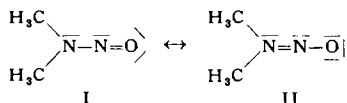


BF_4^- ($7,1 \rightarrow 5,1$) eine deutliche Erniedrigung der Kraftkonstanten $k_{\text{BF}} = 5,0$. Auch $k_{\text{NH}} = 6,8 \text{ mdyn}/\text{\AA}$ zeigt gegenüber Ammoniak ($k_{\text{NH}} = 7,1$) eine außerhalb der Fehlergrenze liegende Erniedrigung, die sich auch in der Reaktionsfähigkeit deutlich auswirkt. Für k_{BN} ergab die Berechnung $2,8 \text{ mdyn}/\text{\AA}$, ein Wert, der unter dem für eine Einfachbindung zu erwartenden Wert von $4,0 \text{ mdyn}/\text{\AA}$ liegt. Dieser gegenüber der Erwartung erniedrigte Wert ist durch die starke Polarität der BN-Bindung zu erklären, die sich in den hohen Dipolmomenten derartiger Anlagerungsprodukte widerspiegelt.

Als weiteres Ergebnis, das allerdings bis jetzt nur mittels einer groben Näherungsrechnung ausgewertet wurde, sollen einige Werte für das Borfluorid-Addukt des Nitrosamins¹⁷⁾ angegeben werden. Für die Nitrosamine selbst wurde früher für $k_{\text{NO}} = 6,8 \text{ mdyn}/\text{\AA}$ berechnet, ein Wert, der durch Mesomerie der beiden Formen I und II mit ungefähr gleichen Gewichten zu erklären war.



¹⁷⁾ R. Duyster, Dissert., Univ. Göttingen 1952. A. Stamm, Staats-examensarbeit, T. H. Stuttgart 1960.

Im Anlagerungsprodukt, in dem das Borfluorid an den basischen Stickstoff der $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppe gebunden ist, tritt die starke Bande einer Doppelbindung bei 1550 cm^{-1} auf, was einer Kraftkonstante $k_{\text{NO}} \sim 10 \text{ mdyn}/\text{\AA}$ entspricht. Dies bedeutet aber, daß im BF_3 -Addukt das Gewicht der Form I stark erhöht ist. Interessant ist auch bei diesem Beispiel die veränderte Reaktionsfähigkeit, die sich bei der thermischen Behandlung des Anlagerungsproduktes in einer Abspaltung von NO kund tut. Die im Addukt erniedrigte Bindungsordnung der N-N-Bindung macht diese Reaktion verständlich. k_{BF} wird ebenso erniedrigt gefunden wie in allen anderen Anlagerungsprodukten.

An den Berechnungen der hier zum ersten Male mitgeteilten Kraftkonstanten sind die Herren Dr. H. Weiss und Dipl.-Chem. W. Sawodny vom Laboratorium für anorganische Chemie sowie die Herren Dr. R. Unbehauen und Dipl.-Phys. A. Fadini vom Recheninstitut der T. H. Stuttgart beteiligt. Ihnen und allen anderen an dieser Arbeit beteiligten Mitarbeitern spreche ich meinen Dank aus. Weiterhin danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie für die großzügige Unterstützung der Arbeiten und der Badischen Anilin- u. Soda-fabrik AG. für finanzielle Unterstützung und kostenlose Überlassung größerer Mengen Bortrifluorid.

Eingegangen am 19. September 1960 [A 122]

Überkritisches Wasser als elektrolytisches Lösungsmittel

Von Dozent Dr. E. U. FRANCK

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

Hochverdichteter Wasserdampf bei überkritischen Temperaturen kann Feststoffe wie Alkalosalze, Siliciumdioxyd und andere Oxyde und Hydroxyde in beträchtlicher Menge auflösen. Flüchtige Stoffe wie CO_2 und Argon sind oberhalb 500°C noch bis zu mehr als 2000 bar vollständig mit Wasser mischbar. Bei Dichten von mehr als $0,2$ bis $0,3 \text{ g/cm}^3$ besitzt überkritischer Wasserdampf elektrolytische Eigenschaften. Die Dielektrizitätskonstante wird mit Werten zwischen 5 und 20 hoch genug, um die Ionendissoziation gelöster Stoffe zu ermöglichen. Entsprechend der niedrigen Viscosität des überkritischen Mediums erreichen die Beweglichkeiten der Ionen darin das Zehnfache der Normalwerte. Das Ionenprodukt reinen Wassers wächst mit steigender Temperatur und Dichte und ist z. B. bei 600°C und 2000 bar etwa 10^6 mal größer als bei 0°C . Hydrolysereaktionen werden dadurch stark begünstigt. Die Bedeutung von Lösungen im überkritischen Wasser für natürliche Lagerstättenebildungen und technische Probleme wird gezeigt. Dichte, Viscosität, Dielektrizitätskonstante und Lösungsfähigkeit überkritischen Wassers werden quantitativ diskutiert. Leitfähigkeitsmessungen werden beschrieben und Dissoziationskonstanten von Salzen sowie von KOH , HCl , HF und NH_3 zwischen 400 und 750°C werden angegeben. Methoden zur Berechnung des Ionenprodukts und von Hydrolysegleichgewichten werden gezeigt.

I. Einleitung

Bei überkritischen Temperaturen lassen sich Gase bis zu hohen Dichten komprimieren. Damit wird der mittlere Abstand der Moleküle vergleichbar mit dem Molekeldurchmesser. Jedes Teilchen befindet sich häufig oder ausschließlich im Kraftfeld seiner Nachbarn. Auch auf die etwa in dem Gas befindlichen Moleküle eines fremden Stoffes wirken die zwischenmolekularen Kräfte. Überwiegen dabei die Anziehungskräfte, so können sich Feststoffe oder höher siedende Flüssigkeiten in erheblicher Menge in dem dichten Gas auflösen. Unter Umständen ist eine echte „Solvatation“ möglich, die ausreicht, um die gelösten Moleküle in Ionen dissoziieren zu lassen.

Als Lösungsmittel sind diejenigen verdichteten Gase besonders interessant, deren Moleküle sehr starke Attraktionskräfte ausüben können. Das gilt vor allem für polare Gase. Diese haben jedoch meist hohe kritische Temperaturen, und man braucht daher relativ große Drücke, um

sie hoch zu verdichten. Dazu sind Gefäßmaterialien nötig, die auch bei hohen Temperaturen noch genügend korrosions- und zugfest sind. Erst in den letzten Jahren war daher die Erforschung der Eigenschaften überkritischer flüssiger und gasförmiger Zustände gezeigt hatte, fanden 1879 Hannay und Hogarth¹⁾, daß sich Kobalthlorid in komprimiertem, überkritischem Äthanol-Dampf löst und dort dasselbe Absorptionspektrum wie in der flüssigen Lösung besitzt. Mit anderen anorganischen Salzen wurde ähnliches beobachtet. Interessant ist, daß die gleichen Autoren auch über die Löslichkeit von Chlorophyll im verdichteten Methanoldampf berichteten. Außerdem beobachteten sie eine offenbar beträchtliche Löslichkeit von Lithium, Natrium und Kalium in Wasserstoff bei 100°C und 1000 atm. Diese Resulta-

¹⁾ T. Andrews, Trans. Roy. Soc. [London] A 159, 547 [1869].

²⁾ I. B. Hannay u. I. Hogarth, Proc. Roy. Soc. [London] 29, 324 [1879]; 30, 178 [1880]; I. B. Hannay, ebenda 30, 478, 484 [1880].

tate wurden damals angezweifelt, vor allem durch Ramsay. Sie wurden aber trotz der experimentellen Schwierigkeiten bestätigt und ergänzt, so von Centerswer (1903–1910) und Schröer (1927)³. Andere Autoren, besonders Roozeboom⁴ (1904) und Kuenen⁵ (1906) lieferten die thermodynamische Behandlung der Eigenschaften dieser überkritischen Lösungen vom Standpunkt der Phasenlehre (vgl. Abschnitt III). Hagenbach bereits konnte Ionenbildung in dichten Gasen nachweisen. Er bestimmte 1900 bis 1902 die elektrolytische Leitfähigkeit von Kaliumjodid und ähnlichen Salzen in überkritischem Schwefelkohlenstoff^{6,7}. Ähnliche Messungen in überkritischem Wasser gelangen erst fünfzig Jahre später (vgl. Abschnitt IV).

Wenn auch die überkritischen gasförmigen Lösungen nach etwa 1910 für einige Jahrzehnte nur beschränkte Aufmerksamkeit fanden, so wurde doch ihre Bedeutung für die magmatische Gesteinsbildung diskutiert und untersucht. Hervorzuheben sind die Arbeiten von Niggli⁷ (seit 1912). Zahlreiche Löslichkeitsmessungen, vor allem in überkritischem Wasser, führten Morey und Mitarbeiter⁸ bis in die jüngste Zeit aus. Tabelle 1 zeigt einige der Ergebnisse. Die besonders leichtlöslichen Stoffe, wie z. B. die Alkalichloride, sind nicht darin enthalten (vgl. Abschnitt III).

Substanz	ppm	Substanz	ppm
UO_3	0,2	CaSO_4	20
Al_2O_3	1,8	BaSO_4	40
SnO_2	3,0	PbSO_4	110
NiO	20,0	Na_2SO_4	4300
Nb_2O_5	28,0		
Ta_2O_5	30	CaCO_3	120
Fe_2O_3	90		
BeO	120	Sphalerit	204
SiO_2	2600	(Zinkblende, ZnS)	
GeO_2	8700		

Tabelle 1

Tabelle 1. Löslichkeit (in ppm) einiger anorganischer Verbindungen in Wasserdampf bei 500 °C und etwa 1030 bar nach Morey und Hesselgesser^{8,10} und Morey und Chen⁸. (Dichte des reinen Wasserdamps unter diesen Bedingungen: 0,54 g/cm³)

Es wird heute angenommen, daß viele Erzlagerstätten „pneumatolytisch“ oder „hydrothermal“ gebildet wurden, d. h. unter Beteiligung gasförmiger und flüssiger, vor allem wässriger Lösungen bei teilweise überkritischen Temperaturen und Drucken^{11–14}). Diese Erkenntnisse haben die Entwicklung hydrothermaler Verfahren zur Züchtung praktisch wichtiger Kristalle ermöglicht. Am bedeutendsten ist die auf Nacken¹⁵) zurückgehende Züchtung von α -Quarz bei etwa 400 °C und mehr als 1000 atm aus wäßrig-alkalischen Lösungen^{16,17}). Pfundschwere Kristalle werden bereits technisch produziert¹⁸). Bisher wurde über die hydrothermale Kristallzüchtung von etwa fünfzehn weiteren Stoffen berichtet. Viele dieser Verfahren wurden von Lau-

- ⁸) Vgl. H. S. Booth u. R. M. Bidwell, Chem. Reviews 44, 477 [1949].
- ⁴) Vgl. H. W. B. Roozeboom: Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkt der Phasenlehre, Teil II, Vieweg, Braunschweig 1904.
- ⁵) J. P. Kuenen: Theorie der Verdampfung und Verflüssigung von Gemischen und der fraktionierten Destillation, J. A. Barth, Leipzig 1906.
- ⁶) A. Hagenbach, Physik. Z. 1, 481 [1900]; Ann. Physik [4] 5, 276 [1901]; 8, 568 [1902].
- ⁷) Vgl. P. Niggli: Das Magma und seine Produkte, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1937.
- ⁸) Vgl. z. B. G. W. Morey, Econ. Geol. 52, 225 [1957].
- ⁹) G. W. Morey u. J. M. Hesselgesser, Trans. Amer. Soc. mechan. Engr. 73, 865 [1951].
- ¹⁰) G. W. Morey u. J. M. Hesselgesser, Econ. Geol. 46, 821 [1951].
- ¹¹) Vgl. F. G. Smith, Econ. Geol. 48, 14 [1953].
- ¹²) Vgl. A. J. Ellis u. W. S. Fyfe, Rev. pure appl. Chem. 7, 261 [1957].
- ¹³) Vgl. C. W. Correns: Einführung in die Mineralogie, Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1949, S. 189 ff.
- ¹⁴) Vgl. F. J. Turner u. J. Verhoogen: Igneous and Metamorphic Petrology, McGraw-Hill, New York 1960.
- ¹⁵) R. Nacken, Chemiker-Ztg. 74, 745 [1950].
- ¹⁶) A. C. Walker u. E. Buehler, Ind. Engng. Chem. 42, 1369 [1950].
- ¹⁷) Vgl. auch A. Neuhaus, Chemie-Ing.-Techn. 28, 350 [1956].
- ¹⁸) a) R. A. Laudise u. R. A. Sullivan, Chem. Engng. Progr. 55, 55 [1959]. b) Vgl. auch R. A. Laudise u. A. A. Ballman: The Solubility of Quartz under Hydrothermal Conditions, Bell Telephone Laboratories Technical Memorandum, 1960.

dise und Mitarbeitern in den Bell Telephone Laboratories ausgearbeitet¹⁹) (vgl. Tabelle 2).

α -Quarz SiO_2	Zinksulfid ZnS
Aluminimumoxyd Al_2O_3	Bleisulfid PbS
Zinkoxyd ZnO	Cadmiumsulfid CdS
Cadmiumoxyd CdO	Calciumfluorid CaF_2
Bleioxyd PbO	Natriumchlorid NaCl
Vanadiumoxyde V_2O_3 , V_2O_4	Aluminumphosphat AlPO_4
Magnetit Fe_3O_4	Aluminumarsenat AlAsO_4
Nickelferrit NiFe_2O_4	
Zinkferrit ZnFe_2O_4	Yttrium-Eisen-Granat

Tabelle 2

Tabelle 2. Zusammenstellung von Substanzen, deren hydrothermale Kristallzüchtung bis Anfang 1960 gelungen war; nach Laudise und Nielsen¹⁹)

Eine praktisch wichtige, unerwünschte Folge der Löslichkeit von Alkalosalzen und Siliciumdioxyd in komprimiertem Wasserdampf ist die „Versalzung“ von Überhitzern und Turbinen in Hochdruck-Dampfkraftwerken. Falls das Kesselspeisewasser nicht sehr weitgehend gereinigt wurde, können die genannten Stoffe unter technischen Bedingungen (bis etwa 600 °C und 300 atm) in echter Lösung im Dampf auftreten. Sie scheiden sich als störende Krusten dort wieder ab, wo durch Temperaturerhöhung oder Druckverminderung die Dampfdichte sinkt. Darüber existiert eine umfangreiche Literatur²⁰). Wichtige Messungen von Löslichkeiten im Wasserdampf wurden durch dieses Problem angeregt^{21,22}).

Verschiedentlich ist die Möglichkeit der Trinkwasserbereitung aus Seewasser bei hohen Temperaturen und Drücken untersucht worden. Durch Ausnutzung von Phasentrennen etwa im Bereich zwischen 300 und 600 °C scheint prinzipiell ein hoher Durchsatz bei geringem Energieaufwand erreichbar²³). Zur Beurteilung solcher Möglichkeiten wurde das Phasendiagramm Natriumchlorid-Wasser bis 700 °C und 1200 atm ermittelt^{23–25}).

