

[40] A. F. Prokopchuk, *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Pishch. Tekhnol.* (3), 7 (1974).
 [41] J. Weder, noch unveröffentlicht.
 [42] L. Neumann, J. Wagner, *Monatsschr. Brau.* 27, 137 (1974).
 [43] V. S. Govindarajan, *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 9 (2) (1977).
 [44] S. van Straten: *Volatile Compounds in Food*. Krips Repro BV, Meppel (Holland) 1973–1977, 3. u. 4. Edition.
 [45] U. J. Salzer, *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 9, 345 (1977).

[46] M. v. Bethmann, G. Lipp, H. Bayer, US-Pat. 3 396 735 (1968), Eresta-Warenhandels-Gesellschaft.
 [47] J. Staley, A. B. Clarke, DAS 1 192 087 (1965), Philip Morris.
 [48] C. A. Brochot, DOS 2010049 (1970), Service d'Exploitation Industrielle des Tabacs et des Allumettes.
 [49] J. Raban, R. Kopsch, DOS 1931 810 (1971), Reemtsma.
 [50] S. O. Jones, J. G. Ashburn, G. M. Stewart, G. P. Moser, DOS 2105446 (1971), Reynolds Tobacco.
 [51] L. Egri, US-Pat. 3 821 960, Tamag Basel A.G.

Physikalisch-chemische Grundlagen der Extraktion mit überkritischen Gasen^[**]

Von Gerhard M. Schneider^[*]

Im vorliegenden Aufsatz werden physikalisch-chemische Eigenschaften fluider Mischungen besprochen, die für die Fluidextraktion und die Fluidchromatographie (Chromatographie mit überkritischen Gasen, SFC) von Bedeutung sind. Als Diskussionsgrundlage dienen wichtige Typen der Phasendiagramme; dabei wird auch das Auftreten fester Phasen in einfachen Fällen berücksichtigt. Spezielle Beispiele betreffen fluide Mischungen einer leichtflüchtigen Komponente I (z. B. CO₂, C₂H₆) mit einer beträchtlich schwerer flüchtigen Komponente II (z. B. Squalan), bei denen I und II sehr verschiedene Molekülgröße, Molekülgestalt und/oder Polarität aufweisen. Die teilweise recht komplizierten Diagrammtypen lassen sich rechnerisch erfassen. – Die Bedeutung der hochverdichteten fluider Mischungen reicht weit über die hier diskutierten Gebiete der Wissenschaft und Technik hinaus.

1. Einleitung

Wie schon in den übrigen Beiträgen zum Symposium „Extraktion mit überkritischen Gasen“ gezeigt, haben Fluidextraktion und Fluidchromatographie bereits interessante und wichtige Anwendungen gefunden. Im vorliegenden Aufsatz sollen einige physikalisch-chemische Eigenschaften fluider Mischungen diskutiert werden, die von Bedeutung für diese beiden neuen Trennverfahren sind; dabei werden Phasengleichgewichte und Transporterscheinungen im Vordergrund stehen.

2. Phasengleichgewichte fluider Mischsysteme

Fluide Mischungen können sehr verschiedene und komplizierte Typen des Phasenverhaltens zeigen. Die historische Entwicklung und der momentane Stand der Erkenntnisse auf diesem Gebiet sind in mehreren Büchern^[1–3] und Übersichtsaufsätzen^[4–7] mit zahlreichen Literaturziten festgehalten. Im folgenden werden im wesentlichen nur neuere Publikationen angegeben; ältere Arbeiten sind in ihnen zitiert.

Die folgende Diskussion der phasentheoretischen Hintergründe soll vom lange bekannten Phasendiagramm des Kohlendioxids als dem wichtigsten Extraktionsmittel in der Fluid-

extraktion ausgehen; die Verhältnisse sind sowohl hier als auch bei den anschließend behandelten fluider Mischungen charakteristisch für die Verhältnisse bei der Verwendung anderer überkritischer Gase, z. B. Ethan, Ethylen und N₂O.

2.1. Zustandsdiagramm des reinen Kohlendioxids

Abbildung 1 zeigt das $p(T)$ -Zustandsdiagramm des Kohlendioxids; hier und im folgenden bedeutet s eine feste, l eine flüssige und g eine gasförmige Phase. Die Kurven, auf denen zwei Phasen im Gleichgewicht stehen, sind gestrichelt gezeichnet. Die Dampfdruckkurve lg beginnt am Tripelpunkt T_r

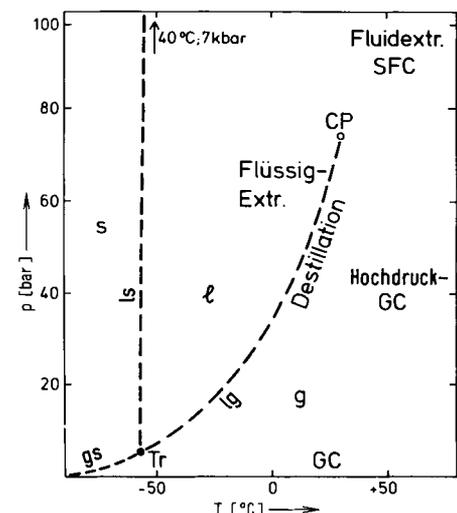


Abb. 1. $p(T)$ -Zustandsdiagramm des reinen Kohlendioxids [g = gasförmig, l = flüssig, s = fest; CP = kritischer Punkt (hier lg), T_r = Tripelpunkt (hier gs)].

[*] Prof. Dr. G. M. Schneider
 Lehrstuhl für Physikalische Chemie II der Universität
 D-4630 Bochum 1, FRG

[**] Nach einem Vortrag beim Symposium „Extraktion mit überkritischen Gasen“, am 6. Juni 1978 in Essen. – Bei der 6th AIRAPT International High Pressure Conference, 25.–29. Juli 1977, Boulder, Colorado (USA), waren dem Thema „Fluid Phase Equilibria and Separation Processes at High Pressure“ drei Sitzungen gewidmet.

$[T_{tr} = (216.58 \pm 0.01) \text{ K}, p_{tr} = (5.185 \pm 0.005) \text{ bar}^{[8]}]$ und endet am kritischen Punkt CP $[T_c = (304.20 \pm 0.05) \text{ K}, p_c = (73.858 \pm 0.05) \text{ bar}, \rho_c = (0.468 \pm 0.005) \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3[8]}]$. Die Schmelzdruckkurve l_s beginnt am Tripelpunkt und verläuft steil zu steigenden Temperaturen und Drücken $[(dp/dT)^{ls} = 46.55 \text{ bar} \cdot \text{K}^{-1[8]}]$; eine Schmelztemperatur von 40°C wird bei ca. 7 kbar erreicht. Die Sublimationsdruckkurve g_s ist für die vorliegenden Trennprobleme ohne Interesse.

In Abbildung 1 sind zusätzlich die ungefähren Bereiche eingezeichnet, wo Trennungen durchgeführt werden können. So sind destillative Trennungen normalerweise bei Zustandsbedingungen in der Nähe der Dampfdruckkurve l_g möglich, bei Flüssigextraktionen muß der flüssige Bereich I erreicht werden, bei der Gaschromatographie wird Kohlendioxid im gasförmigen Bereich g bei Temperaturen oberhalb Raumtemperatur und bei Drücken bis zu einigen 10^1 bar angewendet. Fluidextraktion und Fluidchromatographie (SFC) fallen in den Zustandsbereich oberhalb der kritischen Temperatur und des kritischen Druckes.

2.2. Überblick über das Phasenverhalten fluider Zweistoffsysteme

Im folgenden sollen nun die grundsätzlichen Typen des Phasenverhaltens diskutiert werden, die bei Mischungen von CO_2 oder ähnlichen Gasen mit organischen Substanzen auftreten können. Neuere phasentheoretische Untersuchungen haben gezeigt, daß sich die Diagrammtypen besonders gut anhand des Verlaufes ihrer kritischen Kurven klassifizieren lassen^[1, 5-7]. Dieser Weg wird auch hier besprochen (vgl. [9]).

thermen sind schematisch angegeben. Für $T < T_c(\text{CO}_2)$ haben diese im einfachsten Fall die bekannte spindelförmige Gestalt. Homogen-flüssige Zustände liegen oberhalb, homogen-gasförmige Zustände unterhalb der Spindel für die jeweils vorgegebene Temperatur. Phasen im Gleichgewicht sind jeweils durch eine horizontale Linie, die Konnode, verbunden. Für $T > T_c(\text{CO}_2)$ laufen die $p(x)$ -Isothermen nicht mehr bis zur Seite der reinen Komponente I, sondern bilden charakteristische Schleifen. Am Maximum einer jeden $p(x)$ -Isothermen degeneriert die Konnode zu einem Punkt, dem kritischen Punkt der $p(x)$ -Isothermen bei der vorgegebenen Temperatur; hier werden gasförmige und flüssige Gleichgewichtsphasen identisch. Die Kurve, welche die kritischen Punkte aller Isothermen verbindet, ist die binäre kritische Kurve. Der Verlauf und die Form von Schnitten durch diese Zustandsfläche, z. B. von $T(x)$ -Isobaren oder $p(T)$ -Kurven für $x = \text{const}$ („Isoplethen“), sind in der Literatur diskutiert worden (z. B. [10, 11]). Zahlreiche Beispiele haben Hicks und Young^[12] zusammengestellt.

Typ 1 in Abbildung 2b entspricht der $p(T)$ -Projektion des schematischen dreidimensionalen Phasendiagrammes in Abbildung 2a; eine solche Projektion wird meist als $p(T)$ -Diagramm des binären Systems bezeichnet. Für Typ 2 läuft die kritische Kurve monoton zwischen den kritischen Punkten der reinen Komponenten, und Typ 3 zeigt ein Temperaturminimum auf der kritischen Kurve. Hier wie in den folgenden Abbildungen sind heterogene Zustandsbereiche an ihren Rändern durch Schraffur gekennzeichnet; bei Bedingungen jenseits der kritischen Kurve sind die Komponenten vollständig miteinander mischbar. Für die Fluidextraktion bedeutet das, daß

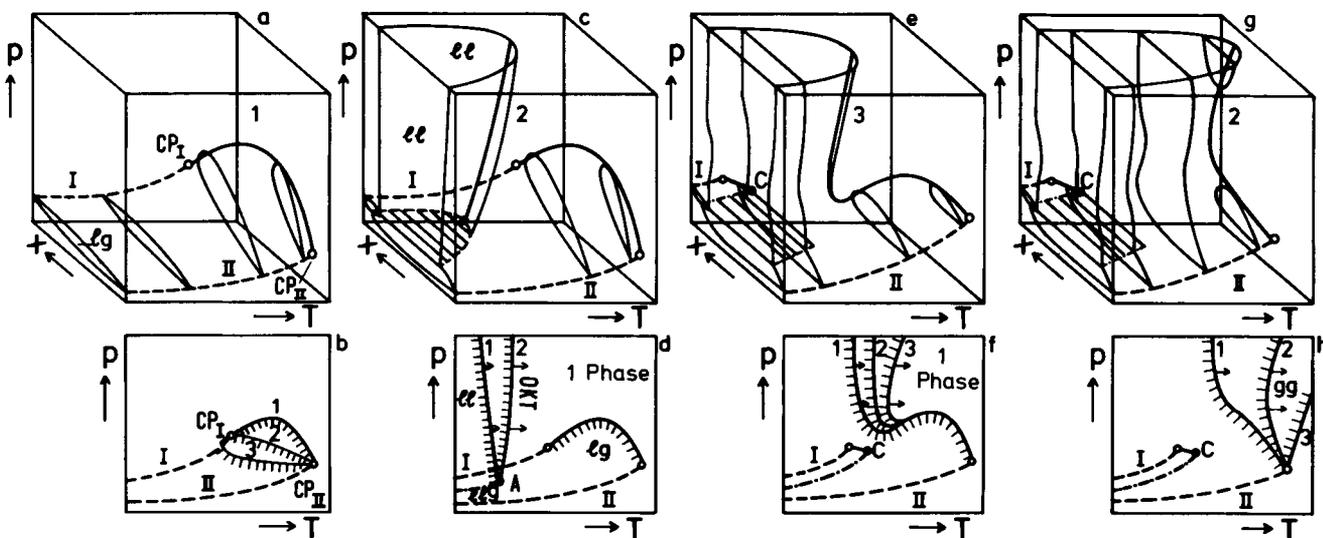


Abb. 2. Phasengleichgewichte in fluiden Zweistoffsystemen aus den Komponenten I und II: pTx -Zustandsfläche (a, c, e, g) und $p(T)$ -Projektion („ $p(T)$ -Diagramm“) (b, d, f, h) (schematisch; Einzelheiten und Beispiele siehe Text). — = Dampfdruckkurve der reinen Komponenten I und II, — — — = kritische Kurve, — — — = $p(x)$ -Isotherme, — — — = Dreiphasenlinie lgl , OKT = obere kritische Entmischungstemperatur, C = kritischer Endpunkt, $x = \text{Molenbruch} = n_i/(n_i + n_{ii}) = 1 - n_{ii}/(n_i + n_{ii})$.

