

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.

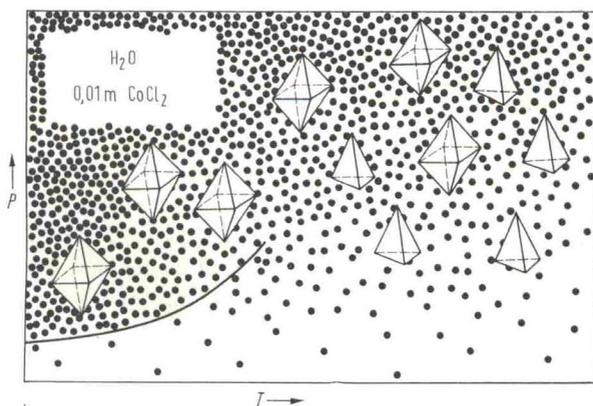


Abb. 8

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

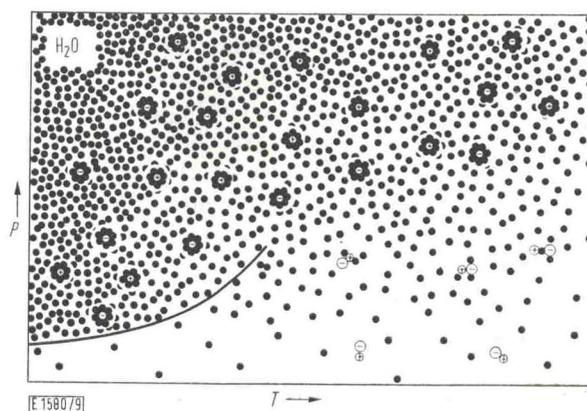


Abb. 9

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

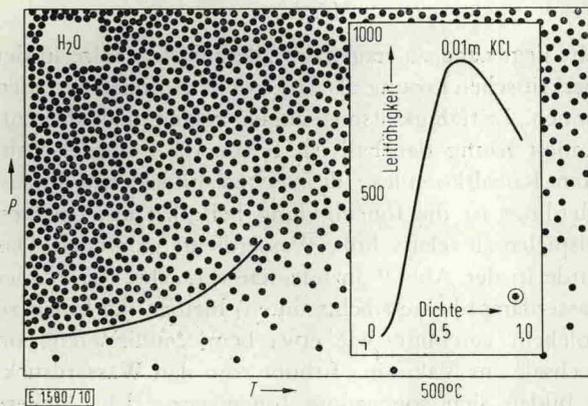


Abb. 10

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

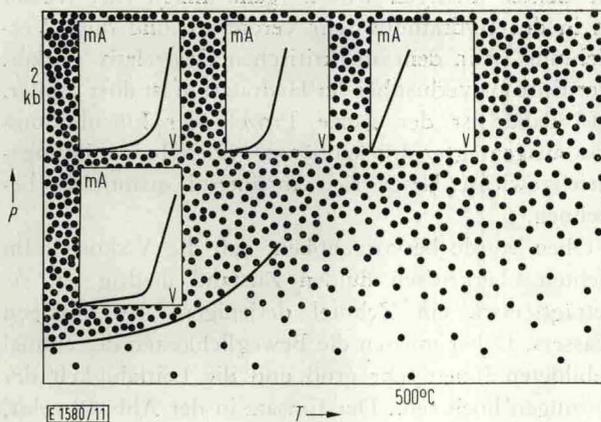


Abb. 11

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

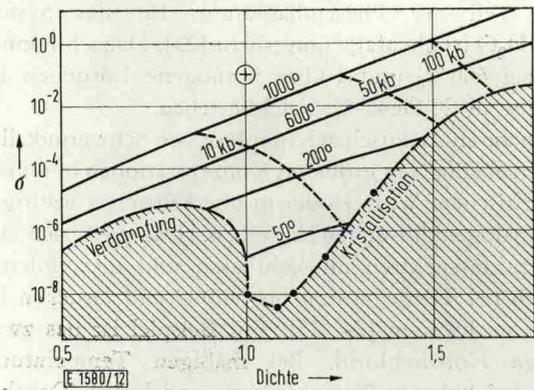


Abb. 12

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.