Auch für die Entwicklung von Uran-Kraftwerkreaktoren, die als „Homogenreaktoren“ das Uran mit anderen Komponenten in wässriger Lösung enthalten, sind die Eigenschaften überkritischer Lösungen von Bedeutung. Zwar arbeitet ein derartiger Reaktor in Oak Ridge, USA, zur Zeit nur bis etwa 300 °C, doch sind mäßige örtliche Temperaturerhöhungen nicht ausgeschlossen, die zu unerwünschten Phasentrennen des zunächst homogenen Systems UO_3 – CuO – NiO – SO_3 – H_2O führen könnten. Umfangreiche Löslichkeitsmessungen mit Komponenten dieses Systems bis etwa 400 °C wurden daher u. a. von Marshall und Mitarbeitern ausgeführt²⁶). Danach ist UO_3 auch in überkritischen, fluiden SO_3 – H_2O -Phasen noch löslich. Die höchste kritische Temperatur im System SO_3 – H_2O liegt bei 670 °C, d. h. fast 300 °C höher als die des reinen Wassers²⁷).

Die hier aufgezählten Problemkreise, für welche die überkritischen fluiden Lösungen von Bedeutung sind, werden sich sicherlich in Zukunft noch vermehren. Hingewiesen sei nur auf die Möglichkeit, bei überkritischen Temperaturen und flüssigkeits-ähnlichen Dichten die weitgehende Mischarbarkeit des Wassers mit unpolaren Stoffen zu nutzen (vgl. Abschnitt III).

- ¹⁹) R. A. Laudise u. J. W. Nielsen: Hydrothermal Crystal Growth, Bell Telephone Laboratories Technical Memorandum, 3. 2. 1960. Wird erscheinen in F. Seitz u. D. Turnbull: Solid State Physics, Academic Press.
- ²⁰) Vgl. z. B. H. Küchen, Mitt. Vereinig. Großkesselbesitzer 29, 141 [1954].
- ²¹) O. Fuchs, Z. Elektrochem. 47, 101 [1941].
- ²²) V. Sastry, Dissertation, Karlsruhe 1957.
- ²³) G. C. Kennedy, Proc. of the Second Plowshare Symposium, May 1959, San Francisco, Calif., Part IV, S. 4–7, UCRL-5678.
- ²⁴) R. L. Olson: „Heat Requirements for the High Pressure Distillation of Sea Water“, ebenda, Part IV, p. 8–12, UCRL-5678.
- ²⁵) A. Ölander u. H. Liander, Acta chem. scand. 4, 1437 [1950].
- ²⁶) Vgl. z. B. W. L. Marshall u. Mitarbb.; in Reactor Chemistry Division, Annual Progress Report, Period ending Jan. 31, 1960; ferner in Homogeneous Reactor Program, Quarterly Progress Report, Period ending July 31, 1960 ORNL-2931, UC-4-Chemistry General and ORNL-3004, UC-81-Reactors-Power.
- ²⁷) I. E. Stuckey, in C. H. Secoy u. H. F. McDuffie: Aqueous Systems at Elevated Temperatures, HRP-Quarterly Progress Report, Period Ending July 31, 1957, Oak Ridge National Laboratory, USA.

Zunächst ist es notwendig, unsere Kenntnis der physikalisch-chemischen Eigenschaften solcher überkritischen Lösungen wesentlich zu erweitern. Es ist naheliegend, das überkritische Wasser als wichtigstes Beispiel für ein stark polares, gasförmiges Lösungsmittel zu untersuchen.

II. Einige physikalische Eigenschaften des überkritischen Wassers

1. Dichte

Viele Erscheinungen in überkritischen wässrigen Lösungen lassen sich am besten verstehen, wenn man sie als Funktion von Temperatur und Gesamtdichte diskutiert. Oft handelt es sich zunächst um Lösungen mit geringem Molenbruch des Gelösten, bei denen man die unbekannte Gesamtdichte der Lösung durch die Dichte des reinen Wassers unter gleichen Bedingungen näherungsweise ersetzen kann. Da die Meßdaten – z. B. die Leitfähigkeit überkritischer Elektrolytlösungen – meist als Funktion von Temperatur und Druck anfallen, sind zur weiteren Auswertung mindestens die PVT-Daten des Wassers nötig.

Die kritischen Daten des Wassers sind:

$$t_k = 374,2^\circ\text{C}, P_k = 221,3 \text{ bar}, \rho_k = 0,32 \text{ g/cm}^3$$

PVT-Daten für den Bereich bis 800 °C und 500 bar kann man den VDI-Dampftafeln²⁸⁾ entnehmen^{29), 30)}. PVT-Messungen bis 650 °C und 1000 bar wurden von Kirillin und Mitarbeitern veröffentlicht³¹⁾. Darüber hinaus führen nur

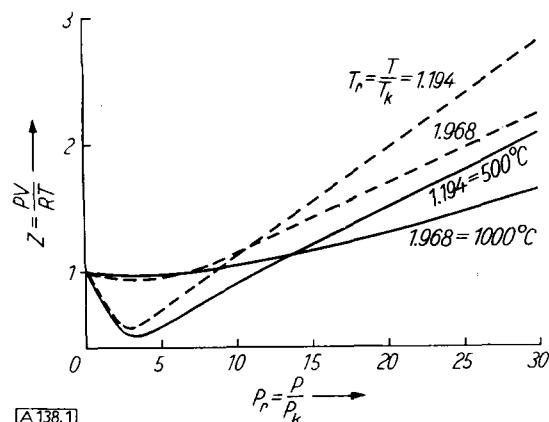


Abb. 1. Kompressionskoeffizient z für Wasser als Funktion des reduzierten Drucks für zwei reduzierte Temperaturen (—). Zum Vergleich mittlere z -Werte für einfache unpolare Gase (nach L. C. Nelson u. E. F. Obert, Northwestern Technological Institute, Evanston, Ill., 1953) (---)

die Messungen von Kennedy und Mitarbeitern^{32–34)}, die bis 750 °C und 1400 bar bzw. 905 °C und 400 bar reichen. Die Meßwerte³⁴⁾ sind bis 1000 °C und 1400 bar, in einer älteren Publikation³⁵⁾ bis 2500 bar extrapoliert. Löslichkeits- und Leitfähigkeitsmessungen lassen sich bei diesen Temperaturen jedoch noch bis zu höheren Drucken ausführen. Um dafür PVT-Daten zu bekommen, stehen bisher nur die Stoßwellenmessungen von Rice und Walsh³⁶⁾ zur Ver-

²⁸⁾ E. Schmidt: VDI-Wasserdampftafeln, Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 5. Aufl. 1960.

²⁹⁾ Vgl. auch J. Hilsenrath u. Mitarbb.: „Tables of Thermal Properties of Gases“, Nat. Bur. Standards Circular 564, Washington 1955.

³⁰⁾ Vgl. die kritische Diskussion experimenteller PVT-Werte des Wassers im kritischen Bereich von E. S. Nowak, R. J. Grosh u. P. E. Liley, Trans. ASME Ser. C 83, No. 1, 1, 14 [1961].

³¹⁾ In M. P. Wukalowitsch: Thermodynamische Eigenschaften des Wassers und des Wasserdampfes, VEB Technik, Berlin 1958.

³²⁾ G. C. Kennedy, W. L. Knight u. W. T. Holser, Amer. J. Sci. 256, 590 [1958].

³³⁾ W. T. Holser u. G. C. Kennedy, ebenda 256, 744 [1958].

³⁴⁾ W. T. Holser u. G. C. Kennedy, ebenda 257, 71 [1959].

³⁵⁾ G. C. Kennedy, ebenda 248, 540 [1950].

³⁶⁾ J. M. Walsh u. M. H. Rice, J. chem. Physics 26, 815 [1957]; M. H. Rice u. J. M. Walsh, ebenda 26, 824 [1957].

fügung, die die Wasserdichte bis 1000 °C und zwischen 25 und 250 kbar ergeben. Der hier besonders interessante Bereich oberhalb 300 °C und zwischen 2,5 und 25 kbar muß durch Interpolation überbrückt werden. Will man bei 500, 750 und 1000 °C jeweils die Dichte von 1 g/cm³ herstellen, so sind nach dieser Interpolation etwa 9, 13 und 18 kbar nötig. Abb. 1 zeigt den „Kompressionskoeffizienten“ $z = PV/RT$ des Wassers für zwei Temperaturen als Funktion des reduzierten Drucks im Vergleich zum Verhalten unpolarer Stoffe wie Argon, N₂ oder CH₄. Wenn das Theorem der übereinstimmenden Zustände erfüllt wäre, sollten die Kurven für gleiche reduzierte Temperaturen sich decken. Tatsächlich weicht das Verhalten des Wassers erheblich von dem der unpolaren Gase ab.

2. Dielektrizitätskonstante

Die Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten ϵ von Temperatur und Dichte hat besonderes Interesse für die Diskussion der Ionendissoziation in überkritischem Wasser. Meßwerte von ϵ im überkritischen Bereich sind bisher nur für das enge Intervall zwischen 378 und 392 °C und für Dichten zwischen 0,1 und 0,5 g/cm³ von Fogo, Benson und Copeland³⁷⁾ publiziert worden. Für flüssiges Wasser unter dem Sättigungsdruck wurde ϵ von 0 bis 370 °C von Wyman³⁸⁾ und Akerlof und Oshry³⁹⁾ gemessen. Im verdünnten Dampf ist bei allen Temperaturen $\epsilon \approx 1$. Damit liegen zwar ϵ -Werte für alle Wasserdichten zwischen 0 und 1 g/cm³ vor, aber jeweils nur für eine oder sehr wenige, dicht zusammenliegende Temperaturen. Als bekannt kann also der Verlauf von ϵ entlang der Gleichgewichtskurve Dampf-Flüssigkeit (gestrichelte Kurve der Abb. 2) angesehen werden. Für höhere Temperaturen muß versucht werden, ϵ -Werte zu berechnen⁴⁰⁾. Dazu wird die Gleichung von Onsager und Kirkwood⁴¹⁾ benutzt:

$$(1) \quad (\epsilon - 1)(2\epsilon + 1) = 12\pi N \left[\alpha + \frac{\mu^3}{3kT} \left(1 - \frac{3,28\alpha}{\mu^2} \right)^{-1} \cdot f \right]$$

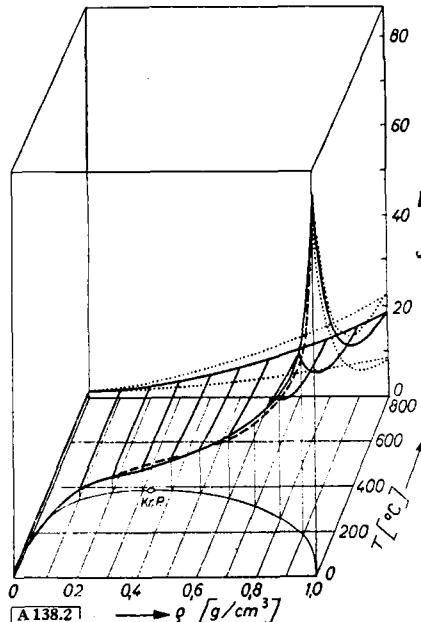


Abb. 2. Dielektrizitätskonstanten des Wassers⁴⁰⁾.
 --- = Gemessene Werte für Flüssigkeit und Dampf im Gleichgewichtszustand.
 — = Berechnet nach Gl. (1).
 = Berechnet mit $f = 3,10$ und $f = 1,00$ (obere und untere Kurven, vgl. Text)

³⁷⁾ I. K. Fogo, S. W. Benson u. C. S. Copeland, ebenda 22, 208, 212 [1954].

³⁸⁾ J. Wyman jr., Physic. Rev. 35, 623 [1930].

³⁹⁾ C. C. Akerlof u. H. I. Oshry, J. Amer. chem. Soc. 72, 2844 [1950].

⁴⁰⁾ E. U. Franck, Z. physik. Chem. N. F. 8, 107 [1956].

⁴¹⁾ I. G. Kirkwood, J. chem. Physics 7, 911 [1939].

N ist die Molekelnzahl in cm^3 , α die Polarisierbarkeit, μ das Dipolmoment der isolierten Moleküle, α der mittlere Abstand zwischen Molekelnachbarn. Der Faktor f berücksichtigt die Wasserstruktur und enthält eine Funktion der Zahl z der nächsten Nachbarn einer Molekel und des Winkels γ zwischen den Dipolmomenten benachbarter Moleküle. Für flüssiges Wasser von 25°C erhält man $f = 3,10$ und $\epsilon = 79$ (Meßwert: 78,5). Für höhere Temperaturen können keine Voraussagen über z und γ gemacht werden, doch ist f sicherlich abhängig von Temperatur und Dichte. Es gelingt nun, f und damit Gl. (1) empirisch an die gemessenen ϵ -Werte der Gleichgewichtskurve durch den Ansatz (2) anzupassen:

$$(2) \quad f = 1 + \frac{153}{V \cdot T^{0,25}}$$

Darin ist V das Molvolumen in cm^3/Mol . Setzt man Gl. (2) in Gl. (1) ein und benutzt $\mu = 1,84 \cdot 10^{-18} \text{ cgsE}$, $\alpha = 1,5 \text{ \AA}^2$ und $\alpha \sim V^{1/3}$, so erhält man die ausgezogenen Isochoren der Abb. 2, die an der Gleichgewichtskurve nur wenig von den Meßwerten abweichen.

Der obere punktierte Verlauf in der Abb. 2 ergibt sich mit $f = 3,10$ für alle Temperaturen und Dichten, d. h. unter der wenig wahrscheinlichen Annahme, daß die im flüssigen Wasser bei 25°C vorhandene Molekelerorientierung überall erhalten bleibt. Der untere punktierte Verlauf entspricht der Annahme, daß der Orientierungsfaktor f bei 800°C und der Dichte 1 g/cm^3 bereits auf den geringsten Wert, $f = 1,00$, gesunken sei. Solange nicht weitere Messungen vorliegen, wird die ausgezogene Fläche zwischen den beiden Grenzfällen als die wahrscheinlichste angesehen. Tabelle 3 bringt einige Zahlenwerte. Es zeigt sich, daß die extrem hohen Dielektrizitätskonstanten des Wassers auf einen engen Bereich niedriger Temperaturen und hoher Dichten beschränkt sind. Bei überkritischen Temperaturen und mittleren Dichten sind ϵ -Werte ähnlich denen in polaren organischen Lösungsmitteln zu erwarten.

$T [\text{ }^\circ\text{C}]$	$\rho [\text{g/cm}^3]$	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
400		3,1	6,9	12,5	20,4	31
500		2,8	6,1	10,9	17,6	27
600		2,6	5,3	9,7	15,5	23
800		2,2	4,6	7,9	13,0	18
Benzol		2,3		Benzaldehyd	18	
Dioxan		3,0		Äthanol	24,3	
Essigsäure		6,2		Methanol	32,6	
Pyridin		12,3		Nitromethan	29,4	

Tabelle 3

Tabelle 3. Berechnete Dielektrizitätskonstanten des Wassers bei überkritischen Temperaturen nach Gl. (1) und (2)⁴⁰). Zum Vergleich ϵ -Werte einiger flüssiger organischer Lösungsmittel bei Raumtemperatur

3. Viscosität

Zur Beurteilung von Transportvorgängen in den überkritischen Lösungen ist die Kenntnis der Viscosität des Wassers bei hohen Temperaturen und Dichten besonders aufschlußreich. Das gilt nicht nur für die Massenströmung. Auch die Diffusion gelöster Moleküle und Ionen lässt sich in gewissen Bereichen mit Hilfe der Viscosität abschätzen. Die Situation ist ähnlich wie bei der Dielektrizitätskonstanten. Es gibt Meßwerte der Viscosität für Dampf und Flüssigkeit unter Sättigungsbedingungen und außerdem Werte für den ungesättigten Dampf bis zu mäßiger Kompression. Doch gibt es keine Messungen bei hohen Temperaturen und hohen Dichten. Bis solche Daten vorliegen, muß man versuchen, sie nach plausiblen Ansätzen wenigstens annähernd zu berechnen.

