuerer Zeit besser untersucht werden. Über Ergebnisse aus dem Karlsruher Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie auf diesem Gebiet soll hier berichtet werden.

II. Reine Stoffe

Zunächst soll der fluide Zustand reiner Stoffe betrachtet werden. Bei hohem Druck gilt das einfache ideale Gasgesetz nicht mehr. Die Molekeln befinden sich überwiegend oder ständig im Bereich ihrer Wechselwirkungskräfte und üben Anziehungs- und Abstoßungskräfte aufeinander aus. Beide Effekte werden durch die altbekannte Zustandsgleichung von van der Waals qualitativ richtig wiedergegeben. Höheren Ansprüchen genügt diese Gleichung nicht. Es gibt zahlreiche andere Gleichungen, darunter solche mit sehr vielen Konstanten, deren Handhabung jedoch heute mit großen Rechengeräten keine Schwierigkeiten macht. Mit diesen Gleichungen lassen sich aus gemessenen Drucken und Temperaturen die Dichten und damit auch die mittleren Molekelabstände errechnen.

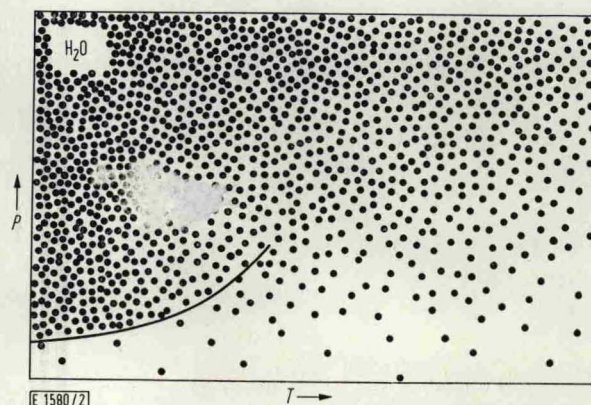


Abb. 2

Ausschnitt aus dem Druck-Temperatur-Diagramm der Dichte eines einfachen Stoffes (qualitativ). Die eingezeichnete Kurve ist die Dampfdruckkurve

Tabelle 1

Zusammenstellung einiger physikalisch-chemischer Eigenschaften des überkritischen Wassers

Temperatur (°C)	Druck (bar)	Dichte (g · cm ⁻³)	Viskosität (10 ⁻⁴ · Poise)	Dielektrizitätskonstante
25	0,032	0,000023	0,9	1
	1,0	0,998	100	78
500	36	0,01	2,9	1
	270	0,10	3,3	1,8
	495	0,25	4,3	3,6
	900	0,50	6,5	8,5
	9700	1,00	14	23

Als Beispiel zeigt Abb. 2 Daten für Wasser, das zu den bestuntersuchten Stoffen im fluiden Zustand gehört. Links unten erkennt man die Dampfdruckkurve, sie endet am kritischen Punkt bei 374 °C und 221 bar. Darüber ist mit steigendem Druck beliebige Verdichtung ohne Kondensation möglich. Die Punkte deuten die Dichteverteilung an. Die Zahlen der darunter stehenden Tab. 1 geben für die überkritische Temperatur 500 °C einige physikalische Daten des Wassers an. Mit 900 bar kann man die halbe Dichte des normalen

flüssigen Wassers erreichen. Nahezu 10 kbar sind nötig für eine Kompression auf $1,0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Die statischen Dichtemessungen sind bis 850°C und teilweise bis 10 kbar ausgeführt worden [5, 6]. Darüber gibt es nur Dichtebestimmungen für Wasser mit Stoßwellen, die bei 25 kbar beginnend zu höheren Drucken reichen [7].

Weiter unten wird gezeigt, daß das überkritische Wasser ein beträchtliches Lösungsvermögen für andere Molekeln und Ionen besitzt. Um dies für chemische Zwecke zu nutzen, ist es wünschenswert, die Diffusionskoeffizienten bzw. die Beweglichkeit der gelösten Teilchen in dieser verdichteten Gasphase zu kennen. Diese Größen sind in gewissen Grenzen der reziproken Viskosität des Lösungsmittels proportional und lassen sich daher aus dieser abschätzen. Die Viskosität η des Wassers wurde bis 550°C und 3,5 kbar mit der Methode der „schwingenden Scheibe“ gemessen [8]. Einige Zahlen sind in der Tabelle enthalten. Bei Raumtemperatur unterscheidet sich die Viskosität von flüssigem Wasser und Wasserdampf um mehr als das Hundertfache.

Bei 500°C wächst die Viskosität jedoch nur um das Fünffache, wenn man das verdünnte Gas von kleinem Druck auf 10 kbar und die Dichte $1,0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ komprimiert. Gelöste Teilchen werden selbst in sehr hoch verdichteten überkritischen Wasser etwa zehnmals beweglicher sein als in der gewöhnlichen Flüssigkeit. Diese Erscheinungen beruhen auf dem Nebeneinander zweier Transportmöglichkeiten für den Impuls. Impuls kann einmal durch freien Flug der Teilchen und zum anderen durch unmittelbare Übertragung beim Zusammenstoß transportiert werden.

