

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  $850^\circ\text{C}$  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  $\eta$  des Wassers wurde bis  $550^\circ\text{C}$  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  $500^\circ\text{C}$  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 zehnmal 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  $\epsilon$  des Wassers bei  $500^\circ\text{C}$  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 Dipolgase einen Orientierungsfaktor enthält, der mit steigender Temperatur und sinkender Dichte von etwa 3 auf 1 abnimmt [10, 11]. Das komprimierte überkritische 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 vermisch mit  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $400^\circ\text{C}$  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  $400^\circ\text{C}$  und 1200 bar aufgenommen wurde [13]. Kritische Temperatur und kritischer Druck des Chlorwasserstoffs liegen bei  $51^\circ\text{C}$  und 80 bar. Die Abb. 3 zeigt einige Ergebnisse.

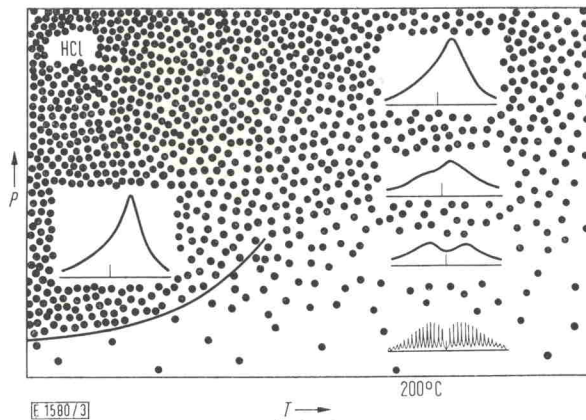


Abb. 3  
Rotationsabsorptionsspektren des reinen Chlorwasserstoffs bei  $200^\circ\text{C}$  in Abhängigkeit von der Dichte (links zum Vergleich dieselbe Bande bei  $25^\circ\text{C}$  in flüssigem Chlorwasserstoff). Der in der Basislinie der einzelnen Spektren angegebene Punkt entspricht einer Wellenzahl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

Rechts unten sieht man die Rotationsstruktur der Schwingungsbande bei  $2886 \text{ cm}^{-1}$  im verdünnten HCl-Gas für  $200^\circ\text{C}$ . 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

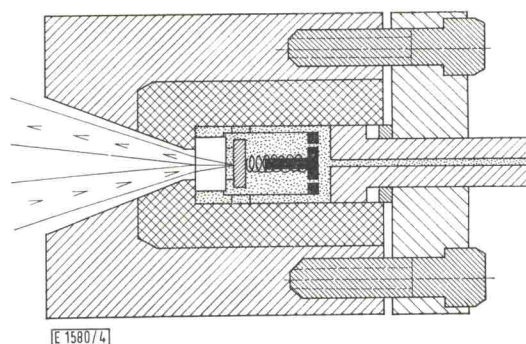


Abb. 4  
Optische Hochdruckzelle zur Untersuchung der Ultrarotspektren von Flüssigkeiten bis zu  $400^\circ\text{C}$  und 4 kbar

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

Verdünte 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

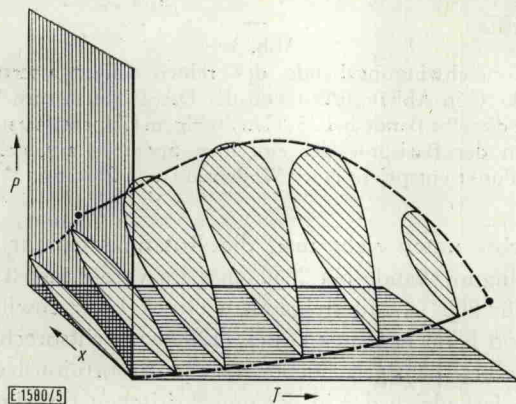


Abb. 5

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.

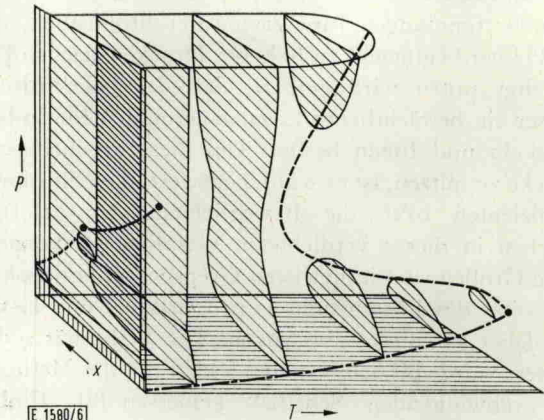


Abb. 6

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

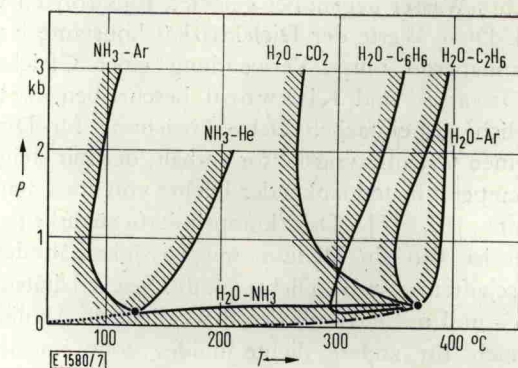


Abb. 7

$P, T$ -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.  $H_2O$