Abb. 3 zeigt bis 800°C die Viscosität η_0 für Dampf von sehr kleiner Dichte und dazu η_1 für konstante, hohe Dichte $\rho_1 = 1 \text{ g/cm}^3$. Außerdem sind gestrichelt die Meßwerte von Sigwart⁴²) für Dampf und Flüssigkeit im Sättigungszustand, η_s , eingetragen. η_s ist eine Mittelung aus verschiedenen Messungen²⁹). η_1 ist bis 75°C gemessen⁴³) und von dort bis zur kritischen Temperatur aus η_s berechnet worden⁴⁰).

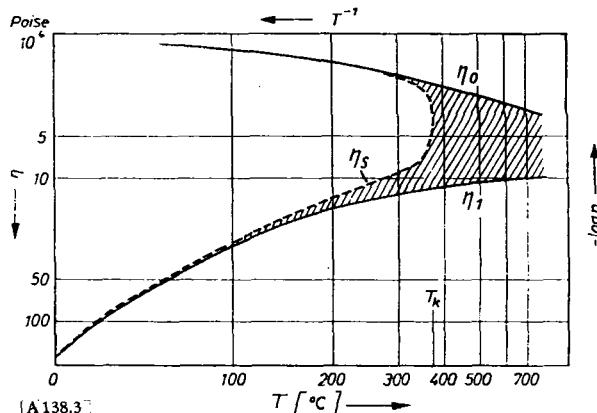


Abb. 3. Viscosität des Wassers⁴⁰).
 η_0 = Viscosität des Wasserdampfs bei sehr kleiner Dichte (~ Atmosphärendruck).
 η_1 = Viscosität des Wassers bei der Dichte 1 g/cm^3 .
 η_s = Viscosität von Dampf und Flüssigkeit im Gleichgewichtszustand⁴²).

Die Extrapolation bis 800°C beruht auf der Theorie der Transportvorgänge von Eyring⁴⁴) und berücksichtigt die Temperaturabhängigkeit der Aktivierungsenergie. Bei Raumtemperatur unterscheiden sich die Viscositäten von Flüssigkeit und Dampf noch um 2 Größenordnungen. Da aber mit steigender Temperatur die Viscosität des verdünnten Dampfes zunimmt, während sie bei hohen „flüssigkeitsartigen“ Dichten mit wachsender Temperatur abnimmt, schrumpft der Quotient η_1/η_0 bis 600°C etwa auf den Wert 3 zusammen. Dadurch wird die Aufgabe, η -Werte für mittlere Dichten zu finden, erleichtert (schräffierter Bereich der Abb. 3).

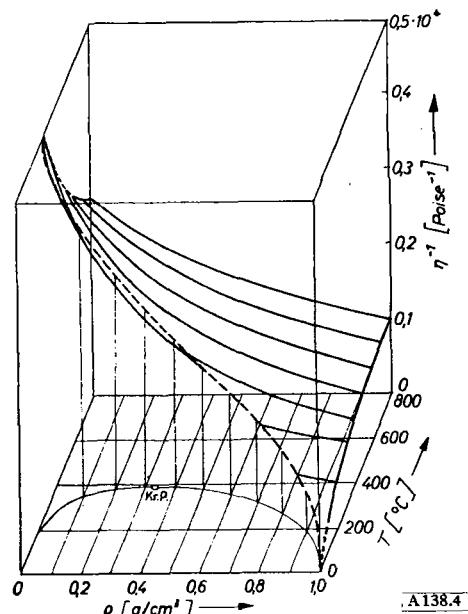


Abb. 4. Reziproke Viscosität des Wassers⁴⁰).
— — — = gemessen; — — = berechnet.

⁴²⁾ K. Sigwart, Forsch. Gebiete Ingenieurwes. 7, 125 [1936].

⁴³⁾ P. W. Bridgman: The Physics of High Pressure, J. Bell & Sons, London 1952.

⁴⁴⁾ Vgl. S. Glasstone, K. J. Laidler u. H. Eyring: Theory of Rate Processes, Mc Graw-Hill, New York 1941.

Die einfachste Näherung wäre, bei überkritischer Temperatur lineare Isothermen zwischen η_0 und η_1 anzunehmen. Viscositätsmessungen an unpolaren Gasen bei überkritischen Temperaturen und hohen Drücken⁴⁵⁻⁴⁷⁾ ergeben jedoch gekrümmte η -p-Kurven. Einen solchen Verlauf liefert auch die kinetische Gastheorie mit den Ansätzen von Enskog^{45,46)}, denen das Modell starrer unpolarer Kugelmoleküle zugrunde liegt. Eine sorgfältige Prüfung⁴⁸⁾ ergab jedoch, daß zumindest im Temperatur- und Dichtebereich der Abb. 3, die Anwendung der Enskog-Gleichung auf die Wasser-Viscosität nicht annähernd befriedigt. Das Modell ist offenbar ungenügend. Deshalb wurde eine schon früher mit gewissem Erfolg benutzte Gleichung verwandt, die auf einer nichtlinearen Mitteilung der für kleine und große Dichten gültigen Viscosität beruht⁴⁹⁾. Abb. 4 zeigt das Ergebnis. Dort ist η^{-1} aufgetragen, weil die reziproke Zähigkeit bei hohen Dichten der Ionenbeweglichkeit proportional ist.

Tabelle 4 enthält einige Zahlenwerte und zum Vergleich Viscositäten verschiedener Gase und Flüssigkeiten bei 20 °C und Atmosphärendruck. Es sei noch einmal betont, daß die Viscositätswerte des überkritischen Wassers nur Schätzwerte sind, die durch Messungen verbessert werden müssen. Doch wird dadurch nicht die Tatsache berührt, daß die Viscosität dieses überkritischen Mediums trotz flüssigkeitsähnlicher Dichte wesentlich geringer als die der leichtest beweglichen flüssigen Lösungsmittel bei Raumtemperatur ist.

ρ [g/cm³]	~ 0,0*	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
T [°C]						
400	2,3	3,7	5,3	7,1	9,2	10,7
500	2,7	3,9	5,3	7,0	8,7	10,3
600	3,1	4,2	5,5	7,0	8,5	10,1
800	3,9	4,7	5,9	7,1	8,3	9,8
Wasserstoff	0,9		Hexan	32		
Luft	1,8		Methanol	58		
fl. Ammoniak (b. ~10 atm)	22		Benzol	65		
Diäthyläther	24		Wasser	100		

Tabelle 4

*) Dampf bei Atmosphärendruck⁴⁹⁾.

Tabelle 4. Schätzwerte der Viscosität des Wassers bei überkritischen Temperaturen⁴⁹⁾ in 10⁻⁴ Poise. Zum Vergleich Viscositäten von Gasen und Flüssigkeiten bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck

III. Löslichkeit

Bringt man einen zweiten Stoff in überkritisches Wasser, so kann dieser entweder völlig oder nur begrenzt mit dem Wasser mischbar sein. Im letzten Fall entstehen mindestens zwei Phasen, deren Begrenzungen in einem Molenbruch-Temperatur-Druck-(x-T-p)-Diagramm dargestellt werden können. Isothermen oder Isobaren auf diesen Phasengrenzflächen sind „Löslichkeitskurven“. Zunächst soll hier die Gestalt einiger Phasendiagramme, vor allem im kritischen Bereich, besprochen werden^{4, 5, 50-52)}. Anschließend wird die statistische Berechnung von Löslichkeiten in dichten Gasen diskutiert. In beiden Fällen werden nur Systeme aus zwei Komponenten behandelt.

1. Phasengleichgewichte

Zur Beschreibung der Phasengleichgewichte soll die x-T-p-Darstellung dienen. Angenommen wird, daß im festen Zustand keine Löslichkeit und im flüssigen Zustand zumindest bei höheren Temperaturen keine Mischungslücke auftritt. Hinsichtlich der kritischen Temperaturen des Wassers (T_{k1}) und des zweiten Stoffes (T_{k2}), sollen

- ⁴⁵⁾ J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss u. R. B. Bird: Molecular Theory of Gases and Liquids, Wiley, New York 1954.
- ⁴⁶⁾ E. U. Franck u. W. Jost, Z. Elektrochem. 62, 1054 [1958].
- ⁴⁷⁾ S. D. Hamann: Physico-Chemical Effects of High Pressure, Butterworth, London 1957.
- ⁴⁸⁾ K. H. Dudziak, Diplomarbeit, Göttingen 1959.
- ⁴⁹⁾ E. U. Franck, Chemie-Ing.-Techn. 25, 442 [1953].
- ⁵⁰⁾ I. S. Rowlinson: Liquids and Liquid Mixtures, Butterworth, London 1959.
- ⁵¹⁾ I. S. Rowlinson u. M. J. Richardson, Advances chem. Physics 2, 85 [1959].
- ⁵²⁾ Vgl. auch G. Kortüm u. H. Buchholz-Meisenheimer: Die Theorie der Destillation und Extraktion von Flüssigkeiten, Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1952.

zwei Fälle unterschieden werden. Im ersten Fall ist T_{k2} kleiner oder vergleichbar mit T_{k1} . Im zweiten Fall ist T_{k2} sehr viel größer als T_{k1} und möglicherweise ist sogar die Tripelpunktstemperatur von „2“ (T_{t2}) höher als T_{k1} . In beiden Fällen gibt es eine kritische Kurve, die von den kritischen Punkten der reinen Stoffe ausgeht (vgl. Abb. 5a,b,c).

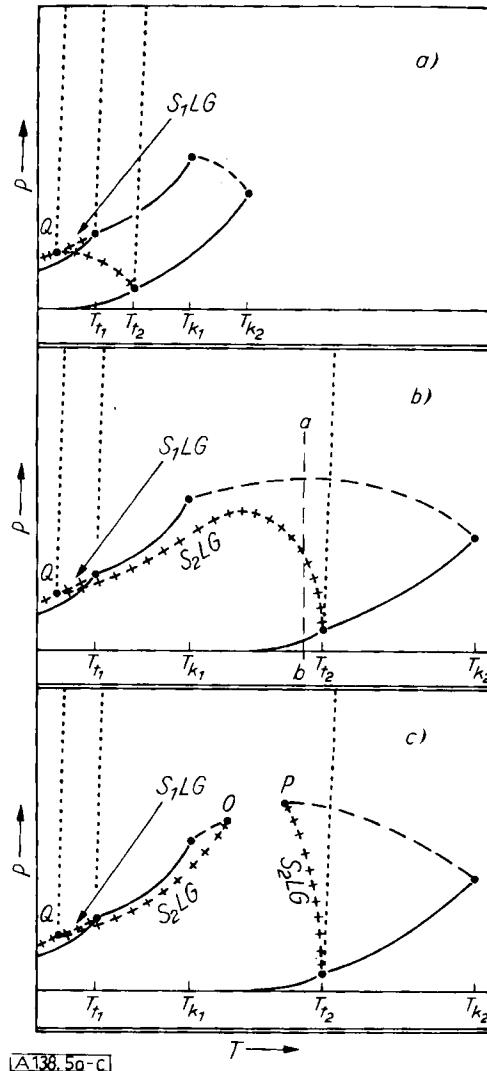


Abb. 5a, b, c). Projektion ausgezeichnete Kurven des PTx-Phasendiagramms für zwei Komponenten auf die P-T-Ebene.
 — = Dampfdruckkurven; = Schmelzdruckkurven, bzw. von Q ausgehend die Projektion der Dreiphasenfläche S_1S_2L ; - - - = Kritische Kurven; + + + = Projektion einer Dreiphasenfläche (SLG = fest - flüssig - gasf.). T_{k1} , T_{k2} = Kritische Temperaturen; T_{t1} , T_{t2} = Tripelpunkttemperaturen; O, P = Kritische Endpunkte; Q = Quadrupelpunkt

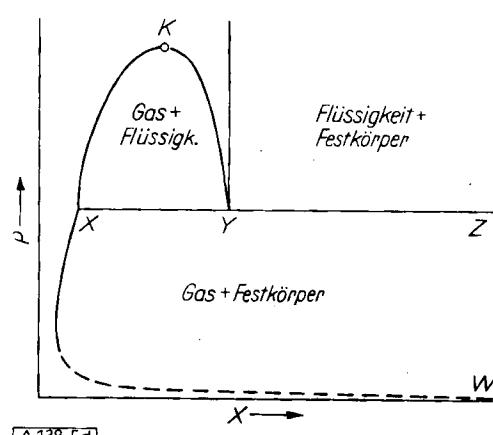


Abb. 5d. P-x-Diagramm für zwei Komponenten bei einer Temperatur zwischen T_{k1} und T_{k2} (Schnitt a---b in der Abb. 5b).

Im ersten Fall ist die kritische Kurve meist ununterbrochen, und sehr häufig wird sie nicht zu Temperaturen reichen, die sowohl über T_{k1} wie T_{k2} liegen (vgl. Abb. 5a). Doch gibt es Systeme, wie z. B. H_2O-SO_3 , bei denen die kritische Kurve eine Maximaltemperatur besitzt, die erheblich höher als T_{k1} und T_{k2} liegt. Tritt kein solches Maximum auf, so ist die Substanz „2“ oberhalb von beiden kritischen Temperaturen in jedem Verhältnis mit überkritischem Wasser mischbar. Das gilt, wie neuere Messungen zeigen, zumindest ab 500 °C für Wasser-Kohlendioxyd⁵³⁾ und Wasser-Argon⁵⁴⁾. Abb. 6 zeigt den Druck von H_2O-CO_2 -Mischungen bei 600 °C für konstante Gesamtdichten. Auffallend ist die geringe Krümmung dieser Isochoren. Analoge Kurven für H_2O-Ar sind konkav gegen die x-Achse gekrümmmt. Es ist anzunehmen, daß auch andere niedrig siedende Stoffe mit überkritischem Wasser in weiten Druckbereichen völlig mischbar sind.

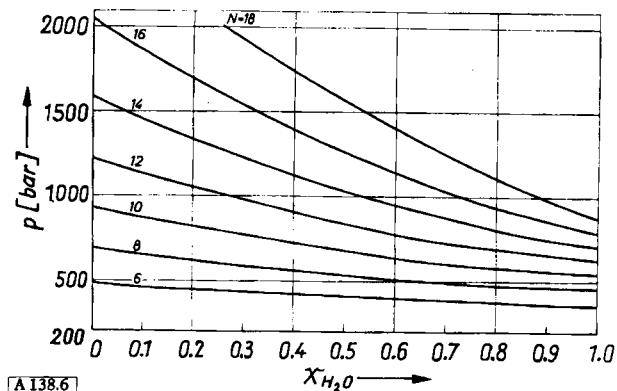


Abb. 6. Druck von CO_2-H_2O -Mischungen bei 600 °C⁵³⁾.
 x_{H_2O} = Molenbruch des Wassers. N = Gesamtdichte in mol/l.