Die letzte Spalte zeigt Werte der statischen Dielektrizitätskonstante ϵ des Wassers bei 500°C nach neuen Messungen [9]. Im flüssigen Wasser bei Raumtemperatur ist der Wert sehr hoch – etwa 78. Bei hoher Temperatur sind die Werte jedoch auch bei großen Dichten wesentlich kleiner und liegen etwa im Bereich 5–20. Dies sind Beträge, die wir sonst für polare organische Flüssigkeiten, z.B. Pyridin und Äthanol, finden. Etwa ähnlich wie diese sollte sich also dichtes überkritisches Wasser gegenüber gelösten Elektrolyten verhalten. Diese Werte der Dielektrizitätskonstante lassen sich annähernd unter Verwendung einer Gleichung von Onsager und Kirkwood beschreiben, welche zusätzlich zur einfachen Debye-Gleichung für Dipolgas einen Orientierungsfaktor enthält, der mit steigender Temperatur und sinkender Dichte von etwa 3 auf 1 abnimmt [10, 11]. Das komprimierte überkritisches Wasser ist also ein Medium mit flüssigkeitsähnlichen Eigenschaften – z.B. Dichte und Dielektrizitätskonstante – und mit gasähnlicher Beweglichkeit. Ähnliches gilt auch für andere dichte fluide Stoffe im überkritischen Zustand.

Es wäre wünschenswert, Näheres über die zwischenmolekularen Wechselwirkungen im überkritischen Wasser und in ähnlichen Stoffen zu wissen – z.B. über die Assoziation durch Wasserstoffbrücken und über die

Rotationsmöglichkeit der Molekeln im verdichteten Gas. Über die letzte Frage kann das Ultrarotspektrum einige Auskunft geben. Zum Beispiel wurde die Absorption der OD-Schwingung des HDO vermischt mit H_2O bei 400°C zwischen 1 und 4000 bar gemessen [12]. Es zeigt sich, daß die Rotationsstruktur dieser Schwingungsbande bei Dichten oberhalb $0,1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ bereits nicht mehr beobachtbar ist. Ähnliches läßt sich besonders deutlich am Ultrarotabsorptionsspektrum des Chlorwasserstoffs zeigen, das kürzlich bis 400°C und 1200 bar aufgenommen wurde [13]. Kritische Temperatur und kritischer Druck des Chlorwasserstoffs liegen bei 51°C und 80 bar. Die Abb. 3 zeigt einige Ergebnisse.

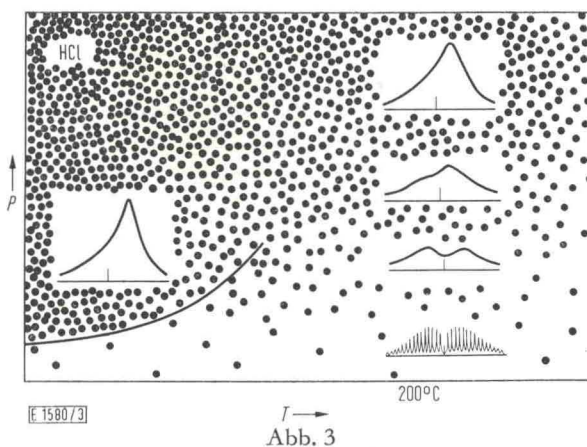


Abb. 3
Rotationsabsorptionsspektren des reinen Chlorwasserstoffs bei 200°C in Abhängigkeit von der Dichte (links zum Vergleich dieselbe Bande bei 25°C in flüssigem Chlorwasserstoff). Der in der Basislinie der einzelnen Spektren angegebene Punkt entspricht einer Wellenzahl von 2886 cm^{-1} .

Rechts unten sieht man die Rotationsstruktur der Schwingungsbande bei 2886 cm^{-1} im verdünnten HCl-Gas für 200°C . Mit steigendem Druck p verschwindet sie, und beim höchsten Druck (1200 bar), entsprechend der halben flüssigen Dichte, ist die Absorptionsbande schon fast gleich der in der unterkritischen Flüssigkeit (links in der Abb. 3). Man kann daraus schließen, daß trotz der noch relativ niedrigen Drucke und der hohen Temperatur die freie Rotation im üblichen Sinn im dichten Gas bereits verhindert ist. Dafür sprechen