In Abbildung 2a ist die pTx -Zustandsfläche für Phasengleichgewichte flüssig-gas eines binären Systems im einfachsten Fall wiedergegeben. Die gestrichelten Linien sind die Dampfdruckkurven der reinen Komponenten I und II. Hier und in den folgenden Diagrammen entspricht die Komponente I dem Kohlendioxid oder einer ähnlichen leichtflüchtigen Substanz, die Komponente II einer organischen Verbindung. Die Dampfdruckkurven enden an den kritischen Punkten CP_I und CP_{II} der beiden reinen Komponenten. Einige binäre $p(x)$ -Iso-

jenseits der kritischen Kurve Substanzen unbegrenzt vom überkritischen Extraktionsmittel aufgenommen werden können, während für die Abscheidung heterogene Bereiche erreicht werden müssen.

In den Abbildungen 2c und 2d ist zusätzlich Zerfall in zwei flüssige Phasen berücksichtigt. Für die wiedergegebenen Typen ist die kritische Kurve lg nicht unterbrochen und läuft durch das gewohnte Druckmaximum. Bei Temperaturen weit unterhalb der kritischen Temperatur der reinen Komponente

I tritt zusätzlich Entmischung in zwei flüssige Phasen auf. Der am kritischen Endpunkt A beginnende Ast der kritischen Kurve (II) entspricht oberen kritischen Entmischungstemperaturen (OKT), welche mit steigendem Druck leicht ansteigen (Typ 2, Einzelheiten siehe Abb. 4) oder fallen (Typ 1).

Je stärker die gegenseitige Mischbarkeit der beiden Komponenten I und II abnimmt, desto mehr wird der Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten zuzuordnende Ast II der kritischen Kurve zu höheren Temperaturen verschoben. Er kann schließlich im Druck- und Temperaturbereich der kritischen Phänomene flüssig-gas liegen und kontinuierlich in die kritische Kurve lg einmünden, wie z. B. die Abbildungen 2e und 2f zeigen. Hier kann der Hochdruckast der kritischen Kurve verschiedene Formen haben: Er kann zu tieferen Temperaturen und steigenden Drücken (Typ 1 in Abb. 2f) oder (innerhalb der Meßgenauigkeit) senkrecht zu höheren Drücken (Typ 2 in Abb. 2f) verlaufen, oder er kann erneut abbiegen und eine positive Steigung bei hohen Drücken erhalten, z. B. bei Typ 3 in Abbildung 2f; dieser Typ ist in Abbildung 2e dreidimensional wiedergegeben (Einzelheiten siehe Abb. 5).

Für weiter abnehmende gegenseitige Mischbarkeit der Komponenten werden kritische $p(T)$ -Kurven ohne Druckmaximum oder -minimum wie in den Abbildungen 2g und 2h erhalten. Hier gibt es mehrere Möglichkeiten für den Verlauf des bei CP_{II} beginnenden Astes der kritischen Kurve:

1. Der Ast kann bei CP_{II} mit einer negativen Steigung beginnen und mit wachsendem Druck zunehmend steiler verlaufen, ohne jedoch im Meßbereich ein Temperaturminimum zu erreichen (Typ 1 in Abb. 2h), oder
2. er kann durch ein Temperaturminimum (Typ 2 in Abb. 2h, dreidimensional wiedergegeben in Abb. 2g) laufen („Gas-Gas-Gleichgewicht 2. Art“), oder
3. er kann bei CP_{II} mit einer positiven Steigung beginnen und direkt zu höheren Temperaturen und Drücken (Typ 3 in Abb. 2h) verlaufen („Gas-Gas-Gleichgewicht 1. Art“).

Modifikationen des Phasenverhaltens entsprechend den Abbildungen 2c und 2d sind in Abbildung 3 erläutert. In den Abbildungen 3a und 3b entspricht der Ast der kritischen Kurve, der am kritischen Endpunkt A auf der Dreiphasenlinie llg beginnt, oberen kritischen Entmischungstemperaturen (OKT) für Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte, während der bei B beginnende Ast zunächst unteren kritischen Entmischungstemperaturen (UKT) zuzuordnen ist und dann kontinuierlich in die kritische Kurve lg einmündet. Mit steigender gegenseitiger Mischbarkeit (wenn die Differenzen der Komponenten I und II in Gestalt, Größe und/oder Polarität zunehmend kleiner werden) wird der bei A beginnende Ast zu tieferen Temperaturen verschoben und kann völlig unterhalb der Kristallisationsfläche verschwinden, während auf dem bei B beginnenden Ast die kritischen Erscheinungen verschwinden, die unteren kritischen Entmischungstemperaturen zuzurechnen sind, bis schließlich ein Phasendiagramm vom einfachen Typ der Abbildungen 2a und 2b resultiert. Mit abnehmender gegenseitiger Mischbarkeit von I und II im Vergleich zu den Abbildungen 3a und 3b ergeben sich nacheinander die Typen 3, 2', 2, 1' und 1 in Abbildung 3d, die den Typen in den Abbildungen 2f und 2h ähneln. Diagramme vom Typ der Abbildung 3 sind von erheblicher Bedeutung, da sie die Grundtypen des Phasenverhaltens für Lösungen von Hochpolymeren in niedrigmolekularen Lösungsmitteln wiedergeben.

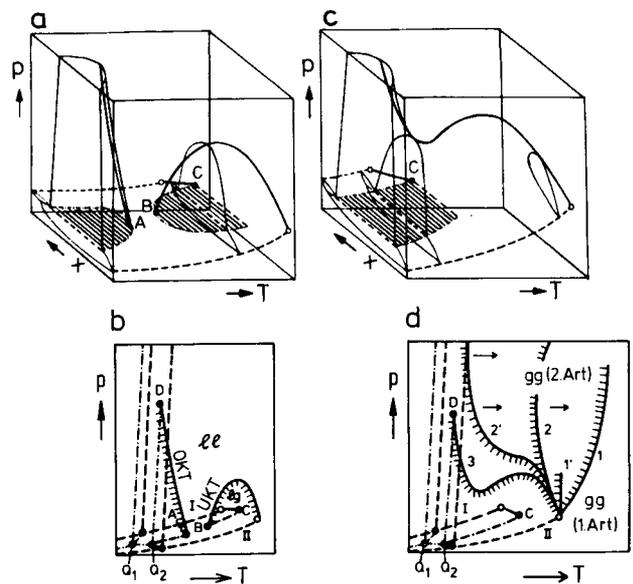


Abb. 3. Phasengleichgewichte in fluiden Zweistoffsystemen: Ergänzungen zu Abb. 2 (schematisch; Einzelheiten und Beispiele siehe Text; Symbole siehe Abb. 2; A, B, C, D = kritischer Endpunkt, Q_1, Q_2 = Quadrupelpunkt).

Die Abbildungen 2 und 3 zeigen, daß in fluiden binären Mischungen für Komponenten, die sich zunehmend in Größe, Gestalt und/oder Polarität unterscheiden, ein breites Spektrum an Phasendiagrammen und kritischen Kurven existiert. Die Abbildungen demonstrieren zugleich, daß kontinuierliche Übergänge zwischen den Gleichgewichten flüssig-gas, flüssig-flüssig und gas-gas existieren. (Ausführliche Diskussion dieser Phänomene und viele Beispiele siehe [1, 3-7, 9, 10-12].)

2.3. Behandlung einiger für die Fluidextraktion wichtiger Diagrammtypen

Abbildung 4a zeigt vergrößert das $p(T)$ -Zustandsdiagramm eines Systems vom Typ der Abbildung 2c (= Typ 2 in Abb.

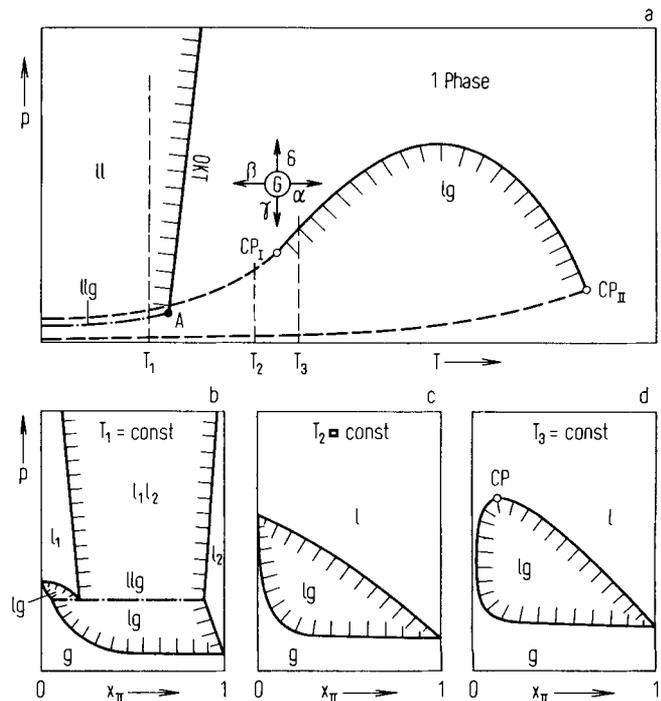


Abb. 4. $p(T)$ -Diagramm (a) und ausgewählte $p(x)$ -Isothermen (b-d) für binäre Systeme vom Typ CO_2 + Octan, CO_2 + Decan, CO_2 + Dodecan, CO_2 + 2-Octanol (schematisch; vgl. Text; Symbole siehe Abb. 2).

2d), wie es z. B. bei Mischungen von CO_2 mit Octan, Decan oder Dodecan^[7, 13] sowie mit 2-Hexanol oder 2-Octanol^[9] (siehe Abb. 11 und 12) gefunden wurde. Der zwischen den kritischen Punkten CP_I und CP_{II} verlaufende Ast der kritischen Kurve ist kritischen Erscheinungen flüssig-gas (lg), der vom kritischen Endpunkt A ausgehende Ast dagegen kritischen Phänomenen flüssig-flüssig (ll) zuzuordnen. Einige charakteristische $p(x)$ -Isothermen sind in den Abbildungen 4b–4d gezeigt.

Im einphasigen Bereich sind die Substanzen I und II in allen Verhältnissen miteinander mischbar, z. B. am Punkt G in Abbildung 4a. Unter solchen Bedingungen können also hochsiedende Substanzen von einem überkritischen verdichteten Gas aufgenommen und vollständig gelöst werden. Bei diesem Typ gelingt die erneute Abscheidung (wie sie z. B. für die Abtrennung der aufgenommenen Substanz vom Extraktionsmittel nötig ist) nach Abbildung 4a durch Temperaturerhöhung (Fall α), durch (meist starke) Temperaturerniedrigung (Fall β), durch Druckerniedrigung (Fall γ) oder (hier ausnahmsweise) auch durch (sehr starke) Druckerhöhung (Fall δ). Beim Vorgang der Abscheidung unterscheiden sich übrigens die in Abbildung 2 und 3 gezeigten Typen charakteristisch: Phasentrennung mit fallendem Druck ist in allen Fällen (außer bei Typ 3 in Abb. 2h) möglich, Abscheidung mit steigender Temperatur beschränkt sich auf einige Zustandsbereiche in den Abbildungen 2a–2f.

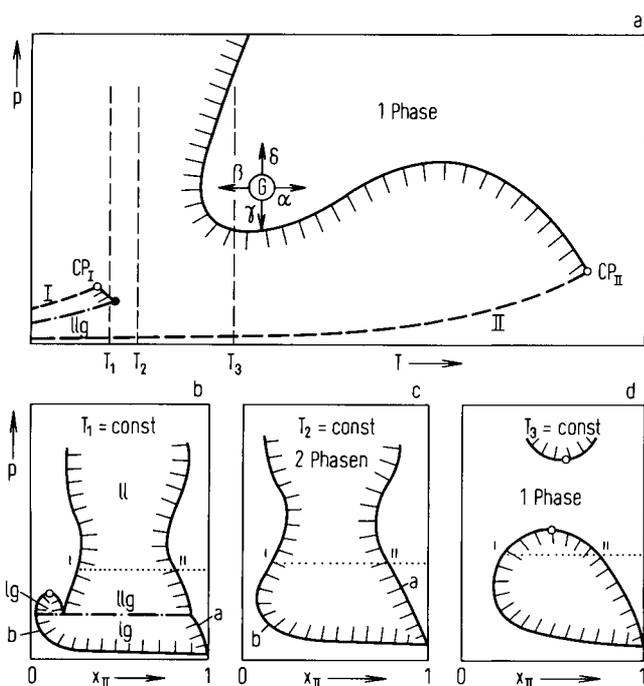


Abb. 5. $p(T)$ -Diagramm (a) und ausgewählte $p(x)$ -Isothermen (b–d) für binäre Systeme vom Typ CO_2 + Hexadecan, CO_2 + Squalan, CO_2 + 2,6,10,15,19,23-Hexamethyl-2,6,10,14,18,22-tetracosahexaen (Squalen) (schematisch; vgl. Text; Symbole siehe Abb. 2).

