

ANGEWANDTE CHEMIE

92. Jahrgang 1980
Heft 8
Seite 585–670

Physikalisch-chemische Grundlagen und Anwendungen der Fluidchromatographie (SFC)

Neue analytische
Methoden (19)

Von Ulrich van Wasen, Issam Swaid und Gerhard M. Schneider^[*]

Professor Ernst Ulrich Franck zum 60. Geburtstag gewidmet

In der Fluidchromatographie („Supercritical Fluid Chromatography“, SFC) werden hochverdichtete Gase im kritischen Temperaturbereich als mobile Phasen verwendet. Diese Methode bietet bei der analytischen oder präparativen Trennung besonders schwerflüchtiger oder thermisch instabiler Substanzen bedeutende Vorteile gegenüber der Gaschromatographie. Mit der HPLC und der Gelchromatographie konkurriert sie bei einigen speziellen Anwendungen und präparativen Trennungen, z. B. in der Erdölindustrie und bei Oligomerentrennungen. Sie ist von großem Interesse für die Grundlagenuntersuchungen zur Fluidextraktion und bei der Bestimmung physikalisch-chemischer Größen von Fluidsystemen. Im vorliegenden Beitrag werden die wichtigsten physikalisch-chemischen, methodischen und apparativen Grundlagen der SFC zusammenfassend diskutiert; charakteristische physikalisch-chemische Anwendungsbeispiele sind die Bestimmung von Kapazitätsverhältnissen, Verteilungsquotienten, partiellen Molvolumina, gemischten Virialkoeffizienten sowie von Diffusionskoeffizienten.

1. Einleitung

In der Fluidchromatographie (Supercritical Fluid Chromatography, SFC) werden hochverdichtete Gase im kritischen Temperaturbereich als mobile Phasen verwendet. Diese relativ neue Variante der Chromatographie ergänzt bekannte Techniken (z. B. Gaschromatographie (GC) und

Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC)) und ermöglicht u. a. die analytische und präparative Trennung thermolabiler und/oder schwerflüchtiger Substanzen.

Als Entdecker der Methode gelten *Klesper*, *Corwin* und *Turner*^[1], die 1962 die Verwendung von überkritischen Chlorfluormethanen zur Trennung von Porphyrinderivaten vorschlugen. Weiterentwicklung und -verbreitung der Methode gingen jedoch nicht so rasch und einfach vonstatten, wie man es entsprechend ihrer Leistungsfähigkeit hätte erwarten sollen. Gründe hierfür dürften u. a. sein

- die stürmische Entwicklung anderer Methoden, speziell der HPLC, auf die sich die Bemühungen der Analytiker und Apparatebauer konzentrierten,

[*] Prof. Dr. G. M. Schneider, Dipl.-Chem. I. Swaid
Lehrstuhl für Physikalische Chemie II der Universität
Postfach 102148, D-4630 Bochum
Dr. U. van Wasen
Giulini Chemie GmbH, D-6700 Ludwigshafen

die ungewohnten und bis vor kurzem weitgehend unerforschten Verfahrensparameter (z. B. der hohe Druck) sowie die technischen Schwierigkeiten und der ursprünglich große apparative Aufwand der SFC, der jedoch durchaus mit dem der modernen HPLC vergleichbar ist, sowie

- die physikalisch-chemischen Kenntnisse, die zum Verständnis der theoretischen und experimentellen Grundlagen der SFC erforderlich sind.

Inzwischen scheint die SFC jedoch ihren Platz unter den Chromatographieverfahren gefunden zu haben, wie die zunehmende Zahl an Veröffentlichungen belegt, z. B. über Anwendungen bei präparativen Trennungen, in der Erdölindustrie und zur Ermittlung physikalisch-chemischer Größen. Wesentlichen Anteil an dieser Entwicklung haben sicherlich auch die erstaunlichen Fortschritte der Fluidextraktion gehabt, bei der überkritische Gase bereits in technischem Maßstab als Extraktionsmittel verwendet werden.

Im vorliegenden Beitrag wird eine Bestandsaufnahme zur SFC gegeben und versucht, einen größeren Kreis potentieller Anwender auf diese interessante und vielversprechende Methode aufmerksam zu machen.

Sie et al.^[2-5] schilderten bereits 1966/67 die Anwendung hochverdichteter Gase in der Chromatographie. Diese wichtigen Grundlagenuntersuchungen reichen in den Bereich der SFC im heutigen Sinn hinein. Dasselbe gilt für zwei Zusammenfassungen von Giddings et al.^[6]. Eine interessante frühe Übersicht (1971) stammt von Vigdergauz und Semkin^[7] (siehe auch^[8, 9]). Bereits 1972 diskutierte Doran^[9] die Anwendung der SFC für Routineanalysen. 1973 befaßte sich Bartmann mit weiten Teilen dieses Gebietes in einer Dissertation^[10], in der er auch auf Fragen der Trenntheorie einging (siehe auch^[11]). Große Resonanz haben die Übersichten von Gouw und Jentoft^[12-14] gefunden, in denen alle für die SFC wichtigen Fragen (insbesondere Einfluß der Verfahrensparameter, Apparaturen, Anwendungen etc.) behandelt sind. Eine Zusammenfassung der Anwendungen fluidchromatographischer Methoden in der Praxis, insbesondere in der Erdölindustrie, wurde 1979 von Snyder und Saunders^[15] publiziert. Klesper^[16] behandelte 1978 in einer Übersicht die wichtigsten Verfahrensparameter der SFC speziell auch im Hinblick auf die Trennung von Hochpolymeren. Auch ein Patent^[103] wurde auf diesem Gebiet bereits erteilt.

Umfangreiche Literaturangaben zu den physikalisch-chemischen Grundlagen der Fluidextraktion, die auch für die SFC relevant sind, finden sich in einigen Übersichten^{[17-20](*)}.

2. Löslichkeiten und Transporterscheinungen in überkritischen Phasen

Umfangreiche theoretische und experimentelle Untersuchungen haben gezeigt, daß hochverdichtete überkritische Gase beträchtliche Mengen schwerflüchtiger Substanzen lösen können. Dieses hohe Lösungsvermögen ist von erheblichem praktischem Interesse, z. B. in der Fluidextraktion etwa für die Extraktion von Coffein (aus Kaffee), Nicotin

(aus Tabak), Hopfen, Gewürzen, Pflanzeninhaltsstoffen etc. Einen Überblick bot das Symposium „Extraktion mit überkritischen Gasen“, das am 5. und 6. Juni 1978 in Essen stattfand (Vorträge siehe^[21, 22]). Drei Sitzungen bei der 6th AIRAPT International High Pressure Conference, 25.-29. Juli 1977, Boulder, Colorado, und das 157th Meeting of the Electrochemical Society, 11.-16. Mai 1980, St. Louis, Mississippi, hatten dasselbe Hauptthema. Für eine detaillierte Behandlung dieser Probleme muß auf die Literatur (z. B. ^[17-25]) verwiesen werden. Im folgenden werden lediglich die im Zusammenhang mit der SFC wichtigen physikalisch-chemischen Eigenschaften solcher überkritischen Lösungen und Lösungsmittel kurz zusammengefaßt.

2.1. Physikalisch-chemische Eigenschaften überkritischer Gase

Die physikalisch-chemischen Eigenschaften überkritischer Gase sollen am Beispiel des für Fluidextraktion und SFC besonders wichtigen Kohlendioxids behandelt werden. In Abbildung 1a sind einige charakteristische Druck(p)-Dichte(ρ)-Isothermen^[26] in reduzierter Darstellung wiedergegeben. Danach ist die isotherme Kompressibilität κ_T

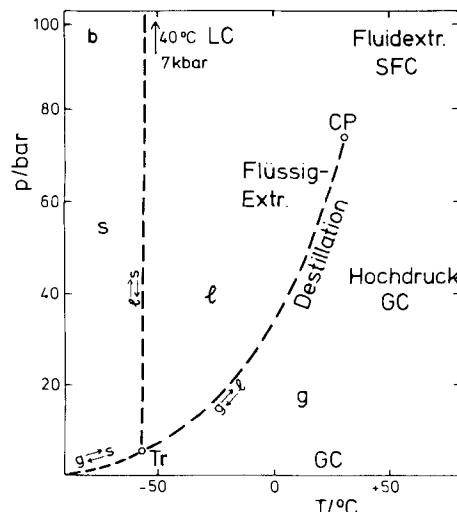
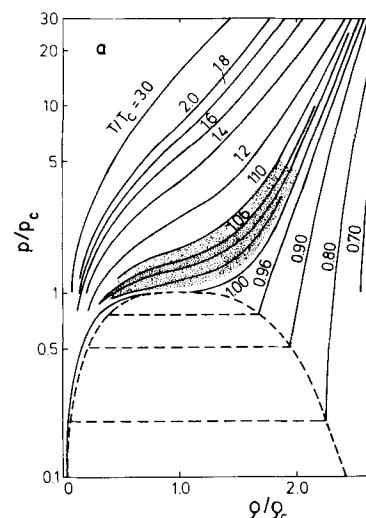


Abb. 1. Physikalisch-chemische Eigenschaften von reinem Kohlendioxid. a) $p(\rho)$ -Isothermen und b) $p(T)$ -Zustandsdiagramm (nach [26]); p = Druck, T = Temperatur, ρ = Dichte. CP = kritischer Punkt, p_c = kritischer Druck, T_c = kritische Temperatur, ρ_c = kritische Dichte, Tr = Tripelpunkt (hier g/s), g = gasförmig, l = flüssig, s = fest.

[*] Für Literaturrecherchen sei darauf hingewiesen, daß die Chemical Abstracts fluidchromatographische Arbeiten zitieren unter: chromatography, high pressure; -, supercritical; . petroleum separation; gaschromatography, high pressure; -, supercritical; -, hyperpressure; -, dense gas; -, petroleum separation sowie (leider) auch unter anderen Stichwörtern.

$$\kappa_T \equiv -\frac{1}{V} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{\rho} \cdot \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T \quad (1)$$

kurz oberhalb der kritischen Temperatur T_c (etwa im punktiert gezeichneten Gebiet) besonders groß; sie geht am kritischen Punkt CP gegen unendlich. In diesem Bereich bewirkt also bereits eine kleine Druckerhöhung einen beträchtlichen Anstieg der Dichte. Da – wie weiter unten noch ausführlicher gezeigt wird – das Lösungsvermögen für schwerflüchtige Substanzen im wesentlichen mit der Dichte korreliert ist, hat dieses Verhalten auch für die SFC grundlegende Bedeutung.

Abbildung 1b zeigt die $p(T)$ -Projektion des Phasendiagramms von reinem CO_2 . Hier trennt die Dampfdruckkurve ($g \rightleftharpoons l$) den flüssigen (l) vom gasförmigen (g) Bereich. Die Sublimationsdruckkurve ($g \rightleftharpoons s$) und die Schmelzdruckkurve ($l \rightleftharpoons s$) sind im Zusammenhang mit der SFC ohne Interesse.

In Abbildung 1b sind schematisch auch die Bereiche markiert, in denen man bestimmte Trennverfahren ausführen kann.

Da sich Substanzen an ihrem jeweiligen kritischen Punkt näherungsweise ähnlich verhalten, findet man analoge reduzierte $p(\rho)$ -Diagramme wie in Abbildung 1a auch bei anderen Substanzen, die als Extraktionsmittel in der Fluidextraktion oder als mobile Phasen in der SFC in Frage kommen. Einige davon sind in Tabelle 1 angeführt (ausführlichere Tabellen siehe^[12, 14, 16, 47]).

Tabelle 1. Eigenschaften einiger Verbindungen, die als Extraktionsmittel in der Fluidextraktion und/oder als mobile Phasen in der Fluidchromatographie in Frage kommen (K_p = Siedetemperatur bei 1 atm; T_c = kritische Temperatur; p_c = kritischer Druck; ρ_c = kritische Dichte; kritische Daten von NH_3 und N_2O sowie alle K_p -Werte nach [101], übrige Daten nach [100]; vgl. ähnliche Auflistungen in [20, 16]. 1 atm = 1.013 bar).

Verb.	$K_p/^\circ\text{C}$	$T_c/^\circ\text{C}$	p_c/atm	$\rho_c/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
CO_2	– 78.5 [a]	31.04	72.85	0.468
NH_3	– 33.35	132.4	112.5	0.235
H_2O	100.00	374.15	218.3	0.315
N_2O	– 88.56	36.5	71.7	0.45
Ethan	– 88.63	32.28	48.16	0.203
Ethylen	– 103.7	9.21	49.66	0.218
Propan	– 42.1	96.67	41.94	0.217
Pantan	36.1	196.5	33.25	0.237
ClF_3C	– 81.2	28.9	38.7	0.579

[a] Sublimation.

Für das Verständnis eines dynamischen Trennverfahrens, wie es die SFC ist, sind auch Transportprozesse wichtig. Da bei der SFC in der Regel sehr verdünnte Lösungen in der überkritischen mobilen Phase vorliegen, genügt es meistens, die entsprechenden Transportkoeffizienten des reinen überkritischen Trenngases zu diskutieren (Einzelheiten siehe z. B.^[25]). Im vorliegenden Beitrag wird nur kurz auf die Viskosität η und den Selbstdiffusionskoeffizienten D_{11} eingegangen, für die in den Abbildungen 2 und 16 charakteristische Zahlenwerte (siehe^[11]) wiedergegeben sind.

Bei 40°C (also ca. 9 K oberhalb der kritischen Temperatur) bleibt nach Abbildung 2 die Viskosität von CO_2 mit steigendem Druck bis etwa zum kritischen Druck (d. h. bis ca. 70 bar) nahezu konstant und steigt erst danach deutlich an. Entsprechend bleibt (wie von der einfachsten Näherung der kinetischen Gastheorie gefordert) das Produkt $D_{11} \cdot \rho$ ^[89] bis

etwa zum kritischen Druck konstant und fällt dann ab. Die Selbstdiffusionskoeffizienten D_{11} liegen dabei in dem für die SFC wichtigen Druckbereich von p_c bis ca. 200 bar zwischen 10^{-3} und $10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Es sei bereits hier erwähnt, daß aus

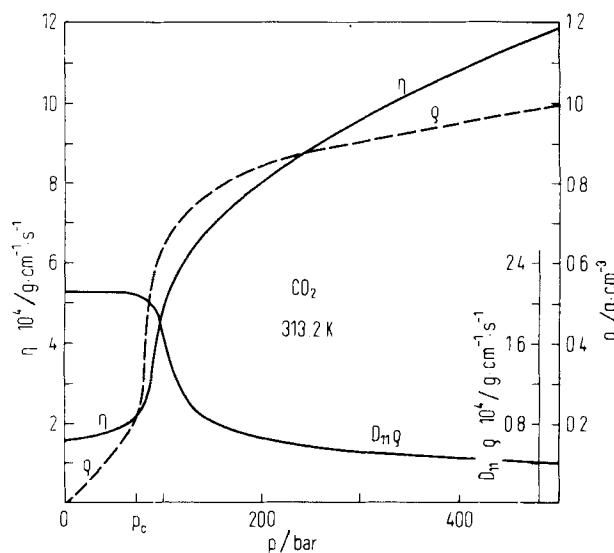


Abb. 2. Dichte ρ , Viskosität η und $D_{11} \cdot \rho$ von reinem Kohlendioxid in Abhängigkeit vom Druck p bei 40°C (nach Daten aus [11]); D_{11} = Selbstdiffusionskoeffizient.

den Selbstdiffusionskoeffizienten nur halbquantitative Rückschlüsse auf die Diffusionsvorgänge in der mobilen Phase gezogen werden können; maßgeblich ist hier vielmehr der binäre Diffusionskoeffizient D_{11} , der ebenfalls aus SFC-Experimenten bestimmt werden kann (siehe Abschnitt 5.4).

Tabelle 2. Größenordnungen einiger wichtiger physikalisch-chemischer Eigenschaften von überkritischen fluiden Phasen im Vergleich zu charakteristischen Werten in Flüssigkeiten und verdünnten Gasen unter Normalbedingungen (NTP) (vgl. ähnliche Zusammenstellungen in [20, 16]).

	Gas NTP	überkrit. fluide	Flüssigkeit Phase
Dichte $\rho/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	10^{-3}	0.3	1
Diffusionskoeffizient $D/\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	10^{-1}	$10^{-3} \text{--} 10^{-4}$	$< 10^{-5}$
Viskosität $\eta/\text{g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	10^{-4}	$10^{-4} \text{--} 10^{-3}$	10^{-2}

In Tabelle 2 werden die Größenordnungen einiger wichtiger physikalisch-chemischer Eigenschaften von überkritischen fluiden Lösungsmitteln mit charakteristischen Werten in Flüssigkeiten und Gasen verglichen (ähnliche Zusammenstellung siehe z. B. in^[16]). Danach ähnelt die überkritische Phase bezüglich der Dichte (und damit im Lösungsvermögen) mehr einer Flüssigkeit, während sie in der Viskosität (und damit im Strömungsverhalten) mehr zum NTP-Gas tendiert; sie zeigt damit auch eine gute Wärmeleitfähigkeit. Die Selbstdiffusionskoeffizienten D_{11} sind zwar ca. zwei bis drei Größenordnungen kleiner als in einem NTP-Gas, aber um mindestens zwei Zehnerpotenzen größer als in einer normalen Flüssigkeit; dies wirkt sich vorteilhaft auf die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung und den Stoffaustausch im Vergleich zur Flüssig-Extraktion aus.

2.2. Phasengleichgewichte in fluiden Mischsystemen

Im Zusammenhang mit der SFC sind vor allem hochverdichtete fluide Mischungen von CO_2 oder ähnlichen Gasen, wie sie als mobile Phasen benutzt werden (siehe Tabelle 1), mit vorzugsweise schwerflüchtigen organischen Substanzen von Interesse. Die komplizierten Phasengleichgewichte solcher Mischsysteme sind bis in den kritischen Bereich und bis zu recht hohen Drücken (einige kbar) untersucht worden^[17, 20, 23, 24]. Für Anwendungen in der SFC ist es von besonderem Vorteil, daß in der überkritischen mobilen Phase (anders als bei der Fluidextraktion) in der Regel sehr verdünnte Lösungen vorliegen. Es genügt daher, verdünnte binäre Lösungen der zu trennenden Substanzen im Trenngas (z. B. CO_2) zu diskutieren; Wechselwirkungen der gelösten Substanzen untereinander können weitgehend vernachlässigt werden.

Es hat sich nun gezeigt, daß die Typen des Phasenverhaltens solcher fluiden Zweistoffsysteme mindestens qualitativ aus dem Verlauf der kritischen Kurven verstanden werden können^[17-20]. Einen schematischen Überblick gibt Abbildung 3.

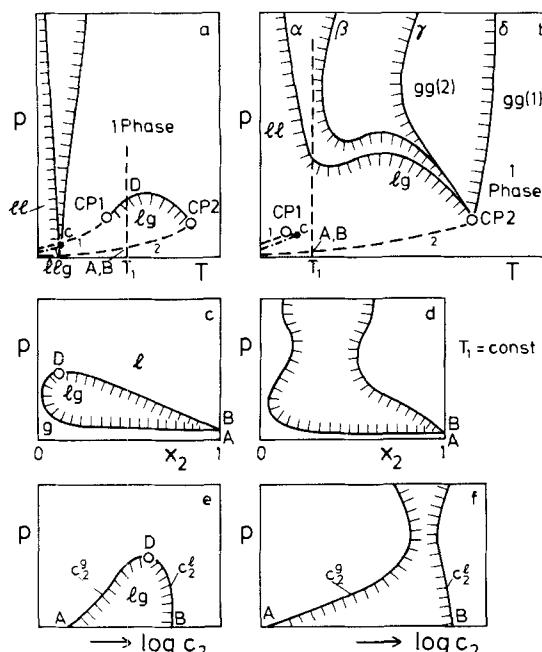


Abb. 3. Phasenverhalten fluider Zweistoffsysteme bei hohen Drücken (schematisch). a) und b) $p(T)$ -Projektion des Phasendiagramms. (—) = kritische Kurve, (---) = Dampfdruckkurve, (----) = Dreiphasenkurve llg, CP = kritischer Punkt reiner Stoff, C = kritischer Endpunkt; c) und d) $p(x_2)$ -Isotherme bei $T = \text{const} = T_1$; e) und f) $p(\lg c_2)$ -Isotherme bei $T = \text{const} = T_1$. In b), d), f) ist die kritische Temperatur von Stoff 2 höher und die Mischbarkeit mit dem leichtflüchtigen Stoff 1 schlechter als in a), c), e). A, B, D siehe Text.

Der Typ, der in den Abbildungen 3a, 3c und 3e schematisch dargestellt ist, wird oft bei binären Mischungen von CO_2 mit organischen Substanzen mittlerer Molekülgröße und Polarität gefunden (z. B. bei $\text{CO}_2 + \text{Decan}$ ^[27]). In Abbildung 3a wird der Zweiphasenbereich flüssig-gas (lg) zu steigenden Drücken durch die kritische Kurve flüssig-gas begrenzt; jenseits der kritischen Kurve sind die Substanzen 1 und 2 in allen Verhältnissen mischbar. Bei erheblich tieferen Temperaturen ist zusätzlich Entmischung in zwei flüssige Phasen (ll) angenommen; dieser Bereich ist jedoch für SFC-Experimente im allgemeinen ohne Bedeutung.

Abbildung 3c zeigt schematisch einen $p(x)$ -Schnitt für $T = \text{const} = T_1$. Der zwischen dem Punkt A und dem Maximum D verlaufende untere Ast entspricht der Löslichkeit der schwerflüchtigen Komponente 2 im überkritischen Gas 1, während der obere Ast zwischen B und D die Löslichkeit des überkritischen Gases 1 in der schwerflüchtigen Flüssigkeit 2 wiedergibt; Punkt D ist der binäre kritische Punkt bei der vorgegebenen Temperatur. Für die reine Substanz 2 gilt $x_2^g = 1$ (am Punkt A) und $x_2^l = 1$ (am Punkt B); die Dichten der gasförmigen und flüssigen Gleichgewichtsphasen unterscheiden sich dagegen außerordentlich stark, und zwar um so mehr, je geringer die Flüchtigkeit und damit der Dampfdruck der reinen Substanz 2 ist.

In Abbildung 3e wurde daher als zweckdienlicheres Maß für die Zusammensetzung des Molenbruches x die Konzentration c (hier in $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$) gewählt, wobei die Abszisse logarithmisch geteilt ist. Hier entspricht Punkt B der Konzentration des reinen Stoffes 2 in der flüssigen und Punkt A derjenigen in der gasförmigen Gleichgewichtsphase. Durch Zugabe des Stoffes 1 wird mit steigendem Druck c_2^g größer und c_2^l kleiner; am kritischen Punkt D gilt $c_2^g = c_2^l$. Abbildung 4 zeigt eine solche $p(\log c_2)$ -Isotherme für CO_2 (Stoff 1) + Decan (Stoff 2) bei 37.8°C nach Messungen von Reamer und Sage^[27]. Während Punkt B entsprechend einer Dichte von ca. $0.73 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ kurz unterhalb $c_2^l = 10^0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ liegt, läßt sich unter Annahme einer idealen Gasphase aus dem Dampfdruck des reinen Decans von ca. 0.005 bar für Punkt A eine Konzentration von $c_2^g \approx 3 \cdot 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ abschätzen. Der binäre kritische Punkt D liegt für die gegebene Temperatur bei $p \approx 80 \text{ bar}$ und $c_2 \approx 8.2 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ^[27]. Zugabe von CO_2 zu reinem Decan erhöht also die Decankonzentration in der Gasphase bis zum Punkt D um ca. drei Zehnerpotenzen; bei höheren Drücken sind Decan und CO_2 sogar in allen Verhältnissen miteinander mischbar.

In den Abbildungen 3b, 3d und 3f ist nun das entsprechende Phasenverhalten für binäre Mischungen des leichtflüchtigen Stoffes 1 mit einem Stoff 2 wiedergegeben, der eine höhere kritische Temperatur hat und sich mit Stoff 1 schlechter mischt als in den Abbildungen 3a, 3c und 3e angenommen. Mit abnehmender gegenseitiger Mischbarkeit werden hier die Äste der kritischen Kurven, die in Abbildung 3a Flüssig-Flüssig-Entmischung (ll) entsprechen, zu höheren Temperaturen verschoben. Es kommt zu einer Überlagerung der kritischen Phänomene flüssig-flüssig (ll) und flüssig-gas (lg) (Typen α und β) und schließlich zu einem Phasenverhalten vom Typ γ oder δ ; die beiden zuletzt genannten Typen werden in der Literatur Gas-Gas-Gleichgewichten 2. bzw. 1. Art zugeordnet (Einzelheiten siehe^[17-20, 23, 24]). Es sei noch erwähnt, daß alle in den Abbildungen 3a und 3b gezeigten Typen des Phasenverhaltens in fluiden binären Mischungen in guter Übereinstimmung mit dem Experiment berechnet werden können (Literaturangaben siehe^[29, 20, 28-30]).

In den Abbildungen 3d und 3f ist eine Druck-Zusammensetzung-Isotherme für den Fall β in Abbildung 3b bei einer Temperatur T_1 wiedergegeben, die oberhalb der kritischen Temperatur des Stoffes 1 (genauer oberhalb der zum kritischen Endpunkt C gehörenden Temperatur^[18]), jedoch unterhalb des Temperaturminimums auf der kritischen $p(T)$ -Kurve in Abbildung 3b liegt. In Abbildung 3d entspricht der rechte Ast der Löslichkeit von 1 in 2 und der linke der von 2 in 1; auch hier fallen die Punkte A ($x_2^g = 1$) und B ($x_2^l = 1$) zusammen. Ein Phasenverhalten dieser Art dürfte für typische

Anwendungen der Fluidextraktion und SFC charakteristisch sein.

Grundsätzlich und entscheidend wichtig für die SFC ist nunmehr die zugehörige $p(\log c_2)$ -Isotherme in Abbildung 3f. Entsprechend dem geringen Dampfdruck liegt Punkt A bei einer sehr kleinen Konzentration an Stoff 2, die sich mit Erhöhung des Druckes (durch Zugabe von 1) stark erhöht. Es kommt im vorliegenden Fall jedoch nicht zu einer vollständigen gegenseitigen Mischbarkeit der beiden Komponenten, sondern die Mischungslücke wird mit steigendem Druck nach Durchlaufen einer minimalen Breite wieder größer; unbeschränkte gegenseitige Mischbarkeit wäre nur bei einer Temperatur oberhalb des Temperaturminimums der kritischen $p(T)$ -Kurve in Abbildung 3b möglich.

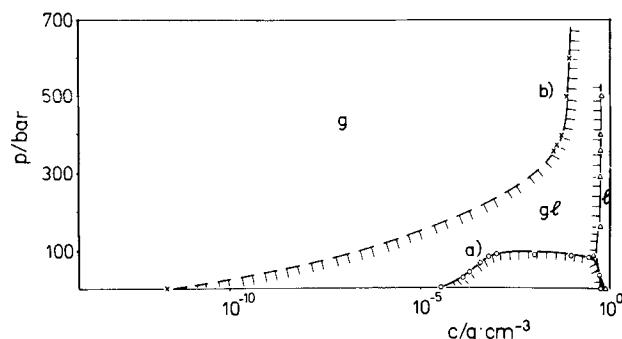


Abb. 4. $p_{(\text{v}, \text{log } c_2)}$ -Isotherme für a) CO_2 (Stoff 1) + Decan (Stoff 2) bei 37.8°C (nach [27]) und b) CO_2 (Stoff 1) + 2,6,10,15,19,23-Hexamethyltetracosan (Squalan) (Stoff 2) bei 40°C (nach [31]).

Einen Eindruck von den hier relevanten Größenordnungen vermittelt Abbildung 4, die die $p(\log c_2)$ -Isotherme bei 40 °C, also ca. 9 K oberhalb der kritischen Temperatur von reinem CO₂, für das System CO₂ (Stoff 1) + Squalan (Stoff 2) nach Messungen von *Liphard*^[31] wiedergibt. Punkt B liegt entsprechend der Dichte des flüssigen Squalans von ca. 0.81 g · cm⁻³ wie bei Decan kurz unterhalb von $c_2^s \approx 10^0$ g · cm⁻³. Entsprechend dem sehr geringen Dampfdruck des Squalans von ca. $3 \cdot 10^{-10}$ bar liegt hier der Punkt A jedoch bei einer Konzentration von $c_2^s \approx 5 \cdot 10^{-12}$ g · cm⁻³. Durch Zugabe von CO₂ bis zu einem Druck von 400 bar wird diese Konzentration um ca. zehn Zehnerpotenzen erhöht, ohne daß jedoch – wie schon oben gezeigt – vollständige gegenseitige Mischbarkeit auftritt.

Diese Steigerung der Sättigungskonzentration ist um viele Zehnerpotenzen größer, als sich für eine Dampfdruckerhöhung unter dem Einfluß eines Inertgases (das unzulässigerweise meistens als in der Flüssigkeit unlöslich vorausgesetzt wird) aus der Thermodynamik berechnen läßt (Poynting-Effekt). Sie spiegelt deutlich die spezifische Wechselwirkung zwischen Substanz 2 und überkritischem Lösungsmittel 1 wieder und bildet den eigentlichen „Effekt“ in der Fluidextraktion und der Fluidchromatographie. Mit ihm haben sich bereits mehrere Arbeitsgruppen befaßt^[18, 20, 30, 32]. Oft ergeben Auftragungen von $\log c_2^e$ in Abhängigkeit von der Dichte ρ bei konstanter Temperatur recht gute Geraden. Der Effekt läßt sich speziell im Zusammenhang mit der SFC auch aus chromatographieähnlichen Experimenten von Stahl et al.^[32, 33] zum selektiven Lösen schwerflüchtiger Substanzen (insbesondere Drogen) durch überkritische Lösungsmittel (insbesondere CO_2 und N_2O) ablesen (zusammenfassende Literaturangaben siehe z. B. ^[20, 32, 33]).

3. Apparaturen

Die apparativen Anforderungen der SFC sind denen der modernen HPLC vergleichbar. Besonderheiten der SFC zeigen sich u. a. bei der Erzeugung und Regelung des Druckes; hier ergeben sich schwierige Regelungstechnische Probleme, vor allem wegen der hohen und stark variierenden Kompressibilität der mobilen Phase, speziell in der Nähe des kritischen Punktes sowie wegen der stark druckabhängigen Viskosität. Kommerziell wird bisher noch kein Fluidchromatograph angeboten. Unter den zahlreichen Apparaturen, die in der Literatur beschrieben sind, seien die von *Karayannis et al.*^[34], *Bartmann*^[35, 36], *Jentoft* und *Gouw*^[37], *Klesper* und *Hartmann*^[38, 39] sowie die Anlage von *van Wasen*^[40] herausgehoben (Zusammenfassung siehe z. B. ^[13]).

In Abbildung 5 ist die Apparatur von *van Wasen*^[40], die *Swaid*^[41] für die Messung von Diffusionskoeffizienten (siehe Abschnitt 5.4) modifizierte, schematisch wiedergegeben. In diesem Chromatograph können fluid- und flüssigchromatographische Untersuchungen zwischen Raumtemperatur und ca. 250 °C sowie bis zu Drücken von 200 bar ausgeführt werden. Über eine spezielle Regelung lassen sich am Säulenausgang Drücke bis 200 bar konstant halten. Zur Detektion dient ein UV-Detektor.

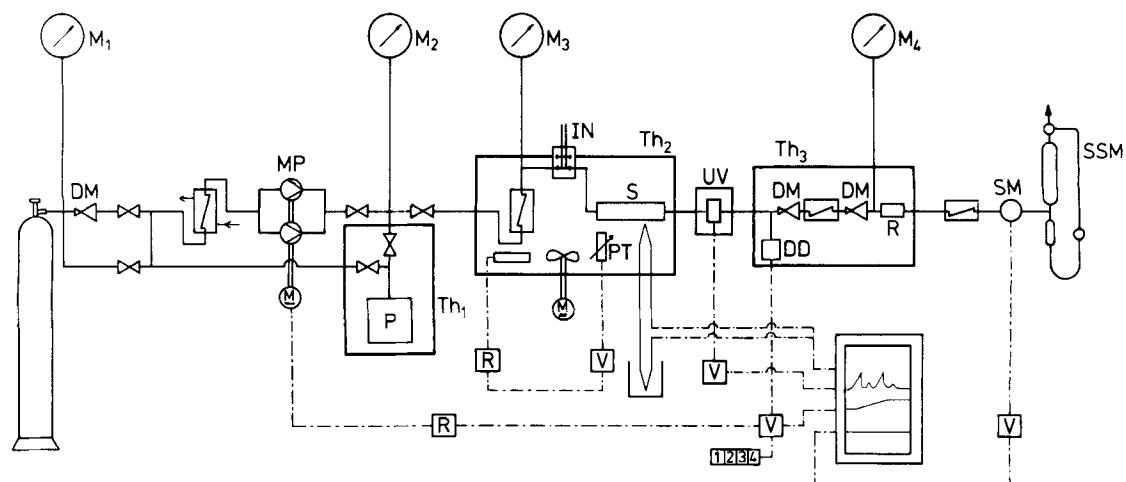


Abb. 5. Fluidchromatograph nach van Wasen [40] und Swaid et al. [41]; Erläuterungen siehe Text. DD = Druckmeßdose, DM = Druckminderer, IN = Einspritzvorrichtung, M_{1-4} = Manometer, MP = Membranpumpe, P = Puffervolumen, PT = Pt-Widerstandsthermometer, R = Strömungswiderstand, **R** = Regler, S = Säule, SM = Strömungsmesser, SSM = Seifenblasenströmungsmesser, Th₁₋₃ = Luftthermostat, UV = UV-Detektor, V = Verstärker, [1/2/3/4] = A/D-Wandler.

Regelung von Druck und Strömung: Zur Druckerzeugung wird eine elektrisch getriebene Doppelkolben-Membranpumpe (MP) benutzt. Die Restpulsation wird mit einem Puffervolumen (P) in einem Luftthermostaten (Th₁) mit $T \gg T_c$ abgefangen. Für die Druckregelung wird ein PI-Regler verwendet. Die Regelgröße ist das Signal der Druckmeßdose (DD) am Ende der Säule; geregelt wird die Hubhöhe eines Kolbens der Pumpe, während der zweite Kolben eine von Hand eingestellte Grundlast fördert. Der Regler eignet sich für den Anschluß eines Programmgebers. – Die Strömung wird über eine am Ende der Säule (hinter dem Detektor) in einem Luftthermostaten (Th₂) montierte Expansionseinheit geregelt. Sie besteht aus einem zweistufigen Druckminderer (DM), der den Systemdruck auf einen von Hand einstellbaren Wert zwischen 0 und 1.5 bar Überdruck entspannt, und einem darauf folgenden konstanten Strömungswiderstand (R). Die Strömungsgeschwindigkeit wird über einen Seifenblasenströmungsmesser (SSM) und einen elektronischen Wärmeleitfähigkeit-Strömungsmesser (SM) gemessen und überwacht.

Die von *Klesper* und *Hartmann*^[62] vorgeschlagene Regelung von Druck und Strömung erscheint wesentlich aufwendiger (weitere Methoden zur Regelung dieser Parameter siehe^[13, 37, 48]).

Temperaturmessung und -regelung: Da bei der SFC in der Nähe des kritischen Punktes der mobilen Phase experimentiert wird, werden an den Thermostaten hohe Anforderungen (hohe Genauigkeit, gute Konstanz, weiter Temperaturbereich) gestellt. Bei der in Abbildung 5 gezeigten Apparatur^[40] befindet sich die Säule in einem gut isolierten Luftthermostaten (Th₂). Luftleitbleche und je ein Horizontal- und Vertikal-Ventilator sorgen für gleichmäßige Temperaturverteilung. Zur Konstanthaltung der Temperatur dient ein Regler mit Pt-100-Meßfühler. Die Temperatur wird über ein Hg-Thermometer und eine Fe-Konstantan-Thermosäule gemessen und überwacht. Die mobile Phase wird in einem mit Kupferspänen gefüllten Kupferrohr vortemperiert.

Probeaufgabe: Für den niedrigen Druckbereich (<100 bar) ist die in der GC übliche Aufgabe mit einer Spritze über ein Septum möglich. Für den Bereich bis ca. 300 bar eignen sich HPLC-Dosiersysteme mit Probeschleifen. Die flexibelste Art, die Probemenge zu variieren, ist jedoch die Injektion mit einem HPLC-Einspritzsystem; ein solches wurde auch bei der Apparatur in Abbildung 5 angewendet. Für die Bestimmung von k_i -Werten (siehe Abschnitt 5.1) wurden ca. 2 μl Lösung der Testsubstanz in CCl_4 (Konzentration ca. 3 $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-3}$) dosiert, bei der Bestimmung von D_{ii} -Werten (siehe Abschnitt 5.4) ca. 0.6 μl der reinen flüssigen Substanz.

Stationäre Phase: Hier werden in der SFC Adsorptionsmittel, chemisch gebundene Phasen^[10, 13] und Molekülsiebe verwendet. Da der Druckabfall über der Säule vor allem von der Geometrie und der Oberflächenbeschaffenheit der stationären Phase abhängt, werden Korngröße und Korngrößenverteilung durch die Aufgabenstellung bestimmt. Während bei manchen Trennproblemen ein hoher Druckabfall erforderlich ist, um die Auflösung der Säule zu erhöhen (siehe z. B. ^[16]), sollte bei physikalisch-chemischen Anwendungen der SFC der Druckabfall in der Regel möglichst klein gehalten werden. – Konventionell belegte stationäre Phasen der GC kommen für fluidchromatographische Anwendungen kaum in Frage, da die aufgebrachte Trennflüssigkeit durch die überkritische mobile Phase leicht vom Trägerma-

terial abgelöst werden kann^[10, 13]; besser haben sich chemisch gebundene Phasen bewährt. Bei relativ hoher kritischer Temperatur der mobilen Phase werden in der Regel Adsorptionsmittel (Silicagel, Aluminiumoxid) oder Molekülsiebe verwendet (spezielle Angaben siehe^[40]).

Mobile Phase: Während die Selektivität bei der GC von der stationären Phase abhängt, wird sie bei der SFC wie bei der HPLC weitgehend von der mobilen Phase bestimmt. Am häufigsten werden die in Tabelle 1 angegebenen Substanzen als mobile Phasen benutzt. Ebenfalls empfohlen werden Cyclohexan, Benzol, Ethylacetat, Tetrahydrofuran, Isopropylalkohol und Diisopropylether; nur bedingt anwendbar sind halogenierte Alkane, verzweigte Alkane, Ketone und Acetonitril u. a. wegen der Gefahr der thermischen Zersetzung (siehe^[47]). Für spezielle Anwendungen könnten auch H_2O und NH_3 in Frage kommen. Bei den Messungen an der in Abbildung 5 gezeigten Apparatur wurden CO_2 und Ethan als mobile Phasen benutzt.

Detektoren: Im allgemeinen kommt dem UV-Detektor bei der SFC eine besondere Bedeutung zu, da die meisten mobilen Phasen UV-durchlässig sind, während die Testsubstanzen in der Regel mittel- oder hochmolekular sind und oft Chromophore enthalten, die im UV-Bereich absorbieren. Bei den Messungen an der in Abbildung 5 gezeigten Apparatur wurde ein UV-Detektor mit Festwellenlängen ($\lambda = 243$, 280 nm) und Zweistrahloptik mit modifizierter Hochdruckmeßzelle^[40] sowie ein für die Flüssig-Flüssig-Chromatographie entwickelter druckfester UV-Detektor mit kleinem Totvolumen verwendet (besonders geeignet zur Einhaltung stabiler laminarer Strömungsverhältnisse^[41]); die Meßzellen mußten ebenfalls auf überkritische Temperaturen temperiert werden (Verbesserungen an UV-Detektoren für die SFC siehe^[37, 42]). Flammenionisationsdetektoren sind mehrfach verwendet worden, bieten aber Schwierigkeiten, da die mobile Phase zur Detektion extrem entspannt werden muß (siehe^[10, 35, 36, 43, 44, 99]). Differentialrefraktometer finden zunehmendes Interesse^[47], zumal sie in der Regel recht universell anwendbar sein sollten, doch ergeben sich Probleme bei der mechanischen Festigkeit der Meßzellen und der Grundlinienkonstanz unter hohen Drücken. Zur SFC wurden auch Adsorptions-^[45, 46], Scintillations-^[42] und Wärmeleitfähigkeitsdetektoren^[10] benutzt. Zunehmend werden die Fraktionen auch massenspektrometrisch charakterisiert^[53].

Fraktionssammler: Zur Beschreibung und Funktionsweise von Fraktionssammern sei auf die Literatur verwiesen^[37].

4. Analytische und präparative Anwendungen

Da die analytischen und präparativen Anwendungen in den Übersichten anderer Autoren^[9, 12-16] im Vordergrund standen, werden im folgenden lediglich die wichtigsten Verfahrensparameter kurz diskutiert und ausgewählte Beispiele erläutert.

4.1. Verfahrensparameter

Die grundlegende Voraussetzung für die Anwendung der SFC ist eine ausreichende Löslichkeit der zu untersuchenden Substanzen in der mobilen Phase. Am wichtigsten sind daher die Verfahrensparameter, die diese Löslichkeit beeinflussen.

Druck- und Temperaturprogramme: Bei SFC-Experimenten werden Drücke zwischen dem Ein- und Dreifachen des kritischen Druckes sowie Temperaturen im Bereich von 5 bis ca. 40 K oberhalb der kritischen Temperatur der mobilen Phase angewendet. Streuen die Molekulargewichte der Komponenten einer Probe über einen relativ weiten Bereich (z. B. bei einer Oligomerenprobe), so weisen diese Komponenten unterschiedliche Löslichkeiten in der überkritischen mobilen Phase auf. In solchem Fall eluieren die Komponenten der Probe, je nach Säulenbedingungen, entweder nur teilweise (und damit bleibt der andere Teil auf der Säule, weil er unter den herrschenden Bedingungen nicht löslich ist), oder es eluieren alle Komponenten bei ausreichend hohem Druck und geeigneter Temperatur mit recht schlechter Auflösung (zur Druckabhängigkeit der Bodenhöhen (HETP-Werte) bei $T = \text{const}$, siehe [2, 10]). Daher ist eine Änderung (Erhöhung) des Druckes während der Elution notwendig, um eine höhere Auflösung zu erreichen. Dies kann durch ein Druckprogramm erzielt werden, das aus Regelungstechnischen Gründen normalerweise eine lineare Erhöhung des Druckes mit der Zeit bewirkt [10, 16]. Wie aus dem Verlauf der Isothermen (Abb. 1a) hervorgeht, treten jedoch in diesem Fall bei Temperaturen, die unmittelbar oberhalb der kritischen Temperatur der mobilen Phase liegen, starke Dichteänderungen im Bereich der Wendepunkte auf. Dieser unerwünschte Effekt kann durch eine erhöhte Versuchstemperatur gedämpft werden, wie man aus den Isothermen für höhere Temperaturen (Abb. 1a) ersehen kann. Aus neueren systematischen Untersuchungen von *Klesper* und *Hartmann* [62, 39, 16] sowie von *Nieman* und *Rogers* [59] geht hervor, wie wichtig eine nicht zu schnelle Steigerung des Druckes für eine befriedigende Auflösung ist. Die bestmögliche Auflösung wird durch ein kombiniertes Druck- und Temperaturprogramm [39] erreicht. Diese Ergebnisse sprechen dafür, daß die kontinuierliche und allmähliche Steigerung des Lösungsvermögens der mobilen Phase wichtig für die Erhöhung der Auflösung ist und daß das Zusammenspiel der Druck- und Temperaturprogramme diesem Ziel angepaßt werden muß. Wichtig dabei ist insbesondere auch ein Verständnis des Temperatureinflusses auf die Löslichkeit in