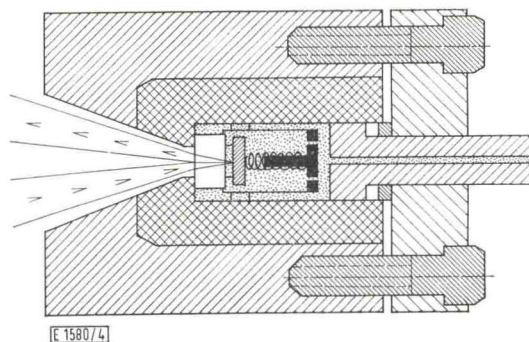


Abb. 4
Optische Hochdruckzelle zur Untersuchung der Ultrarotspektren von Flüssigkeiten bis zu 400°C und 4 kbar

sicherlich auch neuere KMR-Messungen, z.B. von Powles [14]. Analoges wurde auch für komprimiertes Ammoniak gefunden [15]. Die Abb. 4 zeigt die für diese Messungen entwickelte Hochdruckultrazelle [15], die in ein Ultrarotspektralphotometer vom Typ Perkin-Elmer 521 eingebaut wurde. Der Ultrarotstrahl tritt durch das Fenster aus farblosem synthetischem Saphir. Nach Passieren einer sehr dünnen Schicht der Meßsubstanz wird er durch einen Platinspiegel reflektiert und wieder hinausgeschickt. Saphir und Spiegel sind von der komprimierten fluiden Substanz umgeben und ändern daher mit dem Druck ihren Abstand nicht. Diese Zelle ist mit Wasserfüllung bis 400 °C und 4000 bar brauchbar.

III. Mischungen

Verdünnte Gase sind völlig miteinander mischbar. Die Frage ist, wie weit das auch für den hochverdichteten, überkritischen Zustand gilt, insbesondere, wenn der eine Partner, wie etwa Wasser, aus sehr polaren Molekeln besteht. Um dies zu diskutieren, braucht man ein dreidimensionales Druck-Konzentrations-Temperatur- (P, X, T) -Diagramm.

Ein solches enthält, wie in der Abb. 5 gezeigt, in seinen beiden begrenzenden Druck-Temperatur-Flächen

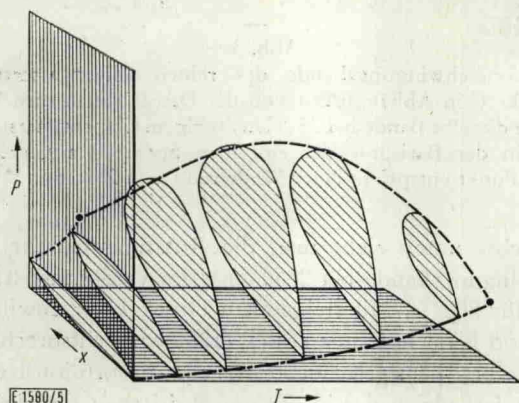


Abb. 5

Vereinfachtes P, X, T -Diagramm einer binären Mischung mit ununterbrochener kritischer Kurve

die Dampfdruckkurven, die an ihren kritischen Punkten enden – sie sind hier punktiert und strichpunktiert gezeichnet. Sind nun die Komponenten nicht allzu verschieden – etwa wie Äthan und Hexan –, so bildet sich zwischen diesen Dampfdruckkurven ein zungenförmiges geschlossenes Zweiphasengebiet, das hier durch die von den Isothermen umschlossenen Flächen bezeichnet ist. Umhüllt ist diese Zweiphasenzone durch eine ununterbrochene, gestrichelt gezeichnete kritische Kurve, die die zwei kritischen Punkte verbindet. Zweistoffsysteme haben statt eines kritischen Punktes eine kritische Kurve. Rechts und oberhalb von dieser Kurve sind die zwei Stoffe auch bei hohem Druck völlig mischbar.

Anders sieht es häufig aus, wenn die zwei Stoffe sehr verschieden sind – wie z.B. Wasser und Kohlendioxid.

Dort ist die kritische Kurve in zwei Zweige unterbrochen, und das Zweiphasengebiet erstreckt sich offen zu hohen Drucken.

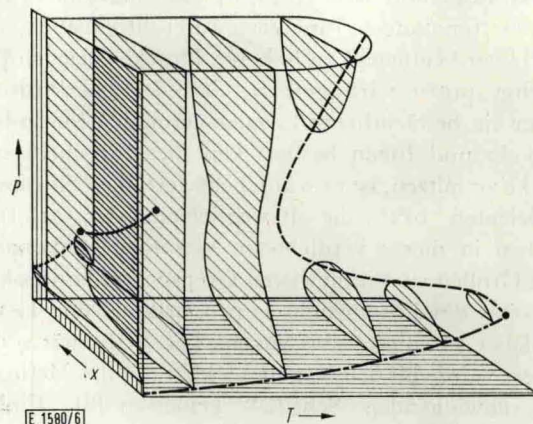


Abb. 6

Vereinfachtes P, X, T -Diagramm einer binären Mischung mit unterbrochener kritischer Kurve

