

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

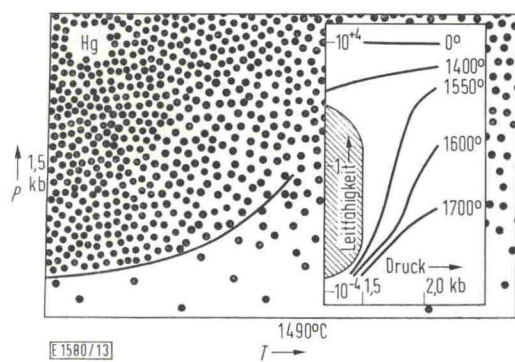


Abb. 13

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-

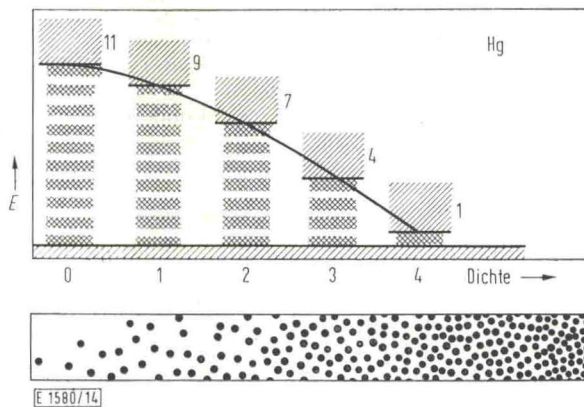


Abb. 14

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