Abbildung 5a zeigt vergrößert das $p(T)$ -Zustandsdiagramm eines Systems vom Typ der Abbildung 2e (= Typ 3 in Abb. 2f), wie es z. B. bei den Systemen CO_2 + Hexadecan^[13] (Abb. 11 und 12) und CO_2 + 2,6,10,15,19,23-Hexamethyltetracosan(Squalan)^[14] (siehe Abb. 8, 11, 12, 14) gefunden wurde. Abscheidung (etwa ausgehend von einem Zustand vollständiger Mischbarkeit im einphasigen Bereich entsprechend Punkt G in Abbildung 5a) ist wie in Abbildung 4a durch Temperatur-

erhöhung (Fall α), Temperaturemniedrigung (Fall β), Drucker-niedrigung (Fall γ) und (starker) Druckerhöhung (Fall δ) möglich.

Einige charakteristische isotherme $p(x)$ -Schnitte für $T > T_{c(II)}$ sind in den Abbildungen 5b–5d gezeigt. Für die Isotherme bei $T = \text{const} = T_1$ in Abbildung 5b ist der Bereich unterhalb der strichpunktirt gezeichneten Dreiphasenlinie llg Flüssig-Gas-Gleichgewichten zuzuordnen; hier entspricht der rechte Kurvenast a der Löslichkeit der überkritischen Komponente I in der flüssigen Komponente II und der linke Ast b der Löslichkeit der flüssigen Komponente II in der überkritischen Komponente I. Bei Drücken oberhalb des Dreiphasendrucks verschwindet das Zweiphasengebiet lg im Bereich hoher Gehalte an Komponente I am binären kritischen Punkt; zusätzlich tritt ein Zweiphasengebiet auf, das eindeutig einer Flüssig-Flüssig-Entmischung (ll) zugeordnet werden kann. Die Isotherme in Abbildung 5c liegt bei einer so hohen Temperatur T_2 , daß die Dreiphasenlinie llg nicht mehr geschnitten wird; eine Unterscheidung in Flüssig-Gas- und Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht entfällt damit. Die Isotherme in Abbildung 5d zerfällt in zwei getrennte fluide Zweiphasenbereiche bei tiefen und hohen Drücken.

Abbildung 6a zeigt vergrößert das $p(T)$ -Diagramm von Systemen des Typs der Abbildungen 3a und 3b mit oberen (OKT) und unteren (UKT) kritischen Entmischungstemperaturen. Der Typ wird z. B. bei binären Mischungen von CO_2 mit Nitrobenzol, 2-Nitrophenol oder 1,4-Dichlorbenzol, von C_2H_6 mit Squalan (siehe Abb. 14) oder 1,3,5-Trichlorbenzol, von CH_4 mit 1-Hexen oder 3,3-Dimethylpentan sowie bei Lösungen von Hochpolymeren in niedrigmolekularen Lösungsmitteln gefunden^[1, 7]. Abscheidung (etwa ausgehend vom Punkt G in Abb. 6a) ist sowohl mit steigender Temperatur (Fall α) als auch mit fallendem Druck (Fall γ) möglich. In den Abbildungen 6b–6d sind einige charakteristische $p(x)$ -Isothermen wiedergegeben. Wie in Abbildung 5b sind in den

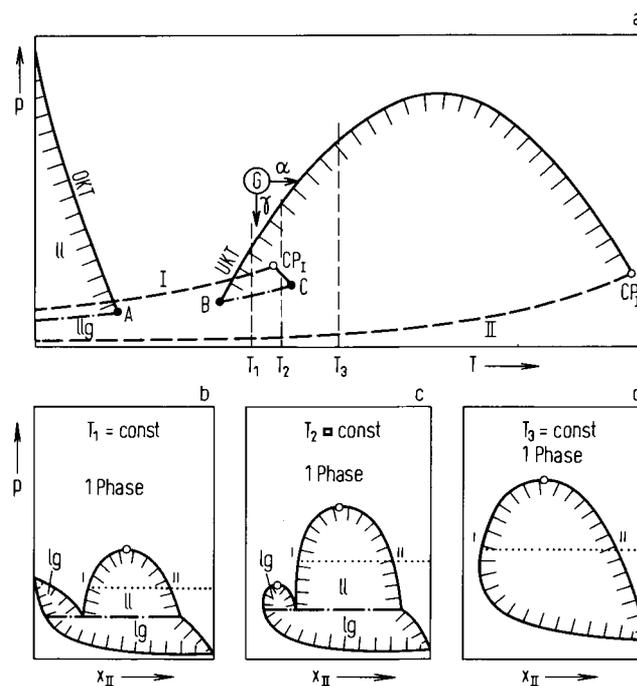


Abb. 6. $p(T)$ -Diagramm (a) und ausgewählte $p(x)$ -Isothermen (b–d) für binäre Systeme vom Typ CO_2 + Nitrobenzol, C_2H_6 + Squalan (schematisch; vgl. Text; Symbole siehe Abb. 2 und 3).

Diagrammen 6b und 6c die Zweiphasengleichgewichte unterhalb des Dreiphasendrucks Gas-Flüssig-Gleichgewichten zuzuordnen, während oberhalb dieses Druckes wieder Flüssig-Flüssig-Entmischung auftritt. In Abbildung 6d ist wie in Abbildung 5c ein $p(x)$ -Schnitt bei so hoher Temperatur wiedergegeben, daß die Dreiphasenlinie llg nicht mehr geschnitten wird.

Für Probleme der Fluidextraktion und Fluidchromatographie wären $p(c)$ -Isothermen (c = Konzentration z. B. in $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$) vorteilhafter als die im Experiment normalerweise bestimmten $p(x)$ -Isothermen (z. B. entsprechend Abb. 4b–4d, 5b–5d, 6b–6d, 7b, 7d und 7e). Da für die getrennten Phasen bei währendem Gleichgewicht kaum pVT -Daten vorliegen, ist jedoch meistens keine Umrechnung möglich, so daß nur für wenige Systeme isotherme $p(c)$ -Diagramme (wie z. B. in Abb. 9b, 9c und 10) bekannt sind.

Nach den Abbildungen 4, 5 und 6 muß auch mit außergewöhnlichen $T(x)$ -Schnitten für $p = \text{const}$ und damit ungewohnten Temperaturabhängigkeiten der Löslichkeiten gerechnet werden. So sollte z. B. bei Systemen vom Typ der Abbildung 5a für Drücke etwas unterhalb des Druckminimums auf der kritischen Kurve eine maximale Löslichkeit von Komponente II in Komponente I bei Temperaturen etwas oberhalb von T_2 und dann mit weiter steigender Temperatur eine Löslichkeitsabnahme gefunden werden, während bei wesentlich höheren Drücken mit wachsender Temperatur nur eine Löslichkeitszunahme (hier sogar bis zur völligen gegenseitigen Mischbarkeit) auftritt. Eine solche Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit ist z. B. für Naphthalin in Ethylen bekannt^[76].

Aus den Abbildungen 5b und 5c sowie 6b und 6c lassen sich die von Zosel^[15] beschriebenen Löslichkeitsphänomene bei der Fluidextraktion qualitativ erklären. Die vorgelegte Flüssigkeit sättigt sich zunächst bei einem vorgegebenen Druck oberhalb der Dreiphasenlinie llg mit CO_2 , bis der Punkt " erreicht wird. Bei weiterer Zuführung von CO_2 tritt Phasentrennung in zwei Phasen der Zusammensetzung ' und " auf. Durch weitere Zugabe von CO_2 wird die Phase ' ausgetragen und gleichzeitig dauernd Phase " in Phase ' umgewandelt, bis die Phase " erschöpft ist. In den Fällen, die in den Abbildungen 5b, 6b und 6c dargestellt sind, wird bei Druckerniedrigung ausgehend von relativ hohen Drücken im heterogenen Bereich die Dreiphasenlinie llg erreicht, und es treten die von Zosel erwähnten Gasbläschen auf; bei den höherliegenden Isothermen in den Abbildungen 5c, 5d und 6d wird dagegen (vorübergehende) Trübung wegen zusätzlicher Phasentrennung entlang den Gleichgewichtskurven beobachtet. Diese letzteren Zustände entsprechen dem von Zosel für die Fluidextraktion empfohlenen Bereich. Es ist anzunehmen, daß Zhuze et al.^[16] im wesentlichen bei Zuständen entsprechend den Diagrammen 5b, 6b und 6c gearbeitet haben. Auch das bekannte Verfahren der Bitumengewinnung durch selektive Fällungsreaktionen mit Propan aus Erdölrückständen dürfte auf Phasengleichgewichten entsprechend den Abbildungen 6b und 6c beruhen.

2.4. Einbeziehung fester Phasen

Bisher sind Mischungen besprochen worden, die lediglich fluide Phasen enthalten. Für die Fluidextraktion ist jedoch in vielen Fällen die Aufnahme fester Substanzen in eine fluide überkritische Phase von Bedeutung, z. B. bei den meisten der von Stahl et al.^[17] geschilderten Trennungen.

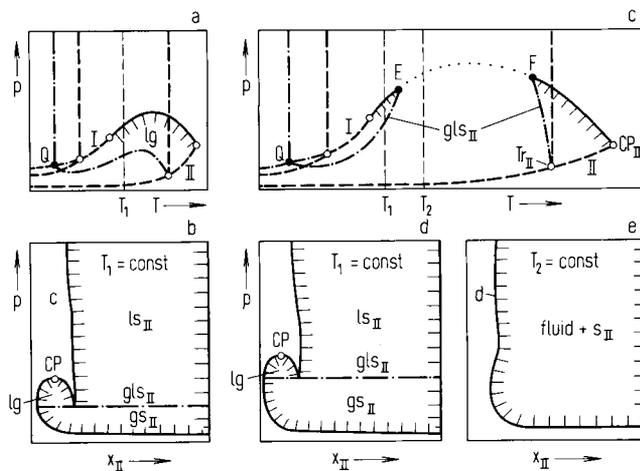


Abb. 7. $p(T)$ -Diagramm (a bzw. c) und ausgewählte $p(x)$ -Isothermen (b bzw. d und e) für binäre Systeme beim Auftreten fester Phasen im überkritischen Bereich lg in einfachen Fällen (schematisch; vgl. Text; Symbole siehe Abb. 2).

Die Verhältnisse sind in Abbildung 7 schematisch für einen Fall wiedergegeben, der bezüglich der Gleichgewichte und der kritischen Erscheinungen bei den Fluidphasen dem einfachen Fall der Abbildung 2a entspricht; für die feste Phase ist vollständige Nichtmischbarkeit der Komponenten vorausgesetzt. In Abbildung 7a ist angenommen, daß die Tripelpunktstemperatur $T_{tr(II)}$ der reinen Komponente II (hier der zu extrahierenden organischen Substanz) höher als die kritische Temperatur $T_{c(I)}$ der reinen Komponente I (hier des Extraktionsmittels, z. B. CO_2) liegt, d. h. es gilt $T_{tr(II)} > T_{c(I)}$. Abbildung 7b gibt eine charakteristische $p(x)$ -Isotherme für eine konstante Temperatur T_1 wieder, wobei T_1 etwas oberhalb der kritischen Temperatur der reinen Komponente I liegt. Für Drücke oberhalb des Dreiphasendrucks $gl_{s_{II}}$ ist die Aufnahmefähigkeit der fluiden Phase für den Feststoff II durch die Kurve c gegeben; ein experimentell untersuchtes Beispiel für diesen Typ ist das System $\text{C}_2\text{H}_6 + 1,4$ -Dichlorbenzol.

In Abbildung 7c ist der Fall wiedergegeben, daß die Dreiphasenkurve $gl_{s_{II}}$ zu so hohen Drücken verläuft, daß die kritische Kurve lg zweimal, und zwar bei E und F, geschnitten wird. Die Abbildungen 7d und 7e zeigen zwei charakteristische $p(x)$ -Isothermen. Die Diagramme 7b und 7d entsprechen einander, während bei 7e die Dreiphasenlinie $gl_{s_{II}}$ nicht mehr geschnitten wird; hier ist die Aufnahmefähigkeit der fluiden Phase für den Feststoff II durch die Kurve d gegeben. Beispiele für den letztgenannten Fall sind $\text{CO}_2 + \text{Diphenylamin}$, $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{Naphthalin}$, $\text{CH}_4 + \text{Naphthalin}$, binäre Mischungen von C_2H_4 mit Biphenyl, Naphthalin, Anthracen, Hexachlorethan u. a. (Literaturzitate siehe ^[1,18]) sowie das System $\text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_2$ ^[19]. Es ist anzunehmen, daß dieser Fall bei den von Stahl et al.^[17] untersuchten Systemen häufig auftritt.