Die Abb. 6 zeigt, daß der vom kritischen Punkt des Wassers ausgehende obere Ast der kritischen Kurve im System H_2O-CO_2 ein Minimum bei etwa 270 °C und 1500 bar durchläuft [17]. Rechts davon sind Wasser und CO_2 auch bei flüssigkeitsähnlicher Dichte völlig mischbar. Allerdings gibt die Abb. 6 die Verhältnisse im System H_2O-CO_2 nur qualitativ wieder. Ähnliches findet man für andere Systeme, z.B. für einfache Paraffine und Wasser. Diese Resultate werden in der folgenden Abb. 7 zusammengefaßt, die maßstäblich kritische Kurven für unpolare Stoffe in Verbindung mit den polaren Komponenten Ammoniak oder Wasser zeigt. Unten sieht man flach die beiden Dampfdruckkurven und kritischen Punkte von NH_3 und H_2O . Die rechten kritischen Kurven für H_2O mit Benzol [18], Äthan [19] und Argon [20] wurden kürzlich gemessen. Jeweils rechts von den gestrichelten Kurven liegt völlige Mischbarkeit. Es zeigt sich also, daß jenseits von 300–400 °C homogene Mischungen in jedem Verhältnis aus Wasser

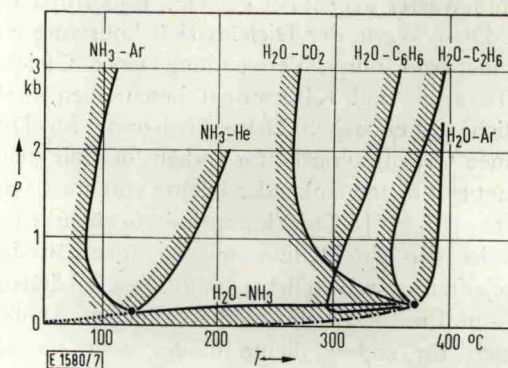


Abb. 7

P, T -Projektion der kritischen Kurve binärer Systeme mit Wasser oder Ammoniak als einer Komponente.
..... = Dampfdruckkurve des NH_3 ; - - - - = Dampfdruckkurve des H_2O ; • = kritischer Punkt des NH_3 bzw. H_2O

mit einfachen Kohlenwasserstoffen und mit permanenten Gasen bei hohen Dichten möglich sind. Sicherlich ist dies eine weitere interessante Eigenschaft des fluiden Zustandes. Schneider hat diese Phänomene ausführlich untersucht und diskutiert [21].

Dieses Mischungsvermögen ist nicht auf flüchtige Partner beschränkt. Auch anorganische Salze, Oxide und ähnliche Stoffe besitzen eine beträchtliche Löslichkeit im dichten, überkritischen Wasserdampf. Solche Lösungen sind von erheblicher Bedeutung für die Niederschlagsbildung in Hochdruckdampfkraftwerken, für die hydrothermale Mineralbildung oder für Kristallsynthesen. Nach Kennedy [22] u.a. endet im System $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ der obere Zweig der unterbrochenen kritischen Kurve bei 1080°C und 9,8 kbar. Ein beträchtlicher Teil des Phasendiagramms für das System $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ ist ebenfalls untersucht [23]. Danach können z.B. bei 600°C und 1 kbar homogene Lösungen bis zu mehr als 20 Gew.-% NaCl bestehen.

Manche anorganischen Komplexe von Schwermetallen können ebenfalls in größeren Konzentrationen in reinem überkritischem Wasser oder in überkritischen wäßrigen Alkalihalogenidlösungen bestehen. Das ließ sich aus Absorptionsspektren im sichtbaren und ultravioletten Bereich bei Temperaturen bis 500°C und Drucken bis 6 kbar nachweisen [24, 25]. Ein Beispiel ist das zweiwertige Kobaltchlorid. Bei mäßigen Temperaturen sowie bei höheren Temperaturen und hohen Drucken bilden die Kobaltatome die Zentren von oktaedrischen, ionischen Aquokomplexen mit sechs Liganden, die die Lösung schwachrot färben. Bei höherer Temperatur und mäßigen Drucken sind tetraedrische, neutrale Komplexe mit je zwei Aquo- und Halogenliganden bevorzugt, die schon durch Blaufärbung der Lösung erkennbar sind. Zwischen diesen Formen besteht ein Gleichgewicht, das mit steigender Temperatur und sinkender Wasserdichte zu den niedriger assoziierten Komplexen verschoben wird. In der Abb. 8 ist das qualitativ gezeigt.

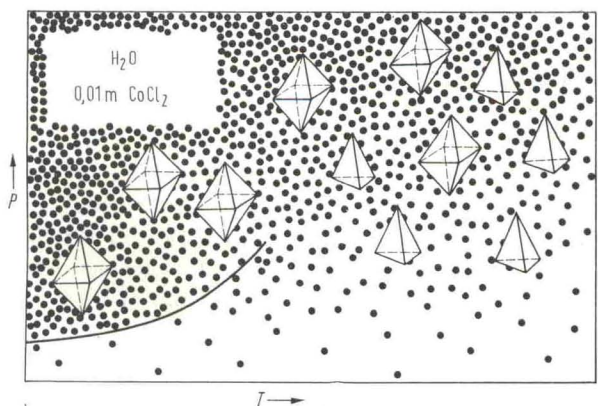


Abb. 8

Anschauliche Darstellung der in einer verdünnten wäßrigen Kobalt(II)-chloridlösung bei verschiedenen Dichten und Temperaturen vorherrschenden Kobaltkomplexe. Oktaeder: $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$; Tetraeder: $[\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