Auch im zweiten der oben genannten Fälle ist eine ununterbrochene kritische Kurve zwischen T_{k1} und T_{k2} möglich (vgl. Abb. 5b), doch nähert sich die Kurve Q-T_{t2} bereits sehr der kritischen Kurve. Abb. 5d erläutert die Bedeutung von Q-T_{t2} durch ein x-p-Diagramm für eine Temperatur zwischen T_{k1} und T_{t2} (a...b) in der Abb. 5b). „K“ bezeichnet den Durchstoßpunkt der kritischen Kurve. Die zwei Dreiphasenpunkte X und Y liegen auf der Kurve Q-T_{t2}. Diese Kurve ist also der Ort gleichzeitiger Existenz von Gas, Flüssigkeit und Festkörper „2“. Daher ist sie die Dampfdruckkurve der an „2“ ständig gesättigten Lösung. Der ausgezogene, linke Teil der Isotherme XW der Abb. 5d würde üblicherweise als Löslichkeitskurve des Feststoffs „2“ im komprimierten Gas „1“ bezeichnet werden. Abb. 7 zeigt als ein Beispiel einen Teil der kürzlich von Sourirajan und Kennedy⁵³⁾ gemessenen Isothermen im Phasendiagramm $H_2O-NaCl$, die des logarithmischen Maßstabs des Molenbruchs wegen verzerrt sind. Die ausgezogenen Isothermen entsprechen den Kurven XKY und dem linken Teil der Kurve XW im schematischen Diagramm 5d. Die zwei gestrichelten Kurven sind die Orte der Punkte X und Y und geben die Molenbrüche von Gas und Flüssigkeit im Dreiphasengleichgewicht an. Daraus geht hervor, daß der Dampfdruck einer gesättigten NaCl-Lösung ein Maximum bei etwa 600 °C und 400 bar besitzt.

Abb. 7 zeigt, daß die kritische Kurve im System $H_2O-NaCl$ die Begrenzung des Zweiphasenraumes fest-flüssig nicht schneidet. Dies ist jedoch möglich in Fällen, wo die Löslichkeit des Feststoffes „2“ sehr klein ist. Dann erhält man

⁵³⁾ E. U. Franck u. K. Tödheide, Z. physik. Chem. N. F. 22, 232 [1959].

⁵⁴⁾ H. J. Greenwood, Carnegie Institution of Washington Year Book 59, 58 [1960].

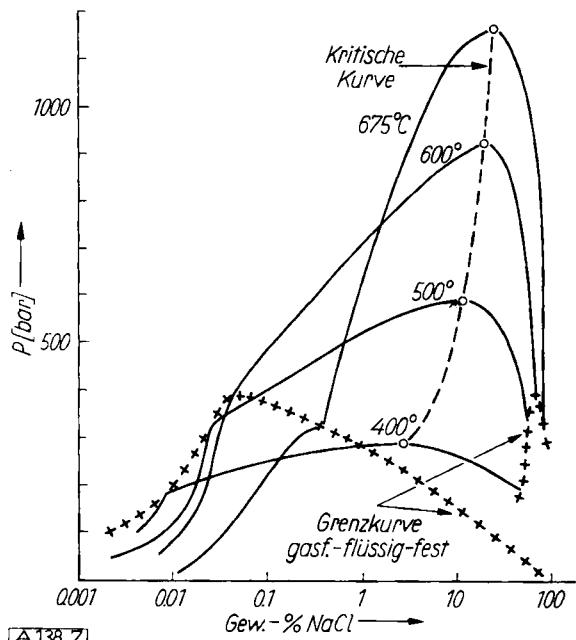


Abb. 7. Isothermen im Phasendiagramm des Systems $H_2O-NaCl$ nach Messungen von Sourirajan und Kennedy⁵³⁾.

p-T-Diagramme vom Typ der Abb. 5c, in der die kritische Kurve an den sogenannten „kritischen Endpunkten“ O und P unterbrochen ist. Bei Temperaturen zwischen O und P existieren nur Gasphase und reiner Feststoff „2“. Ein Beispiel dafür bietet das System H_2O-SiO_2 , dessen oberer kritischer Endpunkt kürzlich von Kennedy⁵⁵⁾ bestimmt wurde (Abb. 8). Der untere kritische Endpunkt liegt in diesem Fall in unmittelbarer Nähe des kritischen Punktes von reinem Wasser⁵⁶⁾.

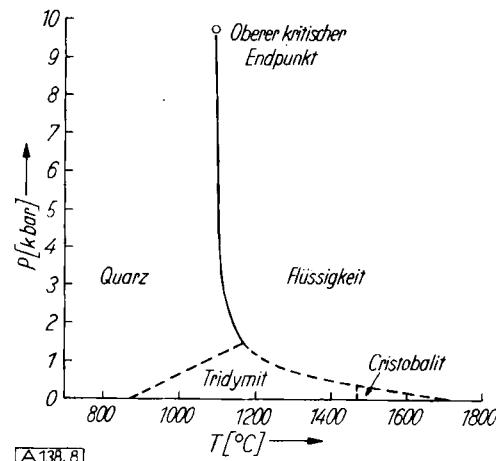


Abb. 8. Oberer kritischer Endpunkt des Systems H_2O -Quarz nach Kennedy⁵⁵⁾.

— Projektion der Dreiphasenfläche Gas — Flüssigkeit — fester Quarz auf die P-T-Ebene (vgl. Kurve T_{t2}-P der Abb. 5c).

2. Berechnung der Löslichkeit

Lösungsgleichgewichte zwischen reinen Feststoffen und komprimierten Gasen sind einer statistisch-mechanischen Behandlung verhältnismäßig leicht zugänglich^{51, 57, 58)}. Bringt man einen festen Stoff „2“ in ein hochverdichtetes Gas „1“, so nimmt die Dampfdichte von „2“ zu — u. U. um

⁵⁵⁾ G. C. Kennedy, G. J. Wasserburg, H. C. Heard u. R. C. Newton: The Upper Three Phase Regions in the System SiO_2-H_2O . Publication No. 150, Institute of Geophysics, Univ. of California, Los Angeles 1960.

⁵⁶⁾ G. C. Kennedy, Econ. Geol. 45, 629 [1950].

⁵⁷⁾ J. S. Rowlinson, in S. Flügge: Handbuch der Physik, Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1958, Bd. 12, S. 57.

⁵⁸⁾ E. U. Franck, Z. physik. Chem. N. F. 6, 345 [1956].

mehrere Größenordnungen. Diese Dampfdichtevergrößerung oder Löslichkeit beruht auf zwei Ursachen: Zunächst wird durch den äußeren Druck die freie Energie des Bodenkörpers „2“ und damit dessen Dampfdichte erhöht. Man nennt dies den „Poynting-Effekt“⁵⁹⁾. Ungleich wichtiger ist bis zu Drucken von einigen tausend bar die zweite Ursache: Die Wechselwirkung zwischen den Molekülen „1“ und „2“ in der dichten Gashypothese. Wenn in der Gasmischung der Molenbruch x_2 klein gegen x_1 , die Wechselwirkung zwischen „1“ und „2“ gering und die Gesamtdichte der Mischung nicht zu hoch ist, so läßt sich die Dampfdichteerhöhung von „2“ gut durch Virialkoeffizienten darstellen⁶⁰⁻⁶³⁾. In manchen Fällen gelingt es sogar, mit einfachen Molekellmodellen die zweiten und dritten Virialkoeffizienten und damit die Dampfdichteerhöhung vorauszusagen⁶⁴⁾.

Diese Methode versagt jedoch bei sehr hoher Dichte und starker Wechselwirkung, wie zum Beispiel bei den Salzen im überkritischen Wasser. Hier bewährt sich ein anderes Verfahren⁵⁸⁾. Dabei wird im Gasraum die Bildung von Assoziaten nach

$$(3) \quad "2" + n \cdot "1" = "21_n"$$

angenommen, wobei n Werte von 0 bis m , der — etwa sterisch bedingten — maximalen Assoziationszahl annehmen kann. Dann ist der analytisch bestimmbare Molenbruch des Gelösten:

$$(4) \quad x_s \equiv \sum_0^m x_{21n}$$

wenn die Gaslösung verdünnt ist, d. h. wenn $X_2 \ll x_1$ und $x_1 \approx 1$.

Nur für solche verdünnten Lösungen gelten die folgenden Gleichungen. Das chemische Potential einer Komponente „i“ in dem nichtidealen Reaktionsgemisch ist

$$(5) \quad \frac{\mu_i}{RT} = -\ln \Phi_i + \ln \frac{x_i}{V} + \sum_j x_j \frac{2 B_{ij}}{V} + \sum_j \sum_k x_j x_k \frac{3 C_{ijk}}{V^2}$$

Darin sind Glieder mit dritten und höheren Potenzen des reziproken Molvolumens $1/V$ vernachlässigt. Φ_i bedeutet den vom Volumen unabhängigen Teil der Zustandssumme, $x_{i,j,k}$ die Molenbrüche der Komponenten, B_{ij} und C_{ijk} die 2. und 3. Virialkoeffizienten. Die Summierungen Σ und Σ sind über alle in der Mischung vorkommende Komponenten auszuführen. Für eine einzelne Assoziationsreaktion nach Gl. (3) gilt:

$$(6) \quad \mu_2 + n \cdot \mu_1 = \mu_{21n}$$

Man setzt nun in Gl. (6) die chemischen Potentiale entsprechend Gl. (5) ein und summiert über alle Reaktionen. Bezeichnet man mit x_2^0 den Molenbruch von „2“, der sich einstellt, wenn auf den festen Bodenkörper nur dessen eigener Dampfdruck wirkte, so ist die Löslichkeit von „2“ im Gas „1“ gleich X_2/x_2^0 . Es ergibt sich

$$(7) \quad \ln \frac{X_2}{x_2^0} = \frac{V_{2f} P}{RT} + A_{21} + \ln \left[1 - \left(\frac{K_{21}}{V} \exp A_{11} \right)^{m+1} \right] - \ln \left[1 - \left(\frac{K_{21}}{V} \exp A_{11} \right) \right]$$

Hier enthält A_{11} die Virialkoeffizienten von „1“ und A_{21} die Virialkoeffizienten der Wechselwirkung zwischen „1“ und den verschiedenen Assoziaten⁵⁸⁾. K_{21} ist die Gleichgewichtskonstante in cm^3/mol für einen einzelnen Assoziationschritt „21_{n-1}“ + 1 → „21_n“. V_{2f} ist das Molvolumen des festen Bodenkörpers, P der Druck. Dieser erste Term der rechten Seite entspricht dem oben genannten Poynting-Effekt. In vielen Fällen kennt man A_{11} und A_{21} nicht gut genug und kann daher Gl. (7) nicht auswerten. Es lassen sich aber zwei einfache Grenzfälle daraus ableiten, nämlich für mäßige Dichte und schwache Wechselwirkung „2“–„1“:

$$(8) \quad \ln \frac{X_2}{x_2^0} \approx (V_{2f} + K_{21}) \cdot \frac{1}{V}$$

⁵⁹⁾ J. H. Poynting, Philos. Mag. 12, 32 [1881].

⁶⁰⁾ A. Eucken u. F. Bressler, Z. physikl. Chem. A 134, 230 [1928].

⁶¹⁾ H. Braune u. F. Strassmann, ebenda 143, 225 [1929].

⁶²⁾ S. Robin u. B. Vodar, Discuss. Faraday Soc. 15, 233 [1953].

⁶³⁾ A. H. Ewald, Trans. Faraday Soc. 49, 1401 [1953]; 51, 347 [1955].

⁶⁴⁾ A. H. Ewald, W. B. Jepson u. J. S. Rowlinson, Discuss. Faraday Soc. 15, 238 [1953].

und für hohe Dichte und starke Wechselwirkung „2“–„1“:

$$(9) \quad \ln \frac{X_2}{x_2^0} \approx \frac{V_{2f} P}{RT} + m \ln \frac{K_{21}}{V}$$

Im ersten Fall ist der Logarithmus der Löslichkeit proportional zur Gesamtdichte $\frac{1}{V}$ selbst, im zweiten Fall ist er proportional zum Logarithmus der Gesamtdichte. Für beide Fälle gibt es Beispiele. Gl. (9) ließ sich z. B. auf verdünnte Lösungen von KCl im Wasserdampf und teilweise auch auf

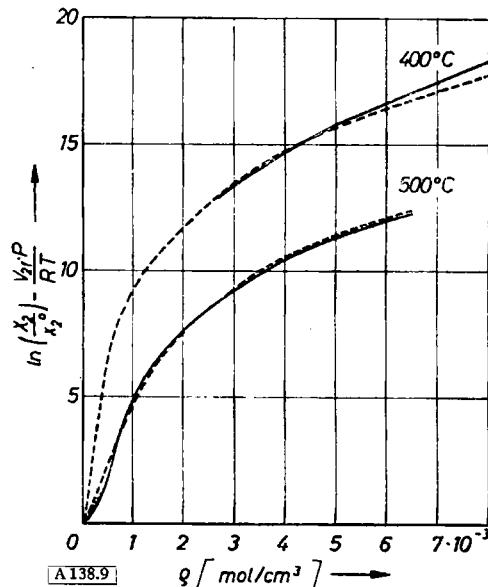


Abb. 9. Löslichkeit von Kaliumchlorid in Wasserdampf
— = Gemessen von Jasmund⁶⁵⁾.
--- = Berechnet nach Gl. (7) und (9).

SiO_2 im Wasserdampf anwenden. Abb. 9 zeigt $\text{KCl}-\text{H}_2\text{O}$ -Meßwerte von Jasmund⁶⁵⁾ als Beispiel. In dem Bereich, in dem Gl. (9) erfüllt ist, kann man die Größe m als Hydratationszahl der im Dampf gelösten Moleküle auffassen. Für die verdünnten dampfförmigen Lösungen erhält man z. B. für KCl $m = 4$ und für $\text{SiO}_2 m = 2$.

IV. Elektrolytische Leitfähigkeit

Da Alkalichloride in normaler wässriger Lösung völlig in Ionen dissoziieren, beim einfachen Verdampfen aber neutrale Moleküle bilden, so stellt sich die Frage nach der Beschaffenheit dieser Salze im überkritischen Wasser. Man muß erwarten, alle Übergänge zwischen verschwindender und volliger Dissoziation zu finden, wenn man Temperatur und Dichte des überkritischen Wassers genügend variiert. Diese Frage ist am einfachsten durch Messung der elektrolytischen Leitfähigkeit zu beantworten.

In Alkoholen, SO_2 , NH_3 und anderen wasserähnlichen Lösungsmitteln wurden solche Messungen schon früher ausgeführt^{3, 6, 11)}. Im Wasser sind sie schwieriger, weil kritische Temperatur und Druck sehr viel höher sind und die Korrosion in der Wärme stärker ist. Spillner⁶⁶⁾ fand bei 400 °C und 300 bar mit einer Lösung von etwa 0,5 g NaCl in 1000 g Wasserdampf keine nennenswerte Leitfähigkeit. Später untersuchten Fogo, Benson und Copeland³⁷⁾ $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ -Lösungen in einem engen überkritischen Temperaturbereich zwischen 378 und 393 °C bis zu 300 bar. Sie erreichten dort Gesamtdichten bis zu 0,4 g/cm³ und fanden bereits Äquivalentleitfähigkeiten des NaCl bis zu $1200 \text{ cm}^2 \text{ Ohm}^{-1} \text{ Mol}^{-1}$, d. h. etwa das Zehnfache des Wertes für Raumtemperatur.