Die in Abbildung 7 gezeigten Phasendiagramme lassen sich auf kompliziertere Phasengleichgewichte im fluiden Bereich (z. B. entsprechend Abb. 2c–2h) ausweiten; die wichtigsten Typen sind bei Zernike^[10], Rowlinson^[11] und Schneider^[7] diskutiert. Zwei für die Fluidextraktion interessante Typen sind in den Abbildungen 3b (z. B. $\text{CH}_4 + 1$ -Hexen) und 3d (z. B. $\text{CH}_4 + \text{Methylcyclopentan}$) berücksichtigt (Einzelheiten und Literaturzitate siehe ^[7]). Ähnliche Diagramme sind u. a. auch für die Löslichkeit von anorganischen Substanzen in überkritischem Wasser von Bedeutung (siehe ^[20,21]).

2.5. Ternäre Systeme

Für die gleichzeitige Extraktion zweier Komponenten A und B mit überkritischem CO_2 ist die Kenntnis des Phasenverhaltens des ternären Systems $\text{A} + \text{B} + \text{CO}_2$ von Interesse, insbesondere wenn A und B in relativ hoher Konzentration vorliegen. Entsprechende Daten existieren zwar für $T < T_c(\text{CO}_2)$ in größerem Umfang^[38], nicht aber für $T > T_c(\text{CO}_2)$. Von den spärlichen Untersuchungen sei hier nur auf die Messungen an den ternären Systemen $\text{CO}_2 + \text{Heptan} + \text{Methanol}$ ^[39], $\text{CO}_2 + \text{Wasser} + \text{Essigsäure}$ ^[39], $\text{CO}_2 + \text{Aceton} + \text{Wasser}$ ^[39], $\text{CO}_2 + \text{Aceton} + \text{Glyceride}$ ^[40], $\text{CO}_2 + n\text{-Butylbenzol} + 2\text{-Methylnaphthalin}$ ^[74], $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{Chinolin} + 2,4\text{-Xylenol}$ sowie $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{Chinolin} + \text{Dodecan}$ ^[73] hingewiesen (für Zitate älterer Arbeiten siehe^[40, 74]).

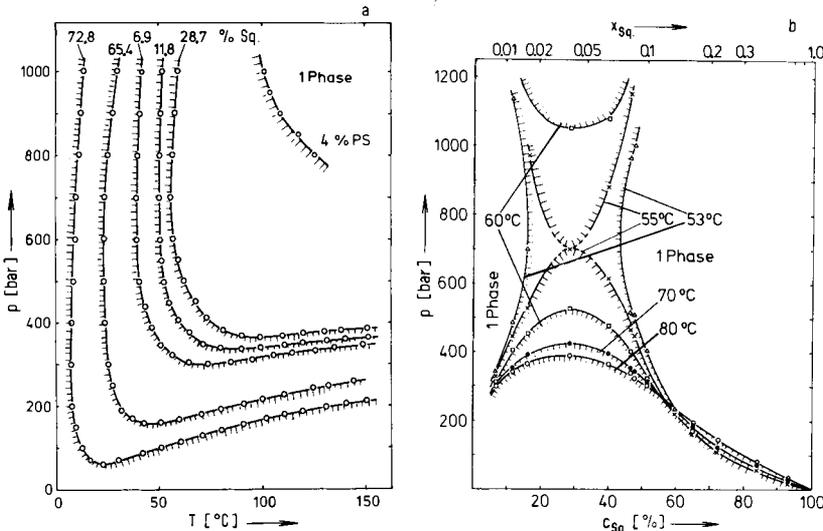


Abb. 8. Phasengleichgewichte im System $\text{CO}_2 + \text{Squalan (Sq.)}$. a) $p(T)$ -Kurven für konstante Konzentration (Isoplethen); b) $p(c)$ - bzw. $p(x)$ -Isothermen (c und x = untere bzw. obere Abszisse). Die Konzentration ist in Gew.-% angegeben. PS = Polystyrol 600 (zum Vergleich) (nach [14]).

3. Meßergebnisse an ausgewählten Systemen

3.1. Meßmethoden

Zur Messung von Hochdruckphasengleichgewichten in fluiden Mischungen stehen im wesentlichen zwei Methoden zur Verfügung:

1. Die analytische Methode:

Hier werden Werte von Temperatur, Druck und Konzentration im heterogenen Zustandsbereich eingestellt, und die Zusammensetzung der Gleichgewichtsphasen wird (meist nach Probenahme) bestimmt. Die Methode ist normalerweise aufwendig und langwierig; allerdings können auch Vielkomponentensysteme untersucht werden.

2. Die synthetische Methode:

Hier wird der Autoklav mit einer Mischung bekannter Zusammensetzung im homogenen Zustandsbereich gefüllt; danach werden Temperatur und/oder Druck so lange variiert, bis eine zweite Phase erscheint. Auf diese Weise können Teile der $p(T)$ -Kurve oder in seltenen Fällen die gesamte Kurve für $x = \text{const}$ („Isoplethe“) bestimmt werden. Die Detektion erfolgt meistens durch visuelle Beobachtung, aber auch durch andere Detektionsverfahren^[22, 75]. Die Methode ist normaler-

weise schnell und apparativ wenig aufwendig; sie läßt für Systeme mit mehr als zwei Komponenten jedoch im allgemeinen keine Festlegung der jeweiligen Gleichgewichtsphasen zu.

Diese und andere Methoden wurden insbesondere bezüglich ihrer Vor- und Nachteile ausführlich in neueren Übersichtsaufsätzen von Schneider^[22] sowie von Young^[23] diskutiert; die Autoren stellen auch in der Literatur beschriebene Anordnungen zusammen.

3.2. Diskussion einiger spezieller Beispiele

In den Abbildungen 8a und 8b sind Meßwerte am System $\text{CO}_2 + \text{Squalan}$ wiedergegeben, die Liphard^[14] in einer einfachen Apparatur nach der synthetischen Methode gemessen hat. Zur Verdeutlichung der phasentheoretischen Grundlagen

der Fluidextraktion erscheint dieser C_{30} -Kohlenwasserstoff als Modellsubstanz geeignet. Squalan ist ein bei Raumtemperatur flüssiges Alkan relativ hoher Molekülmasse; es wird durch Hydrierung des Naturstoffes Squalen gewonnen und ist als beliebte stationäre Phase der Gaschromatographie in guter Reinheit relativ billig zu erhalten. Abbildung 8a zeigt einige Isoplethen zwischen 6.9 und 72.8 Gew.-% Squalan und Abbildung 8b einige Druck(Zusammensetzung)-Isothermen, die aus den Isoplethen der Abbildung 8a interpoliert wurden; in der oberen Abszisse ist der Molenbruch x des Kohlenwasserstoffs und in der unteren Abszisse der Kohlenwasserstoffgehalt in Gew.-% angegeben. Der Diagrammtyp wurde oben ausführlich diskutiert (siehe Abb. 2e, 2f und 5).

Für Probleme der Fluidextraktion ist die Angabe von Konzentrationen in $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ günstiger als die Angabe von Molen- oder Massenbrüchen. Zur Umrechnung der Molenbrüche x in die Konzentrationen c bei währendem Gleichgewicht sind zusätzlich zu den Gleichgewichtsdaten pVT -Daten notwendig. Diese liegen für Systeme, die für die Fluidextraktion von Interesse sind, kaum vor. Abbildung 9 zeigt eines der wenigen bekannten Beispiele (nach Messungen von Reamer und Sage^[24]). Hier ist dieselbe Druck (Zusammensetzung)-Isotherme bei 37.8°C für das System $\text{CO}_2 + \text{Decan}$ in Abhängigkeit vom Molenbruch x (Abb. 9a), in Abhängigkeit von der Konzentration c in $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (Abb. 9b) sowie als Funktion von $\log c$ (Abb. 9c) aufgetragen^[25]. Punkt A (Abb. 9b) entspricht der

Konzentration des Decans in der Gasphase vor der Zugabe von CO_2 (d. h. der aus dem Dampfdruck des reinen Decans resultierenden Decankonzentration in der Gasphase) und Punkt B der Decankonzentration in $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ im reinen flüssigen Decan. In den Abbildungen 9b und 9c gibt der linke Kurvenast jeweils die Decankonzentration in der gasförmigen Phase an; sie steigt um ca. drei Zehnerpotenzen bei der Erhöhung des CO_2 -Partialdruckes von 0 auf ca. 75 bar. Abbildung 9c demonstriert damit deutlich, welche starke Erhöhung der Decankonzentration in der Gasphase mit steigendem CO_2 -Druck erzielt werden kann. Besonders bemerkenswert ist die schnelle Zunahme der Konzentration in unmittelbarer Nähe des kritischen Punktes der Isothermen; für $p > p_c$ sind Decan und CO_2 sogar in allen Verhältnissen miteinander mischbar, die Löslichkeit des Decans in der Gasphase wird also (formal) unendlich groß.

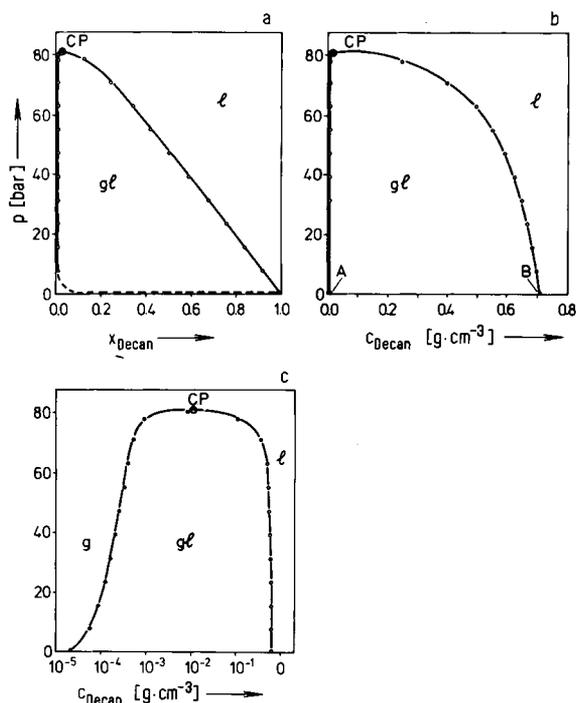


Abb. 9. Druck(Zusammensetzung)-Isothermen für CO_2 + Decan bei $37,8^\circ\text{C}$ (nach Messungen von Reamer und Sage [24]). a) $p(x)$ -Isotherme, b) $p(c)$ -Isotherme, c) $p(10 \log c)$ -Isotherme (vgl. [25]).

Noch wesentlich ausgeprägter ist dieser Effekt im System CO_2 + Squalan^[14] in Abbildung 10 erkennbar: Die Squalan-Konzentration in der Gasphase steigt durch Erhöhung des CO_2 -Druckes von 0 auf ca. 400 bar um etwa zehn Zehnerpotenzen; allerdings tritt bei der angegebenen Isothermen mit weiter

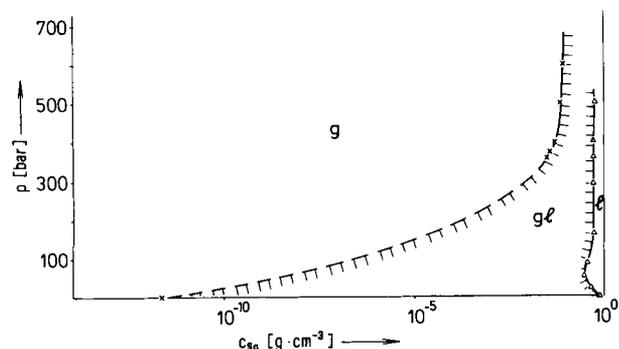


Abb. 10. $p(c)$ -Isotherme für CO_2 + Squalan (Sq.) (nach [14]).

steigendem Druck entsprechend Abbildung 8b keine vollständige Mischbarkeit, sondern im Gegenteil erneut abnehmende Mischungstendenz auf.

Die Abbildungen 9c und 10 zeigen besonders deutlich den enormen Anstieg des Lösungsvermögens von hochverdichtetem Kohlendioxid und anderen fluiden Phasen für hochsiedende Substanzen mit wachsendem Druck; diese Phänomene sind in der Fluidextraktion von grundsätzlicher Bedeutung und werden extensiv genutzt. Das in Abbildung 8a zusätzlich eingezeichnete kurze Stück einer Isoplethen für eine Mischung von CO_2 mit 4 Gew.-% Polystyrol 600 in CO_2 zeigt, daß relativ niedermolekulare Oligomere aus Polymerenmischungen mit überkritischem CO_2 herausgelöst werden können.