IV. Ionen

Es liegt nahe, zu fragen, ob alle gelösten Salze in der überkritischen Lösung als Elektrolyte zu Ionen zerfallen können. Leitfähigkeitsmessungen zeigen, daß dies zumindest häufig der Fall ist. Schon die oktaedrischen, roten Kobaltkomplexe des letzten Bildes sind Ionen. Allerdings ist die Ionenbildung bei allen untersuchten Beispielen an relativ hohe Wasserdichte gebunden. Das wurde in der Abb. 9 anzudeuten versucht. Bei kleiner Wasserdampfdichte (rechts unten) bleiben die Ionen zu Molekeln vereinigt, wie etwa beim Sublimieren von Kochsalz ins Vakuum. Erhöht man den Wasserdruck, so bilden sich sogenannte Ionenpaare, d.h. lockere Assoziate von verschiedenen geladenen Ionen mit Beteiligung von Wassermolekeln – auf halber Höhe rechts

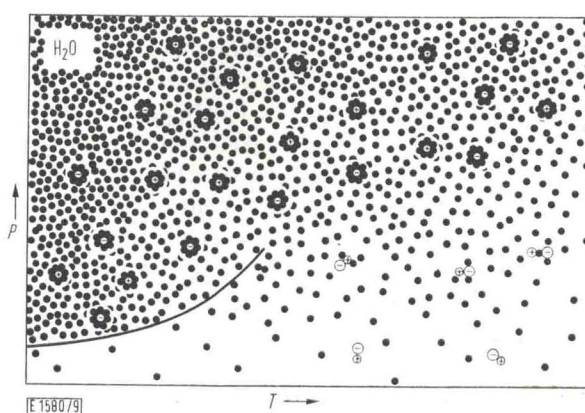


Abb. 9

Qualitative Darstellung der Hydratation und Dissoziation eines ein-einwertigen Elektrolyten in Wasser bei unter- und überkritischen Temperaturen

in der Abb. 9. Weitere Kompression bewirkt, daß die Ionen völlig hydratisiert werden, sie umgeben sich mit einer Hülle von Wassermolekeln. Es wird auch deutlich, daß diese Hydrathülle sich im überkritischen Wasser (rechts oben) viel mehr von der Umgebung abhebt als im dichten flüssigen Wasser (ganz links). Das Wasser ist in der Hydrathülle sehr verdichtet, und diese Verdichtung ist in dem überkritischen Gas relativ stärker. Der Entropieverlust bei der Hydratation ist dort größer, und daher ist der ganze Prozeß der Ionenbildung dort ausgeprägter druckabhängig. Diese Ionenbildungsgleichgewichte lassen sich annähernd quantitativ berechnen.

Oben wurde hervorgehoben, daß die Viskosität im dichten überkritisch fluiden Zustand niedrig ist, sie beträgt etwa ein Zehntel derjenigen des flüssigen Wassers. Daher müssen die Beweglichkeiten der einmal gebildeten Ionen sehr groß und die Leitfähigkeit der Lösungen hoch sein. Der Einsatz in der Abb. 10 zeigt, daß dies wirklich der Fall ist.

Dort ist die Leitfähigkeit einer verdünnten KCl-Lösung als Funktion der Wasserdichte für die überkritische Temperatur von 500°C nach Messungen aus

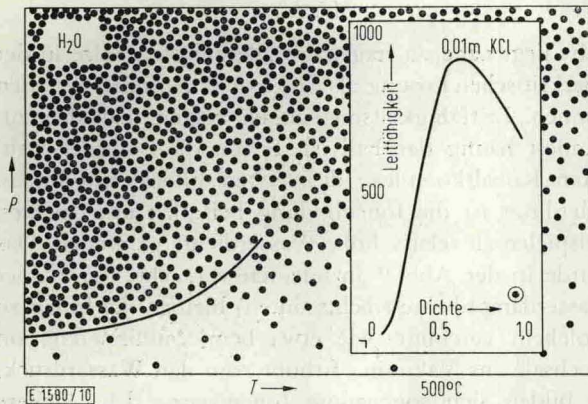


Abb. 10

Elektrische Leitfähigkeit einer 0,01 molalen wäßrigen Kaliumchloridlösung bei 500 °C als Funktion der Wasserdichte (Leitfähigkeit in $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, Dichte in $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)

verschiedenen Arbeiten [26–29] aufgetragen. Der Punkt rechts unten im Einsatz gibt den entsprechenden Wert für die flüssige Lösung bei Raumtemperatur an. Bei kleinen Dichten ist die Leitfähigkeit gering, weil kaum Ionen vorkommen. Mit steigender Dichte dissoziiert das Kaliumchlorid völlig, und die Leitfähigkeit erreicht fast zehnfach so hohe Werte wie unter Normalbedingungen. Der folgende Wiederabfall ist durch die zunehmende Viskosität mit steigender Dichte bewirkt.

Überkritisches Wasser ist also ein elektrolytisches Lösungsmittel mit kontinuierlich-variabler Dielektrizitätskonstante, mit sehr niedriger Zähigkeit und fast völliger Mischbarkeit für unpolare, normalerweise wasserunlösliche Substanzen.

