

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.

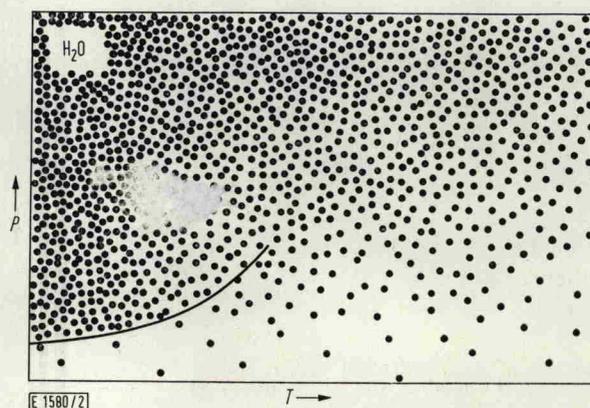


Abb. 2
Ausschnitt aus dem Druck-Temperatur-Diagramm der Dichte eines einfachen Stoffes (qualitativ). Die eingezeichnete Kurve ist die Dampfdruckkurve

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