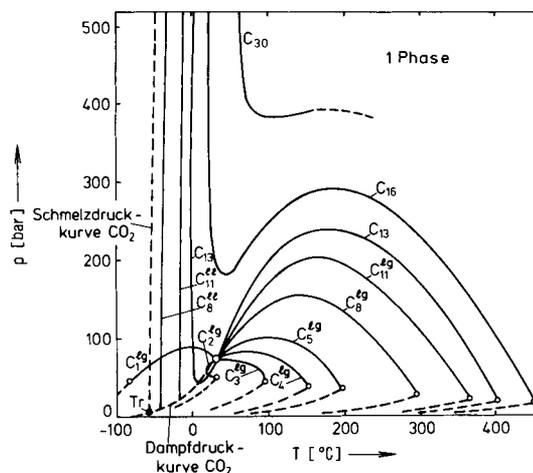


Abb. 11. $p(T)$ -Diagramme für CO_2 + n-Alkane ($\text{C}_n = n\text{-C}_n\text{H}_{2n+2}$; C_{30} = Squalan; Einzelheiten und Literaturzitate siehe Text; vgl. [7]).

In Abbildung 11 sind die $p(T)$ -Projektionen der Phasendiagramme der Mischungen von CO_2 mit einigen Alkanen sehr verschiedener Kettenlänge (zwischen 1 und 30 C-Atomen) wiedergegeben^[13, 14]. Die (voll ausgezogenen) kritischen $p(T)$ -Kurven verlaufen sehr unterschiedlich und entsprechen vielen der in Abbildung 2 schematisch wiedergegebenen Typen, z. B. Typ 1 in Abbildung 2b [Methan + CO_2 , CO_2 + Butan, CO_2 + Pentan, CO_2 + Octan (lg), CO_2 + Undecan (lg), CO_2 + Tridecan], Typ 2 in Abbildung 2b (CO_2 + Propan), Typ 3 in Abbildung 2b (CO_2 + Ethan; unter Bildung kritischer Azeotropie), Typ 2 in Abbildung 2d [CO_2 + Octan (lg und ll), CO_2 + Undecan (lg und ll)] und Typ 3 in Abbildung 2f (CO_2 + Hexadecan, CO_2 + Squalan). Die kritischen $p(T)$ -Kurven der beiden letztgenannten Systeme laufen durch Temperaturminima und gleichen so den Kurven von Systemen mit Gas-Gas-Entmischung 2. Art (siehe Typ 2 in Abb. 2h). Eine ausführliche Diskussion mit Literaturangaben ist in [7] zu finden.

In Abbildung 12 sind neben einigen Kurven der Abbildung 11 noch Teile der kritischen $p(T)$ -Kurven der Systeme CO_2 + 2-Hexanol (lg und ll), CO_2 + 2-Octanol (lg und ll) und CO_2 + 2,5-Hexandiol nach Messungen von Alwani und Schneider^[9] sowie des Systems CO_2 + Wasser nach Messungen von Tödheide und Franck^[26] eingezeichnet. Während das Phasenverhalten der Systeme CO_2 + 2-Hexanol und CO_2 + 2-Octanol wie das des Systems CO_2 + Octan Typ 2 in Abbildung 2d entspricht, gehört CO_2 + Wasser zum Typ 2 der Abbildung 2h (mit Gas-Gas-Entmischung 2. Art); das System CO_2 + 2,5-Hexandiol ist einem Zwischentyp zuzuordnen.

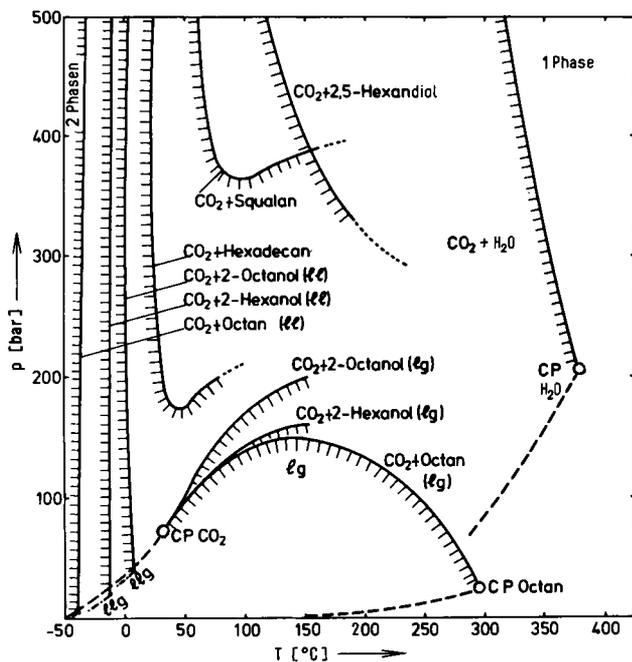


Abb. 12. $p(T)$ -Diagramme für binäre Mischungen von CO_2 mit Alkanen, Alkanolen und H_2O (Einzelheiten und Literaturzitate siehe Text; vgl. [9]).

Abbildung 13 zeigt die kritischen $p(T)$ -Kurven einiger binärer C_2H_6 -Systeme, bei denen die schwerer flüchtige Komponente II systematisch variiert wird^[9]. Während das System

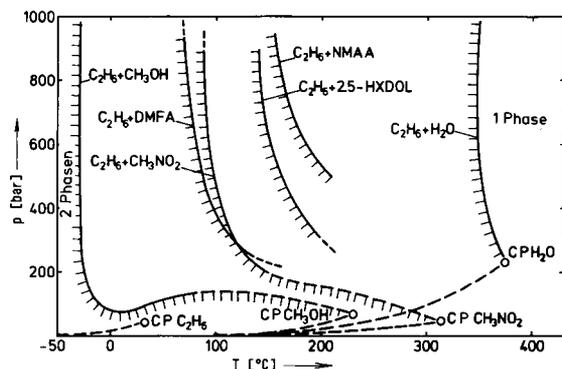


Abb. 13. $p(T)$ -Diagramme für binäre Mischungen von C_2H_6 mit organischen Substanzen (DMFA = Dimethylformamid, NMAA = *N*-Methylacetamid, 2,5-HXDOL = 2,5-Hexandiol; Einzelheiten und Literaturzitate siehe Text; vgl. [9]).

C_2H_6 + Methanol zum Typ 2 in Abbildung 2f und das System C_2H_6 + Wasser^[27] zum Typ 2 in Abbildung 2h (Gas-Gas-Gleichgewicht 2. Art) gehört, zeigen die anderen binären Systeme Übergangstypen bezüglich ihres Phasenverhaltens (z. B. entspricht C_2H_6 + Nitromethan Typ 1 in Abb. 2h).

In Abbildung 14 sind die kritischen $p(T)$ -Kurven für binäre Mischungen von Squalan (Komponente II) mit Methan, Kohlendioxid, Ethan oder Propan (Komponente I) sowie die kritische $p(T)$ -Kurve für das System CO_2 + Squalan wiedergegeben; hier wird also (im Gegensatz zu den Abb. 11–13) die leichter flüchtige Komponente I variiert. Während nach Alwani^[28] und Paas^[29] das System CH_4 + Squalan eine kritische Kurve vom Typ 2' in Abbildung 3d (oder vom Typ 1 in Abb. 2h) besitzt, gehören die Systeme CO_2 + Squalan^[14] und CO_2 + Squalan^[28] zum Typ 3 in Abbildung 2f mit einem Temperaturminimum auf der kritischen Kurve. Für das System C_2H_6 + Squalan wurde der Typ von Abbildung 3a (oder

3b) von Rowlinson et al.^[30], Horvath^[31] und Paas^[29] gefunden; hier liegt der Teil der Flüssig-Flüssig-Entmischungsfäche, der oberen kritischen Entmischungstemperaturen (OKT) entspricht, bei Temperaturen unterhalb der Verfestigungsfläche und kann nur in unterkühlten Schmelzen erreicht werden (siehe [29]). Das System C_3H_8 + Squalan gehört zu Typ 1 in Abbildung 2b^[28].

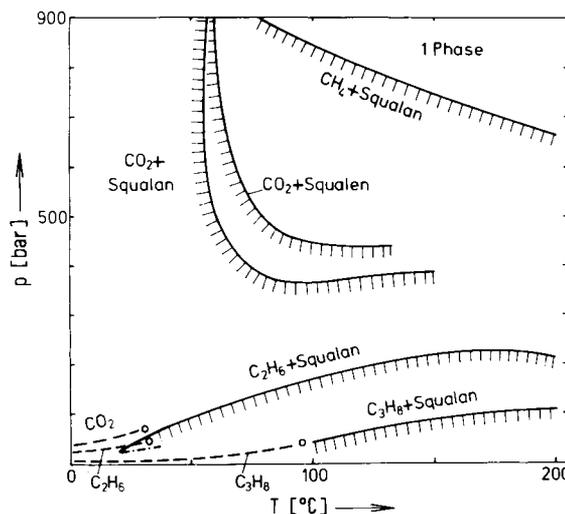


Abb. 14. $p(T)$ -Diagramme für binäre Mischungen von Squalan mit CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 und CO_2 sowie für CO_2 + Squalan (Einzelheiten und Literaturzitate siehe Text).

Die Abbildungen 11–14 zeigen besonders deutlich die Typen der Phasendiagramme, die bei Mischungen von CO_2 oder Ethan mit organischen Substanzen verschiedener Molekülgröße, Molekülstruktur und Polarität auftreten. Erstaunlich ähnliche Phänomene sind auch bei C_2H_4 -^[9], CH_4 -^[7, 32] und Edelgas-Systemen^[33, 34] sowie sogar bei H_2O -^[4, 7, 35, 36] und NH_3 -Systemen^[37] in einem weiten Temperaturbereich zwischen ca. 100 und 700 K, jedoch vergleichbaren Drücken bis wenige kbar, gefunden worden (Zusammenfassung siehe [7]). Die Abbildungen 11–14 demonstrieren damit beispielhaft die Vielfalt und Komplexität des Phasenverhaltens bei Mischsystemen, die für die Fluidextraktion von Bedeutung sind. Diese Vielfalt erschwert Voraussagen über das Phasenverhalten, so daß es sich in der Praxis empfiehlt, die Phasenverhältnisse jeweils durch Gleichgewichtsmessungen vorzuklären. Aus den Abbildungen 12 und 13 (ähnliche Auftragen siehe [7, 9]) folgt weiterhin, daß überkritische Gase (z. B. CO_2 oder C_2H_6) keine „Wunderlösungsmittel“ für alle denkbaren Substanzen, sondern im Gegenteil relativ schlechte Lösungsmittel (etwa im Vergleich zu vielen Flüssigkeiten) sind. Je nach Druck und Temperatur besitzen sie allerdings eine oft sehr selektive, mit dem Druck extrem variable Lösungsfähigkeit für Substanzen mittlerer Molekülmasse und relativ geringer Polarität, z. B. einige wichtige Naturstoffe (systematische Behandlung der Extrahierbarkeit siehe [17]). Dieses begrenzte Lösungsvermögen ist ein wichtiger Vorteil, ohne das gezielte Extraktionen (z. B. von Coffein aus Kaffee oder von Nicotin aus Tabak^[15]) nicht möglich wären.

3.3. Anwendungen in der Fluidchromatographie (SFC)

Die steigende Aufnahmefähigkeit von Kohlendioxid für organische Substanzen mit wachsendem Druck läßt sich beson-

ders elegant durch fluidchromatographische Untersuchungen („supercritical fluid chromatography“, SFC) zeigen. In dieser relativ neuen chromatographischen Technik werden verdichtete fluide Phasen bei Temperaturen etwas oberhalb ihrer kritischen Temperatur als mobile Phasen benutzt, und zwar speziell zur Trennung von Substanzen sehr geringer Flüchtigkeit oder so geringer thermischer Stabilität, daß eine (eventuell temperaturprogrammierte) normale gaschromatographische Trennung unmöglich ist. Der Einfluß des Druckes und der Dichte der mobilen Phasen ist in Abbildung 15 demonstriert. Diese Abbildung zeigt Chromatogramme für Hexadecan mit CO₂ als mobiler Phase bei 40°C und verschiedenen Drücken nach Messungen von *van Wasen*^[41]. Danach erhöht eine Steigerung des Druckes von 73 auf nur 87 bar die Geschwindigkeit der organischen Komponenten in der Trennsäule um fast das Zehnfache.