Auch Elektrolyse in der komprimierten Gasphase ist möglich. Das wird in der Abb. 11 nach neueren Messungen dargestellt [30, 31]. Es wurden Strom-Spannungs-Kurven (Milliampere gegen Volt) für verdünnte Natriumhydroxidlösungen aufgenommen. Zunächst links unten die normale Strom-Spannungs-Kurve mit dem Knick bei dem Wert für die Zersetzungsspannung vermehrt durch einen Anteil Überspannung. Erhöhung

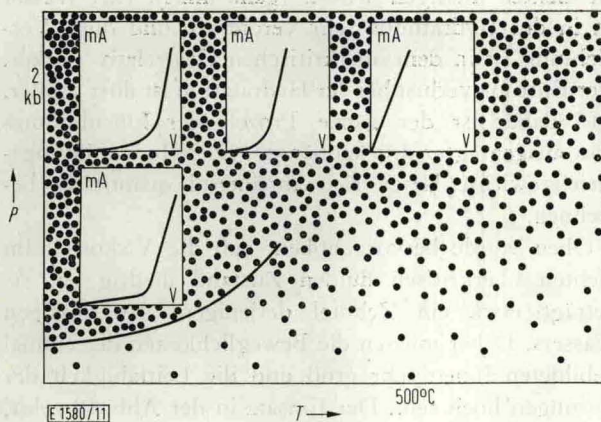


Abb. 11

Strom-Spannungs-Kurven einer verdünnten, wäßrigen Natriumhydroxidlösung bei einem Druck von 2 kbar und verschiedenen Temperaturen (links unten Kurve für die gleiche Lösung bei 25 °C und 1 bar)

des Druckes auf 2 kbar ändert nur wenig. Vergrößert man aber die Temperatur bei gleichbleibendem hohem Druck, so verschiebt sich die Kurve und ist bei 500 °C fast zu einer Geraden, ausgehend vom Nullpunkt der Spannung, geworden. Die Ursache dafür ist, daß wegen der hohen Beweglichkeit aller Teilchen und wegen des guten gegenseitigen Lösungsvermögens die Polarisationsfähigkeit der Elektroden nur noch gering ist. Diese Erscheinungen wurden auch quantitativ untersucht [32]. Solche Versuche lassen sich ebenfalls mit homogenen fluiden Mischphasen aus Wasser, Elektrolyt und einem dritten Partner, z. B. Äthan, durchführen.

Auch die Eigenleitfähigkeit reinen Wassers kann sehr große Werte erreichen. In der Abb. 12 ist die spezifische

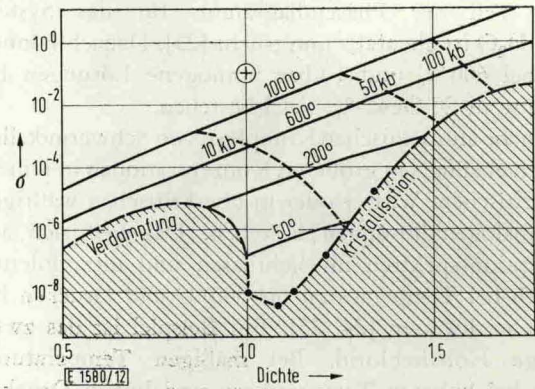


Abb. 12

Spezifische Leitfähigkeit (in $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) des reinen Wassers als Funktion der Dichte (in $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$).

Gestrichelte Kurven: Isobaren. Durchgezogene Kurven: Isothermen

Wasserleitfähigkeit gegen die Wasserdichte nach statischen Messungen [33] und Stoßwellenexperimenten [34] aufgetragen.

Der homogene fluide Bereich ist der nicht schraffierte Teil. Bei der normalen Dichte $1,0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ist die Eigenleitfähigkeit des Wassers sehr klein, etwa $10^{-8} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Bringt man das Wasser jedoch auf 1000 °C und gleichzeitig auf 100 kbar, so erreicht man eine Leitfähigkeit von etwa $10^0 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Das geschieht bei einer Dichte von $1,5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Die Leitfähigkeit ist hier so hoch wie in einer konzentrierten Salzlösung unter Normalbedingungen. (Das Kreuz in der Abbildung bezeichnet die Leitfähigkeit einer einmolaren wäßrigen Kaliumchloridlösung bei 25 °C). Das bedeutet, daß annähernd 1% des Wassers in Ionen zerfallen ist und daß das Ionenprodukt des Wassers etwa 12 Größenordnungen höher ist als normal. Nach neuen statischen Messungen scheint sich auch hochkomprimiertes Ammoniak ähnlich zu verhalten [35].

V. Metalle

Bei den oben besprochenen hohen Leitfähigkeiten unter extremen Bedingungen handelt es sich ausschließlich um Ionenleitfähigkeit. Es gibt jedoch auch Elektronenleitung in verdichteten, überkritischen Gasen.