⁶⁵⁾ K. Jasmund, Heidelberger Beitr. Mineralog. Petrogr. 3, 380 [1952].

⁶⁶⁾ F. Spillner, Chem. Fabrik 13, 405 [1940].

In flüssigen Lösungen unter Gleichgewichtsdruck wurde die Leitfähigkeit schon früher durch Noyes⁶⁷⁾ bis 306 °C bestimmt. Auch dort erreicht die Leitfähigkeit bereits etwa das Zehnfache der Standardwerte. In Göttingen wurden in den letzten Jahren die Leitfähigkeiten einer Reihe von Verbindungen in überkritischem Wasser bis 750 °C und maximal 2800 bar gemessen.

Zur Leitfähigkeitsmessung im komprimierten, heißen Medium dienen Autoklaven als Meßzellen⁶⁸⁾ (vgl. Abb. 10). Das Verhältnis von Innen- zu Außendurchmesser ist etwa 1:3. Als Material dienen Co–Cr–Ni–Fe-Legierungen mit sehr hoher Warmfestigkeit. Bei den höchsten Temperaturen und Drucken tritt bereits langsames plastisches Fließen auf. Die maximale Benutzungszeit unter Extrembedingungen – etwa 500 bis 1000 h – kann berechnet werden⁶⁹⁾. Das Gefäß hat einen selbstdichtenden Bridgman-Verschluß und eine Auskleidung aus Pt–Ir–Blech, die als Elektrode dient. Im Zentrum des Innenraums befindet sich die Gegenelektrode, die durch ein langes, enges und porenlloses Rohr aus Sinterkorund isoliert ist. Diese Isolation führt mit der Elektrode im Inneren eines starkwandigen Druckrohres aus der heißen Ofenzone heraus. Oben ist bei Raumtemperatur Dichtung und isolierte Herausführung verhältnismäßig leicht möglich, andererseits wirken in der heißen Zone keine mechanischen Kräfte auf das spröde Korundmaterial. Die Meßflüssigkeit wird von oben durch den engen Mantelraum zwischen Korundrohr und Druckrohr eingepreßt oder abgezogen. Kürzlich wurde ein kleineres Meßgefäß nach die-

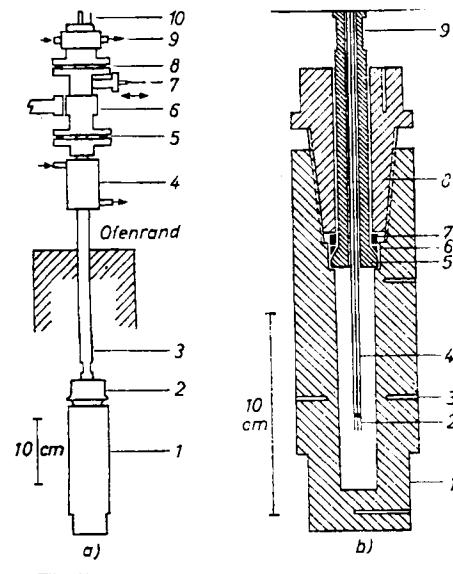
bestimmt, bis sie sehr klein geworden ist. Darauf wird neue Lösung gleicher Zusammensetzung durch eine V4A-Pumpe in den rotglühenden Autoklaven gepreßt und die Messungen bei stufenweise ansteigendem Druck wiederholt. Die Reproduzierbarkeit liegt je nach der Gesamtdichte etwa zwischen 1 und 10 %. Da die gesamte bei der späteren Auswertung berücksichtigte Leitfähigkeitsvariation rund zwei Größenordnungen beträgt, ist diese Streubreite vergleichsweise gering.

Bei der Auswertung wird angenommen, daß die Konzentrationen der Gelösten niedrig genug sind (Molenbrüche 10^{-5} – 10^{-4}), um aus den P–T-Wertepaaren die Gesamtdichte ρ der Lösung mit Hilfe des Zustandsdiagramms des reinen Wassers zu errechnen (vgl. Abschnitt II). Aus den gemessenen Widerständen wird die spezifische Leitfähigkeit κ und daraus nach

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c} [\text{cm}^2 \text{Ohm}^{-1} \text{Mol}^{-1}]$$

mit der Konzentration c die Äquivalentleitfähigkeit Λ des Gelösten errechnet.

Abb. 11 zeigt Λ (KCl) als Funktion von Temperatur und Gesamtdichte⁶⁸⁾. Der Molenbruch ist konstant gleich $1,8 \cdot 10^{-5}$ (entsprechend $\sim 0,001$ m unter Normalbedingungen). Aus den Löslichkeitsbestimmungen geht hervor, daß keine Abscheidung von festem KCl zu befürchten war. Abb. 12 zeigt noch einmal den gleichen Sachverhalt in räumlicher Darstellung.



[A 138.10]

- Abb. 10. Hochdruckzelle für Leitfähigkeitsmessungen⁶⁸⁾.
- a) Meßautoklav (1), Verschluß (2), Druckrohr (3), Kühlmantel (4, 9), Flansche (5, 8), Mittelstück mit Aufhängung (7), Elektrodenanschlüsse (10).
 - b) Meßautoklav (1), Elektrode (2), Thermoelementbohrungen (3), Korundrohr (4), Druckrohr (5), Kupferring (6), Druckring (7), Gewindestopfen (8), Extraktionsnut am Druckrohr (9).

sem Prinzip, jedoch mit Verschlüssen an beiden Enden und schwererer Pt–Ir-Auskleidung gebaut⁷⁰⁾, das bereits Messungen bei 800 °C und 4000 bar erlaubte. Es besteht aus der extrem warmfesten Ni (53 %)–Co–Cr–Mo–Al–Ti-Legierung „Udimet 700“⁷¹⁾.

Das mit der Meßzelle verbundene Leitungssystem besteht aus Kapillaren und Ventilen aus rostfreiem Stahl. Der Druck wird mit geeichten Bourdon-Manometern bzw. Dehnungsmeßstreifen-Zellen, die Temperatur durch vier Thermoelemente an der Autoklavenwand gemessen. Die Leitfähigkeits-Meßbrücke arbeitet zwischen 1 und 16 kHz⁶⁸⁾. Zur Messung wird der Autoklav mit der gut entgasten Meßlösung völlig gefüllt und dann auf die gewünschten Temperatur- und Druckwerte, z. B. 600 °C und 2500 bar, gebracht. Anschließend wird der Druck bei konstanter Temperatur schrittweise von 100 zu 100 bar verringert und jeweils die Leitfähigkeit

⁶⁷⁾ A. A. Noyes u. Mitarbb., Publ. Carnegie Inst. [Washington] 63, 1–352 [1907].

⁶⁸⁾ E. U. Franck, Z. physik. Chem. N. F. 8, 92 [1956].

⁶⁹⁾ Vgl. z. B. H. R. Vorhees, C. M. Sliepcevich u. J. W. Freeman, Ind. Engng. Chem. 48, 872 [1956].

⁷⁰⁾ J. E. Savolainen, W. L. Marshall u. E. U. Franck, Homogenous Reactor Program, Quarterly Progr. Rep., July 31, 1960. ORNL-3004, UC-81-Reactors Power, Oak Ridge Nat. Lab., USA.

⁷¹⁾ Universal Cyclops Steel Corp., Bridgeville, Penn., USA.

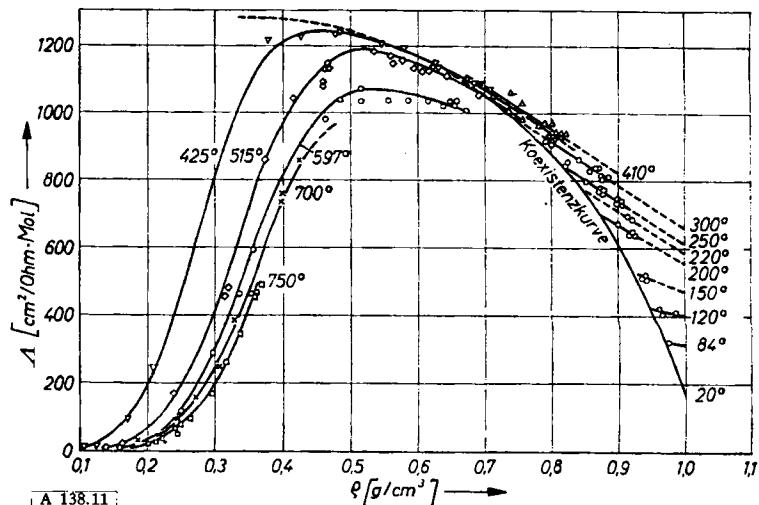


Abb. 11. Äquivalentleitfähigkeit Λ von KCl in KCl–H₂O-Lösungen in Abhängigkeit von Dichte und Temperatur⁶⁸⁾. Der Molenbruch des KCl ist konstant $1,8 \cdot 10^{-5}$ ($\sim 0,001$ m unter Normalbedingungen), Temperaturen in °C.

In der Dichte-Temperatur-Ebene liegt die Gleichgewichtskurve für Dampf und Flüssigkeit. Im Einphasenbereich dahinter sind senkrecht die gemessenen Äquivalentleitfähigkeiten aufgetragen. Besonders auffällig ist bei mittleren Dichten ein Maximum, in dem die Äquivalentleitfähigkeit etwa das Zehnfache der Werte bei Normalbedingungen erreicht (vgl. Abb. 11 und 12 rechts unten). Qualitativ sind die Beobachtungen leicht zu erklären: Bei Dichten etwa unterhalb 0,2 g/cm³ ist KCl zwar schon erheblich im Dampf löslich, aber nur wenig oder gar nicht dissoziert. Der steile Anstieg der Leitfähigkeit oberhalb von 0,2 g/cm³ zeigt, daß die Ionenbildung stark dichteabhängig ist. Bei Dichten von 0,5–0,6 g/cm³ ist die Dissoziation in Ionen etwa vollständig. Die hohen Absolutwerte der Leitfähigkeit beruhen auf der hohen Ionenbeweglichkeit bei hoher Temperatur und verminderter Dichte. Der anschließende nahezu lineare Abfall von Λ zeigt die mit steigender Dichte sinkende Ionenbeweglichkeit. Mit zunehmender Dichte vergrößert man stetig die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels, ähnlich wie das bei Raumtemperatur, z. B. durch Vermischen von Dioxan und Wasser, möglich ist. Nur bleibt im überkritischen Wasser der chemische Charakter des Lösungsmittels unverändert. Es zeigt sich,

daß KCl in weiten Dichteberichen nur ein schwächer oder mäßig starker Elektrolyt ist. Vergrößert man den KCl-Molenbruch, so ist völlige Dissoziation nur bei höheren ϵ -Werten, d. h. bei größerer Dichte, zu erwarten. Das Maximum muß sich dann nach rechts verschieben und der verringerten Beweglichkeit wegen gleichzeitig niedriger werden. Das wurde auch beobachtet⁶⁸⁾.

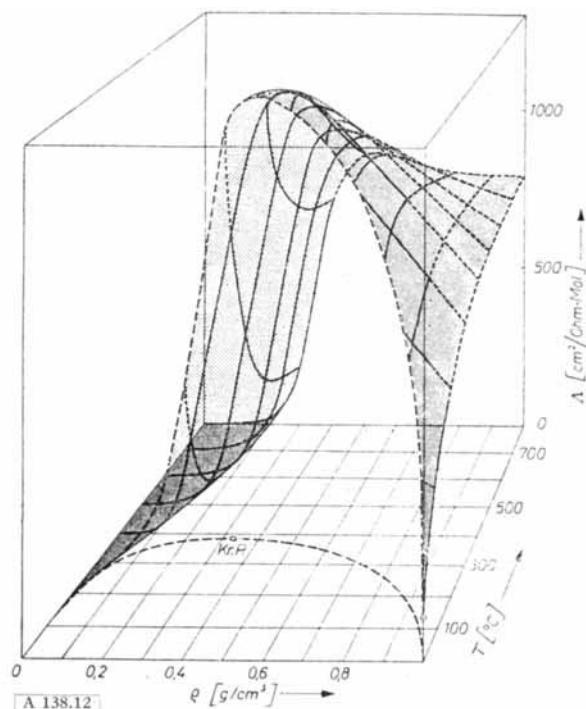


Abb. 12. Gemessene elektrolytische Äquivalentleitfähigkeit Λ von Kaliumchlorid⁶⁸⁾ in Wasser bei unter- und überkritischen Bedingungen. Molenbruch KCl konstant $1,8 \cdot 10^{-5}$ ($\sim 0,001$ m unter Normalbedingungen).

Im gleichen Temperatur- und Dichteberich wurde die Leitfähigkeit von KOH⁷²⁾ und die der übrigen Alkalichloride von LiCl bis CsCl gemessen⁴⁸⁾. Die Unterschiede im Vergleich zum KCl sind gering. Nur beim LiCl ist die Maximalleitfähigkeit etwa 10% geringer und die Temperaturabhängigkeit bei mäßigen Dichten größer.

Wesentlich anders verhält sich Chlorwasserstoff in überkritischem Wasser (Abb. 13). Das Leitfähigkeitsmaximum wird erst bei einer Dichte von etwa 0,8 g/cm³ erreicht. Bei geringeren Dichten ist HCl ein wesentlich schwächerer Elektrolyt als etwa KCl. Interessant ist, daß die Maximalwerte von Λ für HCl und KOH nicht mehr als etwa 10%

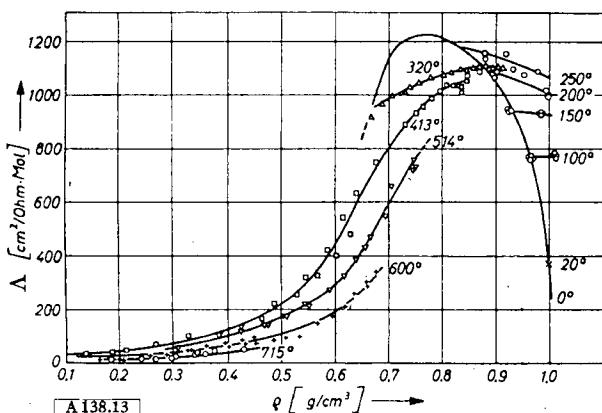


Abb. 13. Äquivalentleitfähigkeit Λ von HCl in HCl-H₂O-Lösungen in Abhängigkeit von Dichte und Temperatur⁷²⁾. Molenbruch x(HCl) = $1,8 \cdot 10^{-4}$ ($\sim 0,01$ m unter Normalbedingungen). Temperaturen in °C.

⁷²⁾ E. U. Franck, Z. physik. Chem. N. F. 8, 192 [1956].

von denen des KCl verschieden sind. Die Extrabeweglichkeit der Wasserstoff- und Hydroxyl-Ionen, die bei Raumtemperatur die Normalbeweglichkeit wesentlich übertrifft, ist bei Temperaturen oberhalb 450 °C und Wasserdichten unterhalb 0,8 g/cm³ nicht mehr merklich. Das bedeutet, daß über Brückenbindungen verknüpfte Wasserassoziate, die die Extrabeweglichkeit ermöglichen können, unter diesen Bedingungen nicht mehr vorkommen.