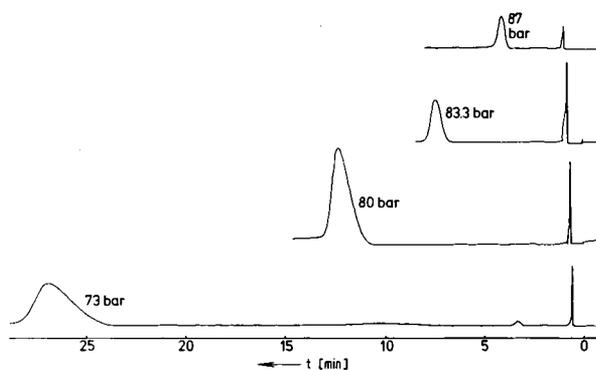


Abb. 15. Fluidchromatographie (SFC) mit überkritischem CO₂ als mobiler Phase: Retentionszeiten von Hexadecan bei verschiedenen CO₂-Drücken (nach [41]); 40°C, 0,5 dm³ (NTP)·min⁻¹; stationäre Phase: Carbowax 400 (chemisch gebunden auf Porasil C); Säule: 2 m Länge, 1,4 mm Durchmesser; Probengröße: 0,2 µl).

Aus SFC-Experimenten können einige physikalisch-chemische Eigenschaften abgeleitet werden, z. B. das Kapazitätsverhältnis k_i einer Komponente i , das sich aus der Totzeit t^0 und der Retentionszeit t_i^r der Substanz i nach Gleichung (1) berechnen läßt.

$$k_i \equiv \frac{c_i^{\text{stat}}}{c_i^{\text{mob}}} \cdot \frac{V^{\text{stat}}}{V^{\text{mob}}} = K_i \cdot \frac{V^{\text{stat}}}{V^{\text{mob}}} = \frac{t_i^r - t^0}{t^0} \quad (1)$$

Das Kapazitätsverhältnis k_i ist dem Verteilungsquotient K_i proportional und damit charakteristisch für die Trennbarkeit; V^{stat} bzw. V^{mob} ist das Volumen der stationären bzw. mobilen Phase in der Trennsäule.

In Abbildung 16 ist der Logarithmus einiger experimentell bestimmter k -Werte gegen die Dichte ρ (linear geteilte Abszisse) und den Druck p von überkritischem Kohlendioxid als mobiler Phase bei 40°C für SFC-Experimente mit Naphthalin und Fluoren nach Messungen von *van Wasen*^[41] wiedergegeben. Die Abbildung zeigt, daß mit einer Steigerung der Dichte von 0,1 auf 0,8 g·cm⁻³ das Kapazitätsverhältnis k_i und damit der Verteilungsquotient K_i um nahezu vier Zehnerpotenzen fällt, entsprechend einer enormen Vergrößerung der Konzentration in der mobilen Phase. Bemerkenswert ist, daß (wie bei solchen Messungen üblich) die Auftragung von $\log k$ gegen $\rho(\text{CO}_2)$ eine glatter verlaufende Kurve als die Auftragung gegen $p(\text{CO}_2)$ ergibt^[42]. Allerdings darf diese Parallelität zwischen steigender Dichte und steigendem Lösungsvermögen

nicht überinterpretiert werden, da durchaus auch Abnahme des Lösungsvermögens mit steigender Dichte gefunden wird (z. B. bei Typ 2 in Abb. 2d, Typ 3 in Abb. 2f, Typ 2 und 3 in Abb. 2h).

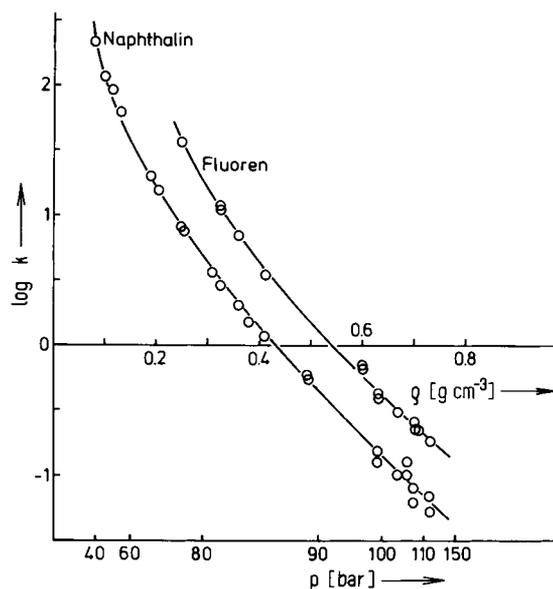


Abb. 16. Fluidchromatographie (SFC) mit überkritischem CO₂ als mobiler Phase: Dichte- und Druckabhängigkeit des Kapazitätsverhältnisses k für Naphthalin und Fluoren (nach [41]); 40°C, 0,7 dm³ (NPT)·min⁻¹; stationäre Phase: 3,1 g Perisorb A.

Abbildung 16 zeigt damit eindrucksvoll die starke Änderung des Lösungsvermögens von überkritischem CO₂ und anderen fluiden Phasen in Abhängigkeit von der Dichte und vom Druck, wie sie in der Fluidextraktion und Fluidchromatographie genutzt werden. Im Vergleich mit der normalen Gaschromatographie (GC) hat die Fluidchromatographie (SFC) Vorteile bei der Trennung thermisch labiler und/oder schwerflüchtiger Substanzen durch die niedrigen Trenntemperaturen und die Anwendung von Druckprogrammen anstelle von Temperaturprogrammen wie bei der GC. Der Hochdruck-Flüssigchromatographie (HPLC) dürfte die SFC bei analytischen Trennungen im allgemeinen unterlegen sein; bei präparativen Trennungen kann die SFC jedoch erhebliche Vorteile speziell wegen der einfachen Isolierung der reinen getrennten Substanzen aus der mobilen Phase (z. B. durch Druckerniedrigung oder Ausfrieren) haben. Ausführliche Darstellungen stammen u. a. von *Klesper*^[43], *Jentoft* und *Gouw*^[44] sowie *Bartmann* und *Schneider*^[25].

4. Berechnung von Phasengleichgewichten in fluiden Mischsystemen

Methoden zur Korrelation und Vorausberechnung der thermodynamischen Eigenschaften fluider Mischungen unter hohen Drücken (z. B. der Phasendiagramme) sind wegen der oben angeführten wichtigen Anwendungen von steigendem Interesse, was u. a. die stark zunehmende Zahl der Publikationen auf diesem Gebiet während der letzten Jahre beweist.

Die Berechnungsmethoden gehen von der Tatsache aus, daß die Bedingungen für Phasengleichgewichte und für kritische Punkte für alle Typen des Zweiphasengleichgewichtes in fluiden Mischungen (nämlich gas-flüssig, flüssig-flüssig und gas-gas) im wesentlichen dieselben sind. Für die Koexistenz

zweier Phasen ' und ' in einem binären Mischsystem liefert die Thermodynamik die allgemeinen Bedingungen

$$p' = p'' \quad (2)$$

$$T' = T'' \quad (3)$$

$$G'_m - x'_i \cdot (\partial G'_m / \partial x'_i)_{p,T} = G''_m - x''_i \cdot (\partial G''_m / \partial x''_i)_{p,T} \quad (4)$$

mit $i=1$ und 2 oder die der Beziehung (4) äquivalente Gleichung

$$\mu'_i = \mu''_i \quad (4a)$$

mit $i=1$ und 2 ; G_m ist die molare Gibbs-Energie und μ_i das chemische Potential der Komponente i in der Mischung.

Ein binärer kritischer Punkt ist definiert durch

$$(\partial^2 G_m / \partial x_i^2)_c = 0 \quad (5)$$

$$(\partial^3 G_m / \partial x_i^3)_c = 0 \quad (6)$$

Aus den Gleichgewichtsbedingungen (2)–(4) oder (4a) läßt sich das Phasendiagramm, aus den Bedingungen (5) und (6) die kritische Kurve berechnen. In den meisten Fällen müssen jedoch die entsprechenden komplizierteren Bedingungen für die molare Helmholtz-Energie A_m (anstelle der molaren Gibbs-Energie G_m) benutzt werden.

G_m oder A_m können gewonnen werden:

- aus einer Zustandsgleichung, die oft eine modifizierte Fassung der Redlich-Kwong- oder der van-der-Waals-Gleichung mit verschiedentlich schwierigen Kombinationsregeln für die Parameter ist,
- aus Mischungstheorien ausgehend von Modellvorstellungen mit verschiedenen Mischungsregeln für die Potentialparameter oder
- bei Gas-Flüssig- und Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten bis zu mäßigen Drücken aus Ansätzen für die Exzeßgrößen (z. B. Porter, van Laar, Wilson, NRTL, UNIQUAC, Flory-Huggins u. a. oder aus Ansätzen für Gruppenbeiträge (z. B. ASOG, UNIFAC^(2, 45, 46))).

Bei solchen Berechnungen muß nicht nur eine gute Darstellung der Phasengleichgewichte, sondern möglichst auch der pVT -Daten und kalorischen Eigenschaften angestrebt werden.

Neuere Überblicke über das Gebiet stammen von Prausnitz et al.^[47, 48]. Rechnungen und Literaturhinweise finden sich u. a. bei Schneider^[7], Deiters et al.^[49, 72], McGlashan et al.^[50], Twu et al.^[51], Young et al.^[52], Peter et al.^[53, 55], Smith^[77] sowie Huron et al.^[54]. Für Einzelheiten muß auf die Literatur verwiesen werden; für eine Zusammenfassung siehe^[45].

In Abbildung 17 sind als Beispiele Berechnungen von Deiters et al.^[49] mit der Redlich-Kwong-Gleichung für die Systeme $C_2H_4 + CH_3NO_2$ (Abb. 17a) und $C_2H_6 +$ Dimethylformamid (DMFA) (Abb. 17b) nach Messungen von Alwani^[9] wiedergegeben. Es zeigt sich, daß selbst Systeme vom Typ 1 in Abbildung 2f (Abb. 17a) oder vom Typ 1 in Abbildung 2h (Abb. 17b) in guter Übereinstimmung mit dem Experiment rechnerisch wiedergegeben werden können.

5. Verschiedene physikalisch-chemische Eigenschaften

Für die Projektierung eines Trennverfahrens sind nicht nur Phasengleichgewichte (siehe Abschnitte 2–4), sondern auch andere physikalisch-chemische Eigenschaften wie pVT -Daten, Viskositäten, Diffusionskoeffizienten u. a. von grundsätzlicher Bedeutung. Da hier ein großer Mangel an experimentellen Daten herrscht, sollen im folgenden nur einige Bemerkungen zu den in diesem Zusammenhang wichtigsten Eigenschaften gemacht werden.

5.1. pVT -Daten und Dielektrizitätskonstanten

Abbildung 18 zeigt einige $p(\rho)$ -Isothermen für reines Kohlendioxid im unter- und überkritischen Bereich in reduzierter Darstellung. Der für die Fluidextraktion interessante Bereich ist durch Punktierung hervorgehoben; hier steigt die Dichte mit steigendem Druck für $T > T_c(CO_2)$ stark an, am kritischen Punkt selbst ist $(\partial\rho/\partial p)_T = \infty$ ^[11].

In Abbildung 19 sind Dichte ρ und Dielektrizitätskonstante ϵ in ihrer Druckabhängigkeit für Kohlendioxid^[8, 56] und Argon^[57, 58] verglichen. In Abbildung 19a ist ϵ in Abhängigkeit vom Druck aufgetragen; $\epsilon(CO_2)$ steigt im Druckbereich bis 2000 bar von 1 auf ca. 1.8 (322.9 K), $\epsilon(\text{Argon})$ von 1 jedoch nur auf etwa 1.4 (298 K). Auch hierin spiegelt sich das größere

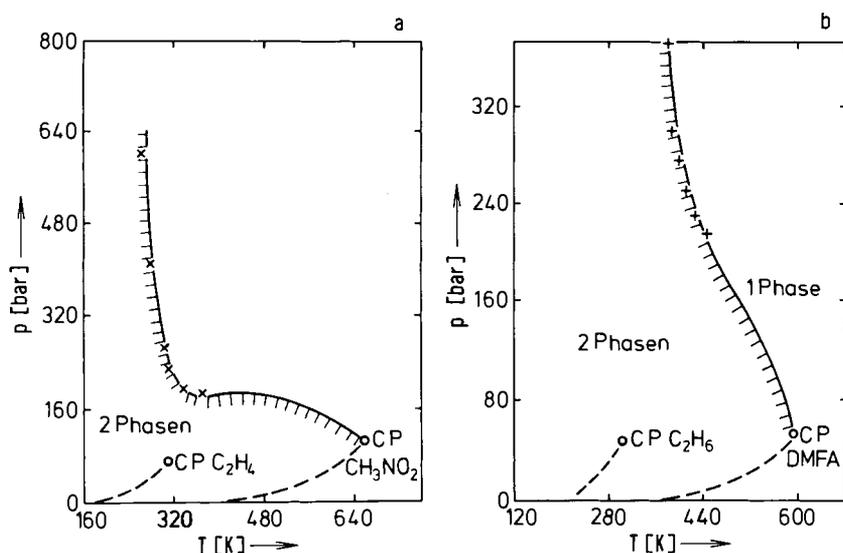


Abb. 17. Kritische $p(T)$ -Kurven für die binären Systeme a) $C_2H_4 + CH_3NO_2$ und b) $C_2H_6 +$ Dimethylformamid (DMFA): Vergleich experimenteller Werte (\times) [9] und berechneter Werte (---) [49].