Das konnte vor kurzem mit überkritischem Quecksilber [36, 37] und mit Cäsium [38] gezeigt werden. Für solche Messungen muß zunächst die kritische Temperatur ermittelt werden. Sie liegt bei Metallen sehr hoch und beträgt selbst bei Quecksilber 1490 °C. Auch der kritische Druck liegt mit 1,5 kbar sehr hoch. Oberhalb der kritischen Temperatur besteht nun die Möglichkeit, gasförmiges Quecksilber von sehr niedrigen Dichten kontinuierlich auf flüssigkeitsähnliche Dichte zu komprimieren. Quecksilber solch großer Dichte sollte auch bei überkritischer Temperatur noch hohe, metallische Leitfähigkeit besitzen. Durch isotherme Kompression muß es daher möglich sein, den nichtleitenden verdünnten Quecksilberdampf in einen metallischen Gaszustand mit elektronischer Leitfähigkeit zu überführen. Das ist in der Tat möglich, wie der Einsatz der Abb. 13

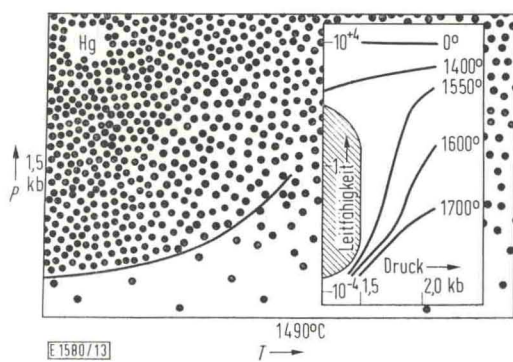


Abb. 13

Elektrische Leitfähigkeit von unter- und überkritischem Quecksilber als Funktion des Druckes (Temperaturen in °C). Das schraffierte Gebiet des Einsatzes gibt den Zweiphasenbereich an. Leitfähigkeit in $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

zeigt. Bei 0 °C und selbst bei 1400 °C führt Druck-erhöhung auf 2 kbar nur zu einem mäßigen Anwachsen der Leitfähigkeit. Bei 1550 °C jedoch steigt die spezifische Leitfähigkeit zwischen 1,3 und 2 kbar bereits um mehr als 6 Zehnerpotenzen an. Hier führt die steigende Verdichtung und die damit verbundene Abnahme des zwischenmolekularen Abstandes zu einer Erleichterung des Elektronenübergangs, die metallische Leitfähigkeit ermöglicht.

Für mehrere konstante Werte der Dichte ließ sich die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit messen und daraus formal eine „Aktivierungsenergie“ des Ladungstransports errechnen. Für Dichten zwischen 1 und $4 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ sind diese Werte, abgerundet in Elektronenvolt, in der Abb. 14 eingetragen. Für sehr kleine Dichten (nahezu Null) ist ergänzend die Ionisierungsarbeit des isolierten Quecksilberatoms eingetragen. Die Darstellungsweise in der Abbildung ahmt die übliche Darstellung der Leitfähigkeitsbänder und Bandabstände im Halbleiter nach. Es zeigt sich, daß die so errechnete „Aktivierungsenergie“ bei etwa $4 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, d.h. im Bereich der kritischen Dichte, sehr klein wird. Bei niedrigeren Dichten als $4 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ läßt sich wohl von einem komprimierten überkritischen Gas mit Halb-

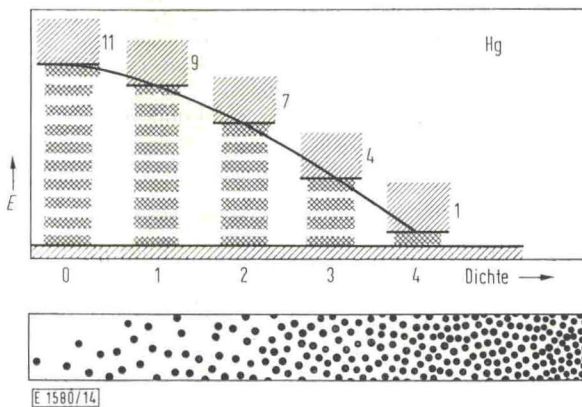


Abb. 14

Aktivierungsenergie (in eV) von überkritischem Quecksilberdampf für verschiedene Dichten in $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$

leitercharakter sprechen. Ähnliche Beobachtungen sind ganz kürzlich auch mit überkritischem Cäsium bei noch höheren Temperaturen gemacht worden [38].

VI. Schluß

Vor 40 Jahren hat E. Berl in der Zeitschrift für Elektrochemie [39] aus Anlaß des 60. Geburtstags Fritz Habers selbstverständlich auch die Ammoniak-synthese gewürdigt.