Außer den genannten Stoffen wurden bisher auch Natriumfluorid⁴⁸⁾, Fluorwasserstoff⁴⁸⁾, Ammoniak⁷³⁾ und Ammoniumchlorid⁷³⁾ in überkritischem Wasser untersucht. NaF und NH₄Cl unterscheiden sich nur wenig von den Alkalichloriden. HF und NH₃ sind jedoch noch wesentlich schwächere Elektrolyte als HCl. Maximalwerte von Λ lassen sich bei diesen Stoffen nicht mehr erreichen (vgl. die ausgewählten Werte der Abb. 14). Lösungen von CO₂ und

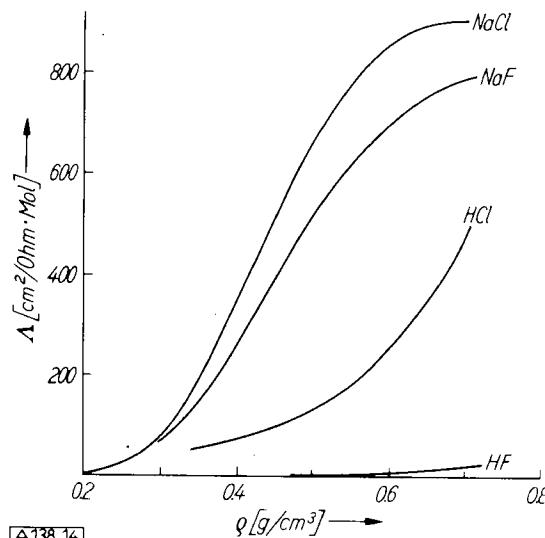


Abb. 14. Äquivalentleitfähigkeit Λ von NaCl, NaF, HCl und HF in H₂O bei 550 °C^{48, 72)}. Molenbruch der Elektrolyte $1,8 \cdot 10^{-4}$ ($\sim 0,01$ m unter Normalbedingungen).

SiO₂ in überkritischem Wasser (vgl. Abschnitt III) zeigten trotz teilweise hoher Konzentrationen keine merkliche Leitfähigkeit.

V. Dissoziationskonstanten

Die Errechnung von Dissoziationskonstanten aus den beobachteten Leitfähigkeiten nach üblichen Verfahren erfordert zusätzliche Messungen — z. B. bei sehr hohen Verdünnungen — die noch nicht durchführbar waren. Außerdem ist die Kenntnis von Lösungsmittelleigenschaften wie Viscosität und Dielektrizitätskonstante nötig, die in überkritischem Wasser noch nicht gemessen wurden. Trotzdem erscheint es berechtigt, mit vertretbaren Annahmen schon jetzt Dissoziationskonstanten zu errechnen und zu diskutieren.

Zunächst benötigt man die Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung, Λ_0 . Die Konzentration c der bisher benutzten Meßlösungen lag zwischen $2 \cdot 10^{-4}$ und $1 \cdot 10^{-2}$ mol/l. Bei den Salzen und beim KOH ist die vom Grenzgesetz nach Debye, Hückel und Onsager geforderte Proportionalität zwischen Λ und \sqrt{c} erfüllt, solange die Dichte der Lösung größer als 0,7 bis 0,8 g/cm³ ist. Dort ist die Elektrolytdissoziation vollständig. Durch Extrapolation der Λ -Werte auf $c = 0$ erhält man Λ_0 und hat den Einfluß der interionischen Wechselwirkung eliminiert.

Bei geringeren Dichten ist die Dissoziation unvollständig. Man erhält Λ_0 und die Dissoziationskonstante K aus dem

⁷³⁾ G. Coulon, Diplomarbeit, Göttingen 1961.

Ostwaldschen Verdünnungsgesetz unter Berücksichtigung der interionischen Wechselwirkung⁴⁰⁾. Das ist z. B. mit der von *Shedlovsky*^{74, 75)} angegebenen Gleichung möglich:

$$(10) \quad \Lambda^{-1} \cdot S(Z) = \Lambda_0^{-1} + [c \cdot \Lambda f_{\pm}^2 \cdot S(Z)] / [\Lambda \cdot \Lambda_0^2]^{-1}$$

Darin ist f_{\pm} der mittlere Aktivitätskoeffizient. Die „*Shedlovsky-Funktion*“, $S(Z)$, korrigiert den Einfluß der Ionenkräfte auf die Ionenbeweglichkeit:

$$(11) \quad S(Z) = 1 + Z + Z^2/2 + \dots; Z = a \sqrt{\Lambda/c} (\Lambda_0)^{-3/2}$$

Werte für die Konstante a erhält man aus der *Debye-Hückel-Onsager-Theorie*. Für f_{\pm} kann man die zweite Näherung von *Debye-Hückel* einsetzen. Trägt man $\Lambda^{-1} \cdot S(Z)$ gegen $c \cdot \Lambda f_{\pm}^2 \cdot S(Z)$ auf, so erhält man Geraden, wenn die Meßwerte Gl. (10) erfüllen. Aus den Ordinatenabschnitten bei $c = 0$ erhält man Λ_0 , und die Neigungen liefern K .

Trotz dieser Korrektion ergibt die *Shedlovsky*-Darstellung nur bei Dichten oberhalb $0,6 \text{ g/cm}^3$ und sonst bei Temperaturen unterhalb 500°C annähernd Geraden. Auch *Fogo, Benson* und *Copeland*³⁷⁾ erhielten ähnliche Ergebnisse für Λ (NaCl) bei 390°C und $\rho = 0,4 \text{ g/cm}^3$. Einer der möglichen Gründe ist das Auftreten von Tripel-Ionen, die nach den Kriterien von *Fuoss* und *Kraus*^{76, 77, 40)} zumindest bei niedrigeren Temperaturen und mittleren Dichten nicht auszuschließen sind. Um brauchbare *Shedlovsky*-Geraden in allen Bereichen zu bekommen, wären Messungen mit Ausgangslösungen $< 0,001 \text{ m}$ nötig, die sich in der heißen Metallapparatur jedoch bisher nicht ausführen ließen.

In dem Bereich oberhalb 500°C und Dichten $< 0,6 \text{ g/cm}^3$ wurde Λ_0 nach der *Walden*-Regel, d. h. unter Voraussetzung der Proportionalität

$$\Lambda_0 = \text{const} \cdot \eta^{-1}$$

errechnet⁷⁵⁾. Sie ist für nicht zu kleine Ionen und wasserähnliche flüssige Lösungsmittel mit der hier interessierenden Genauigkeit erfüllt. Die η -Werte wurden aus den früheren Überlegungen entnommen (vgl. Abschnitt II). Aus Gl. (10) erhält man dann die Dissoziationskonstanten K .

Die Verwendung der *Walden*-Regel bei niedrigen Dichten ist jedoch nicht unbedenklich. Mit Annäherung an den Zustand des verdünnten Gases nähert sich die Viscosität η , wie die elementare kinetische Gastheorie zeigt, einem konstanten von der Dichte ρ unabhängigen Grenzwert. Die Teilchenbeweglichkeit nimmt aber weiter proportional mit $1/\rho$ zu. Es gelten folgende einfache Grenzbeziehungen für die Beweglichkeit B von geladenen und ungeladenen Teilchen:

Bei sehr kleiner Dichte (z. B. Gas unter Normaldruck):

$$(12) \quad B \cdot \rho \sim \eta$$

Bei sehr großer Dichte (z. B. Gas bei flüssigkeitsähnlicher Dichte):

$$(13) \quad B \sim \eta^{-1}$$

Die gaskinetischen Ansätze von *Chapman-Enskog* liefern den stetigen Übergang mit steigender Dichte von Gl. (12) nach (13) für ein Modellgas aus starren Kugeln^{45, 46)}. Zur Beschreibung des Verhaltens polarer Wassermoleküle reicht die Theorie jedoch nicht aus⁴⁸). Daher wurde für das praktische Problem, Λ_0 zu ermitteln, vorerst Gl. (13) benutzt, jedoch wurde für Dichten unter $0,3 \text{ g/cm}^3$ auf die Berechnung verzichtet.

In der Tabelle 5 sind Dissoziationskonstanten verschiedener Verbindungen in überkritischem Wasserdampf zusammengestellt. Die Tabelle zeigt, daß bei sämtlichen untersuchten Substanzen die Dissoziationskonstanten mit zunehmender Dichte schnell anwachsen, jedoch bei kon-

stanter Dichte einen negativen Temperaturkoeffizienten haben. Die gefundene Gesamtvariation von K für eine einzelne Substanz reicht zwischen 400 und 750°C und $0,8$ bis $0,3 \text{ g/cm}^3$ u. U. über vier Größenordnungen. Abb. 15 zeigt den Dissoziationsgrad α von KCl in H_2O in Abhängigkeit von Dichte und Temperatur.

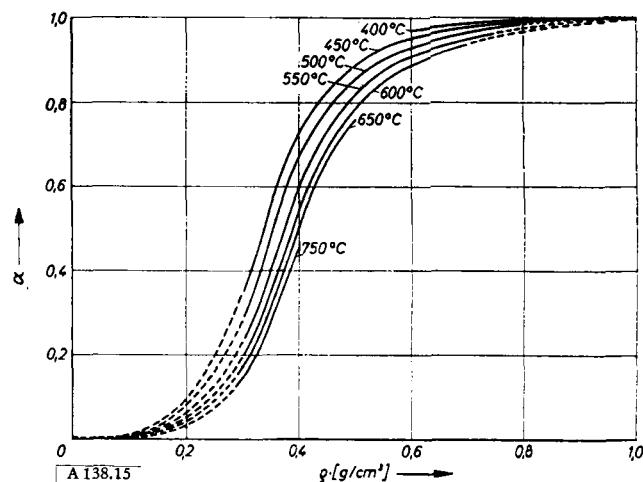


Abb. 15. Dissoziationsgrad $\alpha = (\Lambda/\Lambda_0) \cdot S(Z)$ von KCl in H_2O bei hohen Temperaturen⁴⁰⁾. Molenbruch $x(\text{KCl}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ($\sim 0,001 \text{ m}$ unter Normalbedingungen).

Elektrolyt	T [$^\circ\text{C}$]	$K = a(\text{Kation}) \cdot a(\text{Anion}) / a(\text{Molekель})$ [mol/l]			
		$\rho [\text{g/cm}^3]$			
		0,3	0,5	0,7	0,8
LiCl	450	$7,4 \cdot 10^{-6}$	$2,9 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$1,6 \cdot 10^{-1}$
	550	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$4,4 \cdot 10^{-3}$	
	650	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$7,4 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	
	750	$7,9 \cdot 10^{-7}$			
NaCl ^{*)}	550	$3,5 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$7,0 \cdot 10^{-2}$	
KCl	450	$3,6 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$	
	550	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$0,9 \cdot 10^{-2}$	
	650	$6,3 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$		
	750	$3,7 \cdot 10^{-6}$			
RbCl bzw. CsCl	450	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$2,7 \cdot 10^{-1}$
	550	$7,9 \cdot 10^{-6}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$6,3 \cdot 10^{-2}$	
	650	$5,5 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$4,1 \cdot 10^{-2}$	
	750	$5,5 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$		
NaF	550	$2,9 \cdot 10^{-6}$	$6,8 \cdot 10^{-4}$	$8,6 \cdot 10^{-3}$	
KOH	400	$9,0 \cdot 10^{-5}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$4,5 \cdot 10^{-2}$
	500	$1,9 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$3,4 \cdot 10^{-2}$
	600	$0,8 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	
	700	$0,4 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$		
HCl	400	$4,0 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$7,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-1}$
	500	$2,7 \cdot 10^{-6}$	$6,3 \cdot 10^{-5}$	$2,9 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$
	600	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$2,9 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	
	700	$0,7 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$		
HF	450	$3,5 \cdot 10^{-9}$	$2,3 \cdot 10^{-7}$	$7,0 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$
	550	$1,9 \cdot 10^{-9}$	$3,7 \cdot 10^{-8}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$	
	650	$8,6 \cdot 10^{-10}$	$2,1 \cdot 10^{-8}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	

Tabelle 5

Tabelle 5. Dissoziationskonstanten verschiedener Substanzen in überkritischem Wasser, ermittelt aus Leitfähigkeitsmessungen^{45, 48)} (In den Originalarbeiten sind K-Werte für weitere Dichten enthalten)

*) Nach *Fogo, Benson* und *Copeland*³⁷⁾ ist K(NaCl) bei 388°C und $0,3$ bzw. $0,4 \text{ g/cm}^3$ gleich $4,0 \cdot 10^{-6}$ bzw. $9,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$.

Kürzlich wurde auch die Leitfähigkeit von NH_3 in überkritischem Wasser gemessen⁷³⁾. Die vorläufige Berechnung ergab für die Ionisationskonstante der Reaktion $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ z. B. bei 640°C und Gesamtdichten von $0,35$ und $0,59 \text{ g/cm}^3$ (entsprechend 1050 und 2220 bar) Werte von $3,8 \cdot 10^{-9}$ und $1,6 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$.

⁷⁴⁾ T. *Shedlovsky*, J. Franklin Inst. 225, 739 [1938].
⁷⁵⁾ Vgl. H. S. *Harned* u. B. B. *Owen*: *Elektrolytic Solutions*, Reinhold, New York 1958.
⁷⁶⁾ R. M. *Fuoss* u. C. A. *Kraus*, J. Amer. chem. Soc. 55, 2387 [1933].
⁷⁷⁾ Vgl. auch R. A. *Robinson* u. R. H. *Stokes*: *Electrolyte Solutions*, Butterworth, London 1959.

In Abb. 16 ist $\log K$ (KCl) gegen $\log \rho$ und gegen $1/T$ aufgetragen worden. Die Steigungen der Kurven der Abb. 16a sind im unteren und mittleren Dichtebereich etwa konstant und recht ähnlich. Im Mittel erhält man $\Delta \log K / \Delta \log \rho = q = 9,1 \pm 1,0$. Dieses Resultat läßt sich durch Kombination von Dissoziation und Hydratation deuten. Man schreibt für den Ionen bildenden Vorgang:



Aus der Bestimmung der Löslichkeit von KCl in Wasserdampf folgte, daß die maximale Hydrationszahl m der neutralen KCl -Moleküle zumindest bei Gesamtdichten bis $0,1 \text{ g/cm}^3$ gleich 4 ist (vgl. Abschnitt III). Daraus folgt:

$$r + s = m + q = 13 \pm 1.$$

Nimmt man vereinfachend an, daß K^+ und Cl^- etwa gleichartig hydratisieren, so beträgt die Hydrationszahl dieser Ionen zwischen 400 und 750 °C und bei Wasserdichten zwischen 0,3 und 0,6 im Mittel $r \approx s = 6$ bis 7. Möglicherweise ist eine bestimmte Hydrationszahl in der überkritischen Lösung besser definiert als im flüssigen Wasser, weil bei der hohen Temperatur nur die am stärksten gebundenen Wassermoleküle zur Hydrathülle beitragen können.

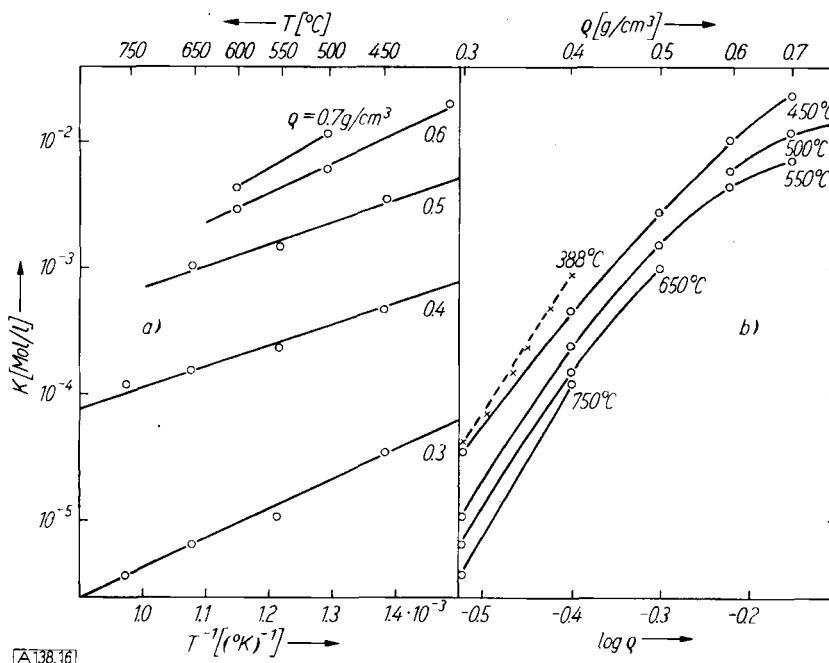


Abb. 16. Dissoziationskonstante K des KCl in H_2O als Funktion der Gesamtdichte ρ und der reziproken Temperatur⁴⁰).
x—x—x—x = $K(\text{NaCl})$ nach *Fogo, Benson und Copeland*⁴¹.

Sieht man die Kurven der Abb. 16b als linear an, so folgt daraus eine Reaktionsenergie für den Dissoziationsvorgang von $\Delta E = -10 \text{ kcal/mol}$. Benutzt man die bekannten Werte für die Dissoziationsenergie freier KCl -Moleküle in die Atome, für die Hydrationsenergie der KCl -Moleküle (aus der Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit^{58, 65}) und für die Ionisierungsarbeit und Elektronenaffinität der K^- und Cl^- -Atome, so kann man einen mittleren Energiebetrag ΔE_h errechnen, der mit der Anlagerung einer einzelnen H_2O -Molekel an ein K^+ - oder Cl^- -Ion verknüpft ist. Man erhält dafür den plausiblen Betrag von

$$\Delta E_h = 12,5 \pm 1,0 \text{ kcal/mol.}$$

VI. Eigendissoziation des Wassers

Besondere Bedeutung hat die Ionendissoziation des reinen überkritischen Wassers. Doch reicht die Güte der bisher durchgeführten Leitfähigkeitsmessungen in reinem Wasser nicht aus, um damit unmittelbar die Eigendissoziation des Wassers oberhalb 400 °C zu bestimmen. Die ein-

zigen Meßwerte für das Ionenprodukt des Wassers bei Temperaturen oberhalb 200 °C sind die von Noyes⁶⁷). Sie wurden aus der Hydrolyse des Ammoniumacetats in flüssigem Wasser unter Gleichgewichtsdruck gewonnen und reichen bis 306 °C. Bei überkritischen Temperaturen wird sich dieses Verfahren kaum anwenden lassen, weil dort, zumindest bei Wasserdichten unter $0,8 \text{ g/cm}^3$, die Beweglichkeiten der H^+ -Ionen und OH^- -Ionen denen der übrigen einwertigen Ionen sehr ähnlich werden. Die Werte von Noyes für das Ionenprodukt K_w unter Sättigungsdruck sind als Kreise in die Abb. 17 eingetragen. Sie zeigen ein Maximum bei etwa 220 °C. Harned und Robinson⁷⁸) haben eine Gleichung für $\log K_w$ als Temperaturfunktion aufgestellt, die diesen Verlauf gut beschreibt. Sie enthält jedoch die Annahme einer stark negativ temperaturabhängigen Neutralisationsenthalpie. Die Gleichung ist nicht geeignet, um die Eigendissoziation im Bereich jenseits der Gleichgewichtskurve vorauszusagen.

Durch die neuen Ergebnisse über die Dissoziation des Chlorwasserstoffs im überkritischen Wasser ergibt sich jedoch eine Möglichkeit, zumindest qualitative Aufschlüsse

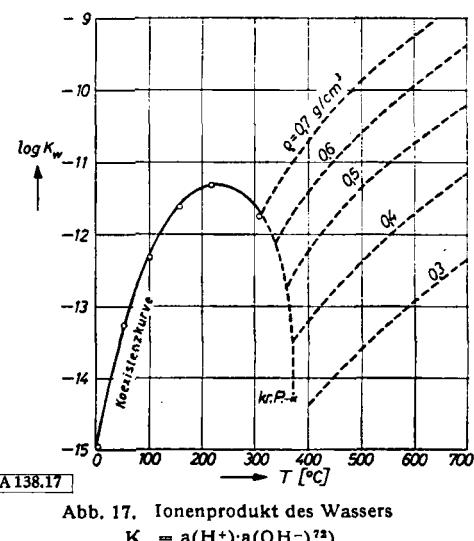


Abb. 17. Ionenprodukt des Wassers
 $K_w = a(H^+) \cdot a(OH^-)$ ⁷⁸).
○—○—○—○ = Meßwerte von Noyes⁶⁷.
— — — = Berechnet nach Gl. (16).

über die Dissoziation des Wassers selbst zu erhalten, wenn man sich vorerst auf Temperaturen oberhalb von 300 °C beschränkt. Betrachtet wird die Reaktion $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ mit der Dissoziationskonstanten K und dem Ionenprodukt K_w :

$$K \equiv \frac{a(H^+) \cdot a(OH^-)}{a(H_2O)} ; K_w \equiv a(H^+) \cdot a(OH^-).$$

Für den Zweck dieser Diskussion werden vereinfachend die Aktivitäten a den Konzentrationen c gleich gesetzt.

Das Verfahren benutzt drei Voraussetzungen:

- Der Wert für das Ionenprodukt, $\log K_w = -11,8$, für 306 °C und Gleichgewichtsdruck ($\rho = 0,70 \text{ g/cm}^3$) von Noyes⁶⁷) trifft zu.
- Die Dichteabhängigkeit der Dissoziationskonstanten des H_2O ist gleich derjenigen der Dissoziationskonstanten des HCl , gelöst in überkritischem Wasser.
- Die Entropie der Dissoziation von H_2O bei 306 °C und Gleichgewichtsdruck ist gleich derjenigen für HCl , gelöst in Wasser unter diesen Bedingungen.

^{67) H. S. Harned u. R. A. Robinson, Trans. Faraday Soc. 36, 973 [1940].}

Mit diesen Voraussetzungen erhält man für Wasser zwischen 300 und 800 °C:

$$(15) \quad 4,57 \cdot \log K = -20500 \cdot T^{-1} + 9,0 \log \rho - 4,4$$

$$(16) \quad 4,57 \cdot \log K_w = -20500 \cdot T^{-1} + 10,0 \log \rho - 2,6$$

Darin ist die Dichte ρ in g/cm³ einzusetzen. Zu Gl. (15) und (16) gehören folgende Werte für die Dissoziationsenergie ΔE und die Dissoziationsentropie ΔS :

Entsprechend Gl. (15) für 300–800 °C bei $\rho = 1$ g/cm³:

$$\Delta E = 20,5 \text{ kcal/Mol}; \Delta S = 20 \text{ cal/Mol·Grad}$$

Zum Vergleich für 25 °C und $\rho = 1$ g/cm³:

$$\Delta E = 13,4 \text{ kcal/Mol}; \Delta S = 27,3 \text{ cal/Mol·Grad}$$

Die Leitfähigkeitsmessungen reichen nicht aus, um Angaben über die Temperaturabhängigkeit von ΔE und ΔS zwischen 300 und 800 °C zu machen. Der Unterschied gegenüber den für 25 °C geltenden Werten kann eine Folge der bei hohen Temperaturen weitgehend abgebauten, bei Raumtemperatur jedoch ausgeprägten Assoziationsstruktur des Wassers sein. Differenziert man Gl. (15) nach dem Druck, so erhält man ΔV , die mit der Dissoziation eines Mols H₂O verbundene Volumverminderung. Für $\rho = 1$ g/cm³ ergeben sich die Werte der Tabelle 6 (dabei sind die PVT-Daten des Wassers nach Abschnitt II benutzt).

T [°C]	25	300	700
p [bar]	1	5000	13000
ΔV [cm³/mol]	-23,4 ⁷⁰⁾	-15,4	-10,3

Tab. 6. Volumverminderung ΔV bei Dissoziation von 1 Mol H₂O

In die Abb. 17 ist $\log K_w$ nach Gl. (16) in Form von Isothermen für verschiedene Gesamtdichten eingetragen. Danach werden bei 700 °C und $\rho = 0,7$ g/cm³ (etwa 3500 bar) schon Ionenprodukte von 10^{-9} bis 10^{-8} (mol/l)² erreicht, falls die zugrunde liegenden Annahmen richtig sind. Diese Annahmen werden jedoch gestützt durch Leitfähigkeitsmessungen, die kürzlich David und Hamann⁸⁰⁾ beim Durchgang von Stoßwellen durch Wasser ausführten. Sie erreichten dabei maximal 772 °C und 127 kbar, entsprechend einer Wasserdichte von 1,72 g/cm³. Die Autoren beobachteten außerordentlich hohe Leitfähigkeiten und schlossen daraus, daß das Ionenprodukt unter diesen Bedingungen etwa 10^{12} mal größer sei als bei Raumtemperatur und Normaldichte. Die Gl. (16) wurde nur aus Leitfähigkeitsmessungen zwischen 0,3 und 0,8 g/cm³ abgeleitet. Extrapoliert man damit trotzdem bis zu den von David und Hamann erreichten Dichten, so erhält man die Isothermen der Abb. 18.

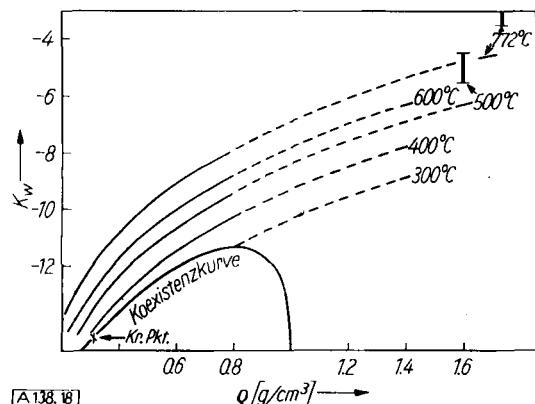


Abb. 18. Ionenprodukt des Wassers bei sehr hohen Dichten.
— — — Berechnete Isothermen nach Gl. (16).

I = Von David und Hamann⁸⁰⁾ in Stoßwellen gefunden.

⁷⁰⁾ B. B. Owen u. S. R. Brinkley, Chem. Reviews 29, 461 [1941].

⁸⁰⁾ H. G. David u. S. D. Hamann, Trans. Faraday Soc. 55, 72 [1959].

Die extrapolierten Isothermen für $\log K_w$ weichen um nicht mehr als 1–2 Größenordnungen von den Stoßwellenergebnissen ab. Es ist daher wahrscheinlich, daß Gl. (16) wenigstens den allgemeinen Charakter der Temperatur- und Dichteabhängigkeit des Ionenprodukts richtig wiedergibt.

VII. Hydrolysengleichgewichte

Nach Gl. (15) wächst die Ionendissoziation des Wassers nicht nur mit steigender Dichte, sondern auch mit steigender Temperatur. Im Gegensatz dazu wurde bei allen bisher untersuchten, im überkritischen Wasser gelösten Verbindungen eine negative Temperaturabhängigkeit der Dissoziationskonstanten gefunden. Als Beispiel sind in der Abb. 19 noch einmal K_w und $K(HCl)$ gegenübergestellt. Als Folge der entgegengesetzten Temperaturabhängigkeit und wegen der großen Absolutwerte des Wasser-Ionenprodukts bei hohen Temperaturen und Dichten werden Hydrolyse-Reaktionen in diesem Zustandsbereich sehr stark begünstigt. Das ist für die hydrothermale Mineralbildung und möglicherweise auch für technisch angewandte wäßrige Lösungen bei hohen Temperaturen und Drucken von Bedeutung.

Bei der Hydrolyse reagieren die Wasserstoff- und Hydroxyl-Ionen des Wassers mehr oder weniger weitgehend mit den Ionen der im Wasser gelösten Verbindungen. In einfachen Fällen, wie etwa beim Auflösen eines Salzes aus „schwacher“ Säure und „starker“ Base in flüssigem Wasser

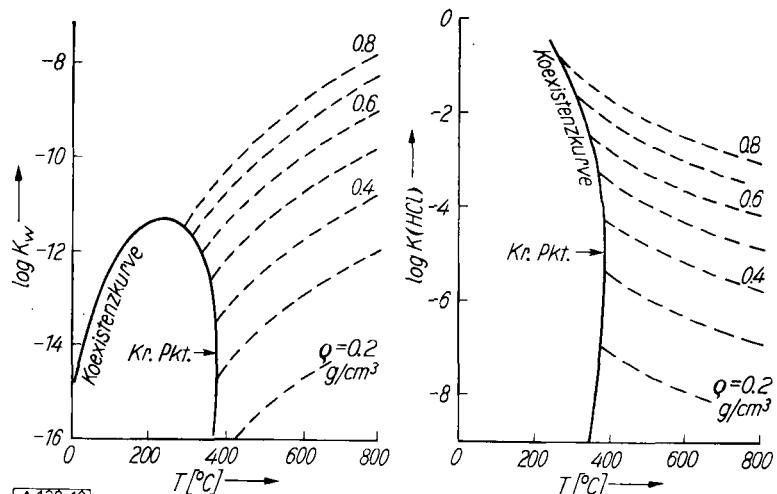


Abb. 19. Ionendissoziation von H₂O und HCl in überkritischem Wasser als Funktion der Temperatur und der Gesamtdichte ρ . $K_w = a(H^+) \cdot a(OH^-)$; $K(HCl) = a(H^+) \cdot a(Cl^-)/a(HCl)$.

bei Raumtemperatur, läßt sich die entstehende H⁺-Aktivität in bekannter Weise leicht berechnen, wenn einige vereinfachende Annahmen eingeführt werden. In der überkritischen Lösung ist diese Aufgabe schon deshalb schwieriger, weil oft auch das gelöste Salz nur ein schwacher Elektrolyt ist. Außerdem wird man Resultate für einen weiten Temperatur- und Druckbereich wünschen, in dem die einzelnen Dissoziationskonstanten über Größenordnungen variieren können, und in dem sich auch die Wasserdichte erheblich ändert.

Es wird jedoch möglich sein, wenigstens in verdünnten überkritischen Lösungen die Konzentration bestimmter Ionen und Moleküle zu errechnen. Hier soll als einfaches Beispiel ein ein-ein-wertiges Salz KA in überkritischem Wasser betrachtet werden. Mindestens acht Teilchen sind darin möglich: KA, KOH, HA, HOH, K⁺, H⁺, A⁻ und

OH^- . Die Aktivitäten sind durch vier nichtlineare Gleichungen verknüpft:

$$\frac{a(\text{K}^+) \cdot a(\text{A}^-)}{a(\text{KA})} = K_s ; \quad \frac{a(\text{K}^+) \cdot a(\text{OH}^-)}{a(\text{KOH})} = K_b ;$$

$$\frac{a(\text{H}^+) \cdot a(\text{A}^-)}{a(\text{HA})} = K_a ; \quad \frac{a(\text{H}^+) \cdot a(\text{OH}^-)}{a(\text{HOH})} = K ;$$

Dazu kommen vier lineare Gleichungen:

$$c(\text{KA}) + c(\text{KOH}) + c(\text{K}^+) = c_0 ; \quad c(\text{KA}) + c(\text{HA}) + c(\text{A}^-) = c_0 ;$$

$$c(\text{K}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{A}^-) + c(\text{OH}^-) ; \quad c(\text{HOH}) \sim \rho ;$$

Mit diesen acht Gleichungen sind die Konzentrationen aller acht Komponenten bestimmt, falls man für die verdünnten Lösungen die Aktivitäten vorläufig den Konzentrationen gleichsetzt. Der dadurch entstehende Fehler wird das Gesamtbild der Hydrolyse im komprimierten Dampf nicht wesentlich verändern. Zwar ist das Problem in geschlossener Form nicht mehr lösbar, doch läßt es sich im Iterationsverfahren mit einem elektronischen Digitalrechner lösen. Wesentlich kompliziertere Vielkomponentensysteme sind z. B. schon bei der Berechnung thermodynamischer Eigenschaften gasförmiger Verbrennungsgemische berechnet worden.

Im hier vorliegenden Fall ist es zweckmäßig, das Ionenprodukt $K_w = K \cdot c(\text{HOH})$ einzuführen und die Wasserkonzentration aus der Gesamtdichte ρ zu ermitteln. Alle Konzentrationen werden dimensionslos gemacht durch Division durch die analytisch bestimmmbare Salzkonzentration c_0 . Es gibt verschiedene Wege, um ausreichende Konvergenz des Rechenverfahrens zu erreichen. Eine Methode ist, das Problem zu linearisieren durch Einführen der Logarithmen der dimensionslosen Konzentrationen. Nach einer Taylor-Entwicklung werden Erwartungswerte der Konzentrationen eingeführt, und der Iterationsprozeß liefert für jede vorgegebene Kombination der Konstanten K_s , K_a , K_b und K_w einen Satz von Resultaten für alle Konzentrationen⁶¹⁾.

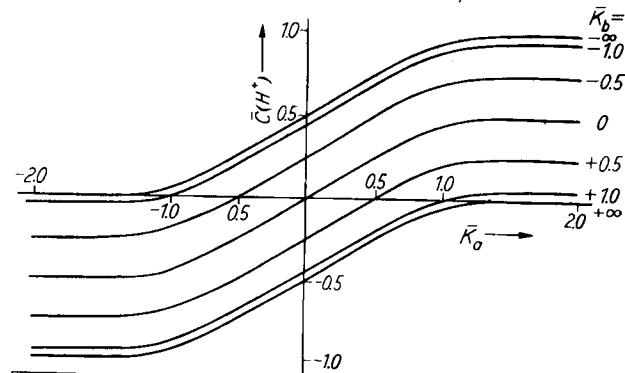


Abb. 20. Hydrolyse eines vollständig dissozierten Salzes KA.
 $\bar{c}(\text{H}^+)$ = Reduzierte Wasserstoffionenkonzentration (vgl. Text).
 \bar{K}_a = Reduzierte Dissoziationskonstante der Säure HA (vgl. Text).
 \bar{K}_b = Reduzierte Dissoziationskonstante der Base KOH (vgl. Text).

Die so gewonnenen Resultate können in reduzierten Diagrammen dargestellt werden. So zeigt z. B. Abb. 20 die Wasserstoffionenkonzentration als Funktion von K_a , K_b , K_w und c_0 in einem einzigen Diagramm. Dafür sind reduzierte (quergestrichene) Variable unter Ausnutzung der Symmetrie des Problems eingeführt worden:

$$\bar{c}(\text{H}^+) \equiv (\log \frac{c(\text{H}^+)}{\sqrt{K_w}}) / (\log \frac{c_0}{\sqrt{K_w}})$$

$$\bar{K}_a \equiv (\log \frac{k_a}{\sqrt{K_w}}) / (\log \frac{c_0}{\sqrt{K_w}})$$

$$\bar{K}_b \equiv (\log \frac{k_b}{\sqrt{K_w}}) / (\log \frac{c_0}{\sqrt{K_w}})$$

⁶¹⁾ Das Rechenprogramm wurde ausgearbeitet und die Rechnungen ausgeführt von F. Hertweck auf der „G2“ des MPI für Physik und Astrophysik in München. Die vollständigen Ergebnisse werden demnächst an anderer Stelle veröffentlicht.

Das Salz ist hier noch als völlig dissoziert angenommen, d.h. $K_s = \infty$. Die reduzierte Wasserstoffionenkonzentration kann sich nur zwischen -1 und $+1$ ändern und ist positiv bzw. negativ, je nachdem, ob $c(\text{H}^+)$ größer oder kleiner als $\sqrt{K_w}$ ist. Oberhalb der Abszisse stehen also die „sauen“, darunter die „alkalischen“ Lösungen. Ist auch das Salz KA unvollständig dissoziert, so erhält man Diagramme nach Art der Abb. 21. Die Kurven darin entsprechen denen der Abb. 20 mit $\bar{K}_b = -1,0$ und $+1,0$ für den Fall, daß das Salz stark oder schwach dissoziert ist ($K_s/c_0 = 1$ oder $K_s/c_0 = 10^{-7}$). Mit kleiner werdenden Werten von K_s/c_0 nähern sich die Lösungen dem Neutralzustand und die Kurven für $\bar{c}(\text{H}^+)$ der Abszissen.

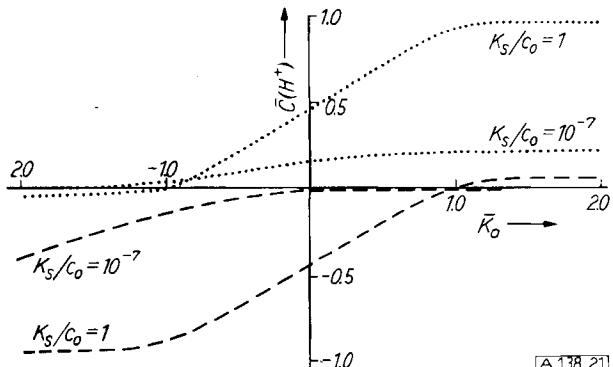


Abb. 21. Hydrolyse eines unvollständig dissozierten Salzes KA.
 $\bar{c}(\text{H}^+)$ = Reduzierte Wasserstoffionenkonzentration (vgl. Text).
 \bar{K}_a = Reduzierte Dissoziationskonstante der Säure HA.
 \bar{K}_b = Reduzierte Dissoziationskonstante der Base KOH.
 K_s = Dissoziationskonstante des Salzes KA.
 c_0 = analytisch bestimmmbare Salzkonzentration.
.....: $\bar{K}_b = -1,0$; - - -: $\bar{K}_b = +1,0$.

Um die Wasserstoffionenkonzentrationen für eine gegebene Salzkonzentration c_0 bei vorgegebenen Temperatur- und Druckwerten zu bestimmen, entnimmt man zuerst die Gesamtdichte der verdünnten Lösung einem PVT-Diagramm für reines Wasser. Dann sucht man für diese Temperatur und Dichte die Werte der Konstanten K_s , K_a , K_b und K_w auf und errechnet die reduzierten Größen \bar{K}_a und \bar{K}_b . Damit kann man $\bar{c}(\text{H}^+)$ und $c(\text{H}^+)$ aus Diagrammen nach Art der Abb. 20 und 21 entnehmen. Voraussetzung ist natürlich, daß – etwa aus Leitfähigkeitsmessungen – genügend Information über die Gleichgewichtskonstanten vorhanden ist. Bei 650°C und Dichten zwischen 0,4 und 0,8 g/cm³ sollte z. B. durch Zufügen von 0,1 mol/l Kaliumfluorid $c(\text{H}^+)$ um $1^{1/2}$ bis 2 Größenordnungen herabgesetzt werden.

Durch Anwendung eines weiter entwickelten Rechenverfahrens wird es voraussichtlich möglich sein, auch die Ausfällung von festen Hydrolyseprodukten zu behandeln und die interionische Wechselwirkung zu berücksichtigen. Selbstverständlich sind die Ergebnisse dieser Berechnungen genau so gut für Hydrolysen in flüssigen Lösungen bei normalen Temperaturen anwendbar.

VIII. Schluß

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß Wasserdampf bei überkritischen Temperaturen wesentliche elektrolytische Eigenschaften des flüssigen Wassers annimmt, wenn man ihn auf Dichten von mindestens 0,2 bis 0,3 g/cm³ komprimiert. Nicht mehr vorhanden sind dort allerdings diejenigen Eigenschaften, die mit der spezifischen Assoziationsstruktur des flüssigen Wassers zusammenhängen. In weiten Bereichen ist jedoch die Dielektrizitätskonstante des verdickten Dampfes mit Werten zwischen 5 und 20 hoch genug, um Ionendissoziation gelöster Stoffe zu ermöglichen. Gleichzeitig wird völlige Mischbarkeit mit nichtpolaren, flüchtigen Stoffen beobachtet. In Übereinstimmung mit

der niedrigen Viscosität dieses überkritischen Mediums sind die Beweglichkeiten der Ionen darin außerordentlich hoch. Das Ionenprodukt wächst mit steigender Temperatur und Dichte stark an und erreicht z. B. bei 600 °C und 2000 bar sehr wahrscheinlich bereits etwa 10^{-10} (mol/l)². Hydrolysereaktionen werden dadurch sehr begünstigt. Die Reihenfolge der Dissoziationskonstanten verschiedener untersuchter Elektrolyte bei gegebener Temperatur und Dichte ist im komprimierten Dampf etwa dieselbe wie im flüssigen Wasser.

Von besonderem Interesse wäre die Untersuchung gelöster mehrwertiger Elektrolyte im verdichteten Dampf. Auch elektrolytische Zerlegungen lassen sich im überkriti-

schen Bereich durchführen. Der Verlauf der Strom-Spannungs-Kurven wird durch die hohe Temperatur und die hohe Beweglichkeit der Ionen und neutralen Produkte erheblich beeinflußt.

Wasser ist zunächst das geeignete Lösungsmittel zum Studium elektrolytischer Eigenschaften überkritischer Phasen. Ein Grund dafür ist, daß die thermischen Zustandsdaten bekannt sind. Es wäre sicherlich lohnend, nach ähnlichem Verhalten auch bei anderen polaren Stoffen, wie Ammoniak und Fluorwasserstoff, zu suchen, deren überkritischer Bereich z.T. leichter erreichbar ist und deren Dichten bei hohen Temperaturen bereits bekannt sind.

Eingegangen am 4. April 1961 [A 138]

Alanat-Synthese aus den Elementen und ihre Bedeutung

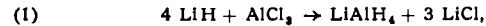
Von Dr. H. CLASEN¹⁾

Metallgesellschaft A.G., Frankfurt a. M.

Alanate²⁾ (Metallaluminiumhydride) lassen sich aus den Elementen ein- oder zweistufig leicht und in guter Ausbeute synthetisieren³⁾. Vorzugsweise wird Natriumalanat zweistufig hergestellt, indem man aus Natrium und Wasserstoff Natriumhydrid erzeugt und dieses mit Aluminium und Wasserstoff in Tetrahydrofuran weiter umsetzt. Aus dieser Lösung läßt sich reines NaAlH_4 mittels Diäthyläther fällen und solvatfrei gewinnen. Die Eigenschaften des Natriumalanats werden beschrieben und einige Anwendungsmöglichkeiten in der organischen und anorganischen chemischen Technik angegeben. Das weniger polare Lithiumalanat kann als Lösung analog, aber noch wirtschaftlicher und frei von Lösungsmitteln aus Natriumalanat und Lithiumchlorid durch Vermahlen in Äther hergestellt werden. Ferner wird u. a. über die rationelle Herstellung anderer Alanate, des Aluminiumhydrids und des Silans sowie über deren Verwendungsmöglichkeiten berichtet.

1. Einleitung

Lithiumalanat, LiAlH_4 , wurde 1946 von Schlesinger und Finholt^{4, 5)} entdeckt, die es nach Gl.(1) herstellten. Die Reaktion verläuft, wenn man eine durch luftfreies Vermahlen



von Lithiumhydrid in Äther hergestellte feinteilige, aktive Dispersion vorlegt^{6a)}, etwas Lithiumalanat zusetzt und die Lösung der äquivalenten Menge von wasserfreiem Aluminiumchlorid in Äther zulaufen läßt, ohne Reaktionshemmungen⁷⁾. Dies ist bis heute das einzige brauchbare Herstellungsverfahren geblieben. Es wird industriell ausgeübt.

Lithiumalanat hat als Reduktionsmittel besonders in der organisch-chemischen Laborpraxis sehr große Verbreitung gefunden^{8, 9)}. Die Ätherlösung reduziert schon in der Kälte oder beim Sieden einfach, schnell und meist mit guten Ausbeuten eine Vielzahl polarer funktioneller Gruppen^{8a)}. Die Kostspieligkeit des Lithiumhydrids jedoch, das

überdies nach Gl. (1) nur zu einem Viertel in das Alanat eingeht, führte bei Produktionsmengen zwangsläufig zu der Ausarbeitung von anderen, wenn auch umständlicheren, so doch wirtschaftlicheren Verfahrenswegen. Hier ist nun dadurch eine Wandlung eingetreten, daß unsere Bemühungen, einen günstigeren Weg zur Herstellung der Alanate aufzufinden, Erfolg hatten.

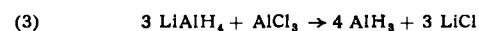
2. Herstellung der Alanate

a) Bisherige Verfahren

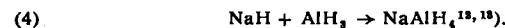
Alle brauchbaren Verfahren zur Darstellung der Alanate basierten bisher auf Lithiumalanat, d. h. letzten Endes auf Gl. (1). Man ging entweder von doppelten Umsetzungen von Lithiumalanat mit Metallsalzen aus (z. B. Gl. 2) oder



von aluminiumwasserstoff-haltigen Lösungen, die nach Gl. (3) dargestellt wurden⁵⁾ und die Eigenschaft haben,



Metallhydride anzulagern¹¹⁾, z. B.



Versuche zur Herstellung des Natriumalanats und anderer Alanate analog Gl. (1) verliefen unbefriedigend^{12, 14)}. Die Reaktion nach Gl. (1) mit LiH war ein glücklicher Griff. Alle vier Reaktionspartner sind in Äther löslich, davon LiH zwar nur äußerst schwach, aber als einziges der einfachen salzartigen Hydride; LiCl löst sich in AlCl_3 -haltigem Äther oder in LiAlH_4 -haltigem

¹⁰⁾ E. Wiberg u. R. Bauer, Z. Naturforsch. 5b, 397 [1950]; 7b, 131 [1952].

¹¹⁾ H. I. Schlesinger, siehe J. E. Johnson, R. H. Blizzard u. H. W. Carhart, J. Amer. chem. Soc. 70, 3664 [1948].

¹²⁾ A. E. Finholt, G. D. Barbas, G. K. Barbas, G. Urry, T. Wartik u. H. I. Schlesinger, J. inorg. nucl. Chem. 1, 317 [1955].

¹³⁾ R. Hartwimmer, Dissertation, Universität München 1956.

¹⁴⁾ Siehe dagegen A. A. Hinkley u. F. P. Del Giudice, DAS 1070149 [4. 1. 1958] (Metal Hydrides, Inc.).