Lösungsvermögen von CO₂ für schwerflüchtige Komponenten mit steigendem Druck.

Die Dielektrizitätskonstante ϵ und die Dichte ρ sind für Substanzen ohne permanentes Dipolmoment über die Clausius-Mosotti-Formel [Gl. (7)]

$$P_M = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M_r}{\rho} = \frac{1}{3 \cdot \epsilon_0} N_L \alpha \quad (7)$$

miteinander verknüpft. Zahlreiche Meßwerte aus der Literatur zeigen, daß die durch Gleichung (7) definierte Molpolarisation P_M bis zu nicht allzu hohen Drücken innerhalb der

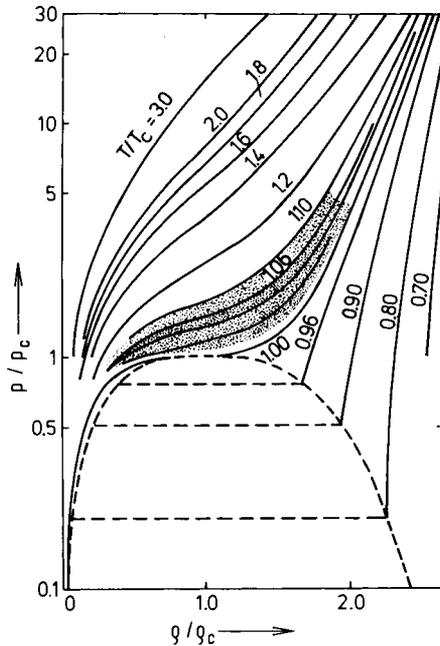


Abb. 18. $p(\rho)$ -Diagramm für reines Kohlendioxid in reduzierter Darstellung. p_c , T_c und ρ_c sind die kritischen Daten; der für die Fluidextraktion interessante Bereich ist punktiert.

Meßgenauigkeit vom Druck unabhängig ist. Daraus folgt ein konstanter Wert für die Polarisierbarkeit α , die also durch die vorliegenden Bedingungen praktisch nicht beeinflusst wird.

In Abbildung 19b sind die Dichte ρ und die Konzentration c für Kohlendioxid^[8, 72] und Argon^[57, 72] bei 320 K gegen den Druck p aufgetragen. Die beiden CO₂-Isothermen steigen zunächst steiler an als die entsprechenden Ar-Kurven, biegen dann aber ab; die beiden $c(p)$ -Isothermen schneiden sich bei ca. 1450 bar, für die beiden $\rho(p)$ -Isothermen läßt sich ein Schnittpunkt bei ca. 2900 bar extrapolieren. Die Löslichkeit von organischen Substanzen in komprimiertem Argon ist jedoch normalerweise um viele Zehnerpotenzen kleiner als die in CO₂ und läßt sich thermodynamisch weitgehend aus der Dampfdruckerhöhung einer flüssigen Substanz unter steigendem Druck eines (als in der Flüssigkeit unlöslich gedachten) Inertgases verstehen („Poynting-Effekt“; siehe ^[2]). Abbildung 19b zeigt somit deutlich, daß das Lösungsvermögen überkritischer fluider Phasen nicht allein durch die Erhöhung der Dichte erklärt werden kann.

5.2. Transporterscheinungen

Für sehr kleine Konzentrationen an zu reinigender Substanz II vermitteln die Transportgrößen der reinen Komponente

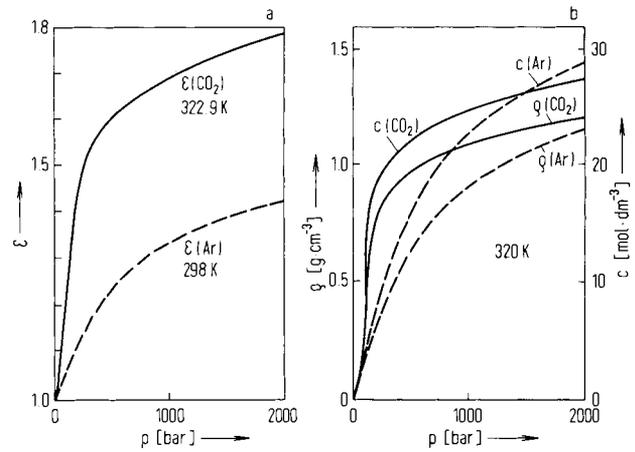


Abb. 19. Vergleich der Druckabhängigkeit der Dichte ρ , der Konzentration c und der (statischen) Dielektrizitätskonstante ϵ von Kohlendioxid und Argon (nach [56, 58, 72]).

I einen Hinweis auf die Größenordnungen der Transportkoeffizienten. In Abbildung 20 sind die Dichte ρ , die Viskosität η und das Produkt $D_{11} \cdot \rho$ (D_{11} = Selbstdiffusionskoeffizient) für reines Kohlendioxid als Funktion des Druckes bis ungefähr 500 bar bei 40°C (d. h. 9 K oberhalb der kritischen Temperatur) nach Angaben aus der Literatur aufgetragen (Literaturzitate siehe ^[25]).

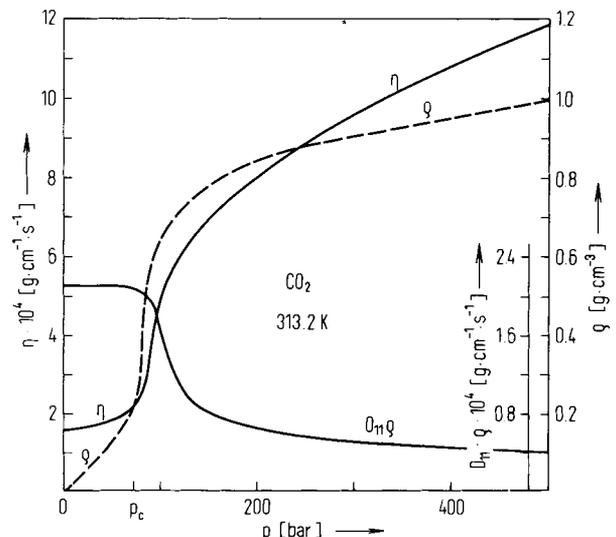


Abb. 20. Dichte ρ , Viskosität η und $D_{11} \cdot \rho$ in Abhängigkeit vom Druck bei 40°C (nach Literaturdaten; D_{11} = Selbstdiffusionskoeffizient; vgl. [25]).

In Übereinstimmung mit den Aussagen der kinetischen Gastheorie bleiben η und $D_{11} \cdot \rho$ bis etwa 80 bar weitgehend konstant. Mit weiter wachsendem Druck tritt ein starker Anstieg von η und ein rascher Abfall von $D_{11} \cdot \rho$ auf. Bei 400 bar ergeben sich daraus die folgenden Verhältnisse: $\eta(400 \text{ bar})/\eta(1 \text{ bar}) \approx 7$ und $D_{11}(400 \text{ bar})/D_{11}(1 \text{ bar}) \approx 4 \cdot 10^{-4}$. Bei der Fluidextraktion ist also mit relativ niedrigen, für das Trennverfahren günstigen Viskositäten zu rechnen sowie mit Diffusionskoeffizienten, die deutlich über den üblichen Werten für Flüssigkeiten liegen ($D_{11} < 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

Dieselbe Tendenz weisen die sehr spärlichen Meßwerte auf, die für den binären Diffusionskoeffizienten D_{12} in solchen Mischungen bei hohen Drücken bekannt sind. Abbildung 21 zeigt D_{12} -Werte für Benzol in CO₂ bei 40°C in Abhängigkeit von Dichte und Druck, die von *van Wasen*^[41] mit einer chroma-

tographischen Meßtechnik bestimmt wurden. D_{12} besitzt demnach eine ähnliche Dichte- und Druckabhängigkeit wie der Selbstdiffusionskoeffizient D_{11} des reinen Kohlendioxids. Die resultierenden D_{12} -Werte sind zwar ca. 2 Zehnerpotenzen kleiner als in der Gasphase bei 1 bar, liegen jedoch immerhin

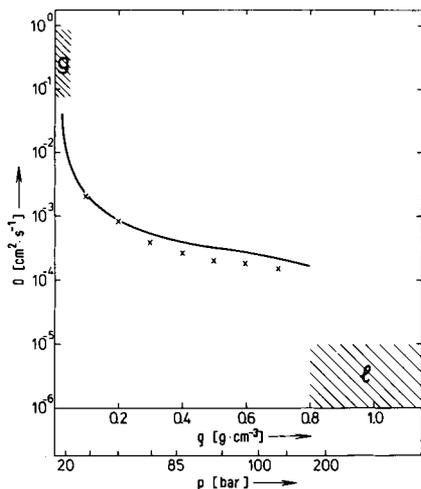


Abb. 21. Selbstdiffusionskoeffizient D_{11} von CO_2 bei 42°C (—) (nach [71]) und Diffusionskoeffizient D_{12} von Benzol in CO_2 bei 40°C (x) (nach [41]) in Abhängigkeit von der Dichte ρ und dem Druck p .

noch mehr als 1.5 Zehnerpotenzen über den Werten in normalen flüssigen Phasen. Qualitativ ähnliche Ergebnisse erhielten Giddings et al.^[59] für die Diffusion von Butan in komprimiertem Argon und Vinkler et al.^[81] für die Diffusion von Naphthalin in komprimiertem Kohlendioxid.

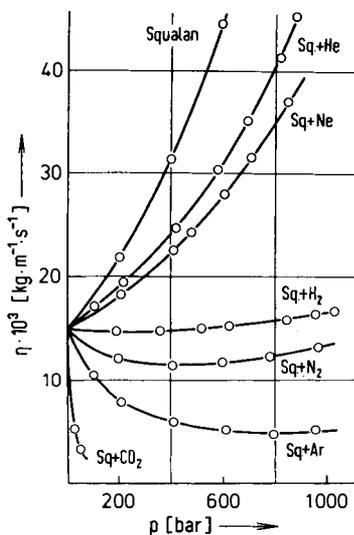


Abb. 22. Druckabhängigkeit der Viskosität η von reinem und mit Gasen gesättigtem Squalan (sq.) (nach [60]).

Günstige Transporteigenschaften zeichnen sich auch für die an Komponente II reiche Gleichgewichtsphase ab. Nach Messungen von Kuss et al.^[60] ist in Abbildung 22 die Viskosität von Squalan bei 40°C und Drücken bis ca. 1000 bar bei jeweiliger Sättigung mit einem der Gase Helium, Neon, Wasserstoff, Stickstoff, Argon und Kohlendioxid aufgetragen. Es zeigt sich, daß der Viskositätsanstieg einer Flüssigkeit mit steigendem Druck beträchtlich kleiner wird, wenn Gase in ihr gelöst sind, und für Stickstoff, Argon und Kohlendioxid

folgt wegen der höheren Löslichkeit dieser Gase sogar eine u. U. drastische Abnahme der Viskosität. Da weit entfernt von kritischen Zuständen D ungefähr proportional $1/\eta$ sein sollte, sind auch relativ hohe Diffusionskoeffizienten zu erwarten. Daher zeigt auch die an Komponente II reiche Gleichgewichtsphase relativ kleine Viskositäten und hohe Diffusionskoeffizienten, welche beide für die Fluidextraktion und Fluidchromatographie vorteilhaft sind. Auch hier dürfte ein wichtiger Vorteil dieser Verfahren im Vergleich zur Flüssig-Flüssig-Extraktion bzw. Flüssig-Flüssig-Verteilungschromatographie liegen.

6. Ausblick

Hochverdichtete fluide Mischungen speziell im kritischen und überkritischen Bereich haben auf vielen Gebieten steigende Bedeutung. Symptomatisch erscheint hier, daß 1977 eine Zeitschrift mit dem Namen „Fluid Phase Equilibria“ gegründet wurde. Neue Veröffentlichungen sind (außer in den üblichen Referatewerken) in der „Bibliography on High Pressure Research“^[61] zitiert.

Hochverdichtete fluide Mischungen sind von grundsätzlichem Interesse in der Geologie und Mineralogie z. B. für die Bildung und Wanderung von Mineralien in der Erdkruste, für die Geysir- und Vulkanforschung, für die Hydrothermalsynthese etc. So hat man bei vielen anorganischen Substanzen die Löslichkeiten in überkritischem Wasserdampf gemessen (Überblick siehe ^[21, 62]).

In der Astronomie und Weltraumforschung spielen Fluidphasengleichgewichte (z. B. auch Gas-Gas-Gleichgewichte) eine Rolle für die Zusammensetzung der Atmosphäre von Planeten^[63].

In der Chemie nimmt die Bedeutung der hochverdichteten überkritischen Gase immer noch zu. So werden sie als Reaktionsmedien von kontinuierlich abstufter Dichte, Dielektrizitätskonstante und Lösungsfähigkeit verwendet; dabei kann das überkritische Gas sowohl Lösungsmittel als auch Reaktionspartner sein, z. B. C_2H_4 (speziell bei der Hochdruckpolyethylensynthese), NH_3 ^[64], CO_2 ^[65], Cl_2 ^[66], F_2 ^[68]. Eine wesentliche Rolle spielen überkritische Gase auch bei einigen technischen Hochdrucksynthesen, z. B. von Ammoniak, Methanol, Essigsäure, Polyethylen sowie bei der Oxosynthese und beim Fischer-Tropsch-Verfahren^[67].

Große Bedeutung haben Hochdruck-Fluidphasengleichgewichte in der Erdgas- und Erdölindustrie z. B. für die Lagerstättenkunde, für die Fördertechnik sowie für Zerlegungs- und Reinigungsverfahren.

Vielsprechende Anwendungen der überkritischen Gase zeichnen sich bei einigen Trennverfahren ab, speziell bei extraktionsähnlichen und chromatographischen Verfahren, wie sie in den Aufsätzen dieses Heftes diskutiert werden. Versuche zur Extraktion von Kohle mit überkritischem Toluol^[78–80] sind schon über die Technikumsreife hinaus gediehen. Ein Extraktionsverfahren zur Meerwasserentsalzung mit Cumol unter Nutzung von Gas-Gas-Gleichgewichten wurde bereits patentiert^[69]. Zur technischen Abtrennung von Arenen aus Mischungen mit Alkanen oder verzweigten Alkanen wird überkritisches Wasser diskutiert^[70]. Für die Ausbeutung saurer Mineralquellen und für die Herstellung CO_2 -haltiger Getränke sind Phasengleichgewichte der in Abschnitt 2–4 geschilderten

Art von grundsätzlichem Interesse^[*]. Mit überkritischem CO₂ können empfindliche Proben (z. B. Gewebeschnitte) getrocknet werden usw.

Für die Zukunft sind weitere Anwendungen zu erwarten. Es erscheint daher lohnend, sich in zunehmendem Maße mit den interessanten, weitgehend noch unerforschten physikalisch-chemischen Eigenschaften fluider Mischungen bei hohen Drücken zu befassen, zumal hier nur leicht erreichbare Zustandsbereiche von Temperatur und Druck in Frage kommen, die von der Meßtechnik bereits gut erschlossen sind.

Eingegangen am 17. Juli 1978 [A 240]

- [1] J. S. Rowlinson: Liquids and Liquid Mixtures. 2. Aufl. Butterworth, London 1969.
- [2] J. M. Prausnitz: Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria. Prentice Hall, Englewood Cliffs 1969.
- [3] D. S. Ciklis (Tsiklis): Phasentrennung in Gasgemischen. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1972; D. S. Tsiklis, Russ. J. Phys. Chem. 50, 825 (1976).
- [4] E. U. Franck in H. Eyring, D. Henderson, W. Jost: Physical Chemistry – An Advanced Treatise. Vol. 1: Thermodynamics. Academic Press, New York 1971; Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 73, 135 (1969); Chem. Ind. (Düsseldorf) 100, 659 (1977).
- [5] G. M. Schneider, Fortschr. Chem. Forsch. 13, 559 (1970).
- [6] G. M. Schneider, Adv. Chem. Phys. 17, 1 (1970).
- [7] G. M. Schneider in: Chemical Thermodynamics. Vol. 2. Specialist Periodical Reports. Chemical Society, London 1978, Kap. 4.
- [8] IUPAC: International Thermodynamic Tables of the Fluid State. Carbon Dioxide. Pergamon Press, Oxford 1976.
- [9] Z. Alwani, G. M. Schneider, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 80, 1310 (1976).
- [10] J. Zernike: Chemical Phase Theory. Kluwer, Deventer 1955.
- [11] R. Vogel: Die heterogenen Gleichgewichte. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1959.
- [12] C. P. Hicks, C. L. Young, Chem. Rev. 75, 119 (1975).
- [13] G. M. Schneider, Z. Alwani, W. Heim, E. Horvath, E. U. Franck, Chem.-Ing.-Tech. 39, 649 (1967).
- [14] K. G. Liphard, Diplomarbeit, Universität Bochum 1974; K. G. Liphard, G. M. Schneider, J. Chem. Thermodyn. 7, 805 (1975).
- [15] K. Zosel, Angew. Chem. 90, 748 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, Nr. 10 (1978).
- [16] T. P. Zhuze, M. A. Kapelyushnikov, USSR-Pat. 113325 (1958); T. P. Zhuze, Petroleum (London) 23, 298 (1960).
- [17] E. Stahl, W. Schütz, E. Schütz, E. Willing, Angew. Chem. 90, 778 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, Nr. 10 (1978).
- [18] J. S. Rowlinson, M. J. Richardson, Adv. Chem. Phys. 2, 85 (1959).
- [19] G. C. Kennedy, Econ. Geol. 45, 629 (1950); G. C. Kennedy, G. J. Wasserburg, H. C. Heard, R. C. Newton, Publ. No. 150, Institute of Geophysics, University of California, Los Angeles 1960.
- [20] E. U. Franck, Angew. Chem. 73, 309 (1961); Pure Appl. Chem. 38, 449 (1974).
- [21] A. L. Horvath, Chem.-Ing.-Tech. 47, 859 (1975); 48, 144 (1976).
- [22] G. M. Schneider in B. Le Neindre, B. Vodar: Experimental Thermodynamics. Vol. II: Experimental Thermodynamics of Non-Reacting Fluids. Butterworth, London 1975.
- [23] C. L. Young in: Chemical Thermodynamics. Vol. 2. Specialist Periodical Reports. Chemical Society, London 1978, Kap. 3.
- [24] H. H. Reamer, B. H. Sage, J. Chem. Eng. Data 8, 508 (1963); 10, 49 (1965).
- [25] D. Burtmann, G. M. Schneider, J. Chromatogr. 83, 135 (1973).
- [26] K. Tödheide, E. U. Franck, Z. Phys. Chem. NF 37, 387 (1963).
- [27] A. Dunneil, K. Tödheide, E. U. Franck, Chem.-Ing.-Tech. 39, 816 (1967).
- [28] Z. Alwani, Universität Bochum, unveröffentlicht.
- [29] R. Paas, Dissertation, Universität Bochum 1977.
- [30] J. S. Rowlinson, P. I. Freeman, Pure Appl. Chem. 2, 329 (1961).
- [31] E. Horvath, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe 1965.
- [32] G. M. Schneider, Pure Appl. Chem. 47, 277 (1976).
- [33] W. B. Streett, J. C. G. Calado, J. Chem. Thermodyn., im Druck.
- [34] N. J. Trappeniers, J. A. Schouten, Physica 73, 527, 546 (1974); N. J. Trappeniers, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 81, 996 (1977).
- [35] G. M. Schneider in F. Franks: Water – A Comprehensive Treatise. Vol. 2. Plenum Press, New York 1973.
- [36] R. Jockers, R. Paas, G. M. Schneider, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 81, 1093 (1977); R. Jockers, G. M. Schneider, ibid. 82, 576 (1978).
- [37] H. Lentz, E. U. Franck, Angew. Chem. 90, 775 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, Nr. 10 (1978).
- [38] A. W. Francis, J. Phys. Chem. 58, 1099 (1954).
- [39] R. A. Snedeker, Ph. D. Thesis, University of Princeton 1955.
- [40] R. Riha, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg 1976.
- [41] U. van Wasen, Dissertation, Universität Bochum 1978.
- [42] U. van Wasen, G. M. Schneider, Chromatographia 8, 274 (1975).
- [43] E. Klesper, Angew. Chem. 90, 785 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, Nr. 10 (1978).
- [44] R. E. Jentoft, T. H. Gouw, Adv. Chromatogr. 13, 1 (1975).
- [45] I. Wichterle, Fluid Phase Equilibria 1, 161, 225, 305 (1977/78); 2, 59 (1978).
- [46] A. Fredenslund, J. Gmehling, P. Rasmussen: Vapor-Liquid Equilibria using UNIFAC. Elsevier, Amsterdam 1977.
- [47] R. C. Reid, J. M. Prausnitz, T. K. Sherwood: The Properties of Gases and Liquids. 3. Aufl. McGraw-Hill, New York 1977, Kap. 8.
- [48] J. M. Prausnitz, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 81, 900 (1977).
- [49] U. Deiters, G. M. Schneider, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 80, 1316 (1976).
- [50] M. L. McGlashan, K. Stead, C. Warr, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2 73, 1729 (1977).
- [51] C. H. Twu, K. E. Gubbins, C. G. Gray, J. Chem. Phys. 64, 5186 (1976).
- [52] C. L. Young et al., J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2 73, 597, 613, 1884 (1977).
- [53] S. Peter, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 81, 950 (1977); S. Peter, G. Brunner, R. Riha, Chem.-Ing.-Tech. 49, 59 (1977).
- [54] M.-J. Huron, G.-N. Dufour, J. Vidal, Fluid Phase Equilibria 1, 247 (1977/1978).
- [55] S. Peter, G. Brunner, Angew. Chem. 90, 794 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, Nr. 10 (1978).
- [56] A. Michels, L. Kleerekoper, Physica 6, 586 (1939).
- [57] IUPAC: International Thermodynamic Tables of the Fluid State. Argon. Butterworth, London 1972.
- [58] A. Michels, C. A. Tenseldam, S. D. J. Overdijk, Physica 17, 781 (1951).
- [59] Z. Balenovic, M. N. Myers, J. C. Giddings, J. Chem. Phys. 52, 915 (1970).
- [60] E. Kuss, H. Golly, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 76, 131 (1972).
- [61] L. Merrill: Bibliography on High Pressure Research, Brigham Young University, Provo, Utah (USA), Vol. 11 (1978).
- [62] K. Tödheide, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 70, 1022 (1966).
- [63] W. B. Streett, Astrophys. J. 186, 1107 (1973); Icarus 29, 173 (1976).
- [64] R. Juza, H. Jacobs, H. Gerke, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 70, 1103 (1966); J. Jakobs, Technische Hochschule Aachen, persönliche Mitteilung.
- [65] H. Seidel, Technische Universität Hannover, persönliche Mitteilung.
- [66] H. L. Keller, Universität Kiel, persönliche Mitteilung.
- [67] V. Pütz, Verfahrenstechnik 9, 280 (1975).
- [68] R. Hoppe, Universität Gießen, persönliche Mitteilung.
- [69] US-Pat. 3 318 805 (1967), Texaco Inc.
- [70] C. A. Irani, Vortrag bei der 6th AIRAPT International High Pressure Conference, 25.–29. Juli 1977, Boulder, Colorado (USA).
- [71] W. L. Robb, H. G. Drickamer, J. Chem. Phys. 19, 1504 (1951); K. D. Timmerhaus, H. G. Drickamer, ibid. 20, 981 (1952).
- [72] U. Deiters, Universität Bochum, unveröffentlicht.
- [73] R. L. Valteris, Birmingham Univ. Chem. Eng. 17, 2, 38 (1966).
- [74] H. W. Yang, K. D. Lucks, J. P. Kohn, J. Chem. Eng. Data 21, 330 (1976).
- [75] Z. Alwani, Rev. Sci. Instrum. 49, 944 (1978).
- [76] Yu. V. Tsekanskaya, M. B. Jomtev, E. V. Mashkina, Zh. Fiz. Khim. 38, 2166 (1964).
- [77] R. L. Smith, Dalhousie University, Halifax (Canada), persönliche Mitteilung.
- [78] J. C. Whitehead, D. F. Williams, J. Inst. Fuel 48, 182, 397 (1975).
- [79] N. Gangoli, G. Thodos, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 16, 208 (1977).
- [80] Chem. Eng. News 56, (25) 10 (1978).
- [81] E. G. Vinkler, V. S. Morozov, Zh. Fiz. Khim. 49, 2398 (1975).

[*] Nach Tödheide und Franck [26] gehört das $p(T)$ -Phasendiagramm von CO₂+H₂O zum Typ 2 in Abb. 2h. $p(x)$ -Isothermen für $T > T_c(\text{CO}_2)$ (also z. B. für Bedingungen, wie sie im Hochsommer in einer Sprudelflasche vorliegen) ähneln den schematisch in den Abbildungen 5b–5d gezeigten Isothermen.