Er schrieb damals:

„... Damit ist das Tor geöffnet worden zu Hochdruckreaktionen überhaupt. Zwei Jahrzehnte, die seither verfloßen sind, haben die allgemeine Anwendungsfähigkeit erwiesen und die Feststellung zu machen erlaubt, daß wir eine Fülle von wichtigen, neuen Hochdruckreaktionen und -synthesen in Hinkunft erwarten dürfen.“

Ist diese Voraussage bis heute schon erfüllt worden? Wir sehen den gewaltigen Erfolg der Hochdruck-Polyäthylen-Verfahren und die wichtigen Ergebnisse mancher anderer, wenn auch kleinerer Prozesse. Trotzdem möchte man vermuten, daß Berl eine vielfältigere und breitere Anwendung von Hochdruckverfahren in der Chemie erwartet hat. Vielleicht sind bislang außer den einfacheren mechanischen und thermodynamischen zu wenige Eigenschaften vor allem der fluiden Materie unter hohem Druck bekannt. Erst in den letzten zwei Jahrzehnten standen neue Baumaterialien und Meßverfahren zur Verfügung, die eine gründliche Untersuchung vielerlei chemischer und physikalischer Zustände und Vorgänge von fluiden Stoffen unter hohen Drucken und Temperaturen erlauben. Interessante Resultate wurden schon gefunden. Sie werden sich rasch vermehren, und man darf hoffen, daß sie zu neuen, nützlichen Anwendungen führen, welche die Kombination von Gas- und Flüssigkeitscharakter in den dichten fluiden Phasen verwerten.

Literatur

- [1] S. D. Hamann, Physico-Chemical Effects of Pressure, Butterworth Sci., London 1957.

- [2] R. S. Bradley und D. C. Munroe, *High Pressure Chemistry*, Pergamon Press, Oxford 1965.
- [3] K. E. Weale, *Chemical Reactions at High Pressure*, E. and F. Spon, London 1967.
- [4] T. Andrews, *Trans. Roy. Soc. [London] A* 159, 547 (1869).
- [5] S. Maier und E. U. Franck, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 70, 1120 (1966).
- [6] H. Köster, Dissertation, Karlsruhe 1969.
- [7] H. M. Rice und P. M. Walsh, *J. chem. Physics* 26, 815 (1957).
- [8] K. H. Dudziak und E. U. Franck, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 70, 1120 (1966).
- [9] K. Heger, Dissertation, Karlsruhe 1969.
- [10] E. U. Franck, *Z. physik. Chem. N. F.* 8, 107 (1956).
- [11] A. S. Quist und W. Marshall, *J. physic. Chem.* 69, 3165 (1965).
- [12] E. U. Franck und K. Roth, *Discuss. Faraday Soc. No. 43*, 108 (1967).
- [13] M. Buback, Diplomarbeit, Karlsruhe 1967.
- [14] J. G. Powles und M. Rhodes, *Physic. Rev. Letters* 24 A, 523 (1967).
- [15] M. Buback, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [16] K. Roth, Dissertation, Karlsruhe 1969.
- [17] K. Tödheide und E. U. Franck, *Z. physik. Chem. N. F.* 37, 387 (1963).
- [18] Z. Alwani, Dissertation, Karlsruhe 1969.
- [19] A. Danneil, K. Tödheide und E. U. Franck, *Chem.-Ing.-Techn.* 39, 816 (1967).
- [20] H. Lentz und E. U. Franck, *Ber. Bunsenges. physik. Chem. im Druck*.
- [21] G. Schneider, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 70, 497 (1966).
- [22] G. C. Kennedy, G. J. Wasserburg, H. C. Heard und R. C. Newton, *Publ. No. 150 Inst. of Geophysics, University of California, Los Angeles*, 1960.
- [23] S. Sourirajan und G. C. Kennedy, *Amer. J. Sci.* 260, 115 (1962).
- [24] H. D. Lüdemann und E. U. Franck, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 71, 455 (1967).
- [25] H.-D. Lüdemann und E. U. Franck, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 72, 514 (1968).
- [26] E. U. Franck, *Z. physik. Chem. N. F.* 8, 92 (1956).
- [27] G. Ritzert und E. U. Franck, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 72, 798 (1968).
- [28] A. S. Quist, W. Marshall und H. R. Jolley, *J. physic. Chem.* 69, 2726 (1965).
- [29] K. Mangold und E. U. Franck, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 73, 21 (1969).
- [30] P. Hell, Diplomarbeit, Karlsruhe 1964.
- [31] H. Boll, Dissertation, Karlsruhe 1969.
- [32] N. Richert, Diplomarbeit, Karlsruhe 1967.
- [33] W. Holzapfel und E. U. Franck, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 70, 1105 (1966).
- [34] H. D. David und S. D. Hamann, *Trans. Faraday Soc.* 55, 72 (1959).
- [35] D. Severin, Diplomarbeit, Karlsruhe 1969.
- [36] J. K. Kikoin, A. P. Sechenkov, E. V. Gel Man, M. M. Korsuniki und S. P. Naursakov, *J. exp. theoret. Physik (russ.)* 22, 89 (1966).
- [37] R. Schmutzler, F. Hensel und E. U. Franck, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 72, 1194 (1968).
- [38] H. Renkert, Dissertation, Karlsruhe 1969.
- [39] E. Berl, *Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.* 34, 797 (1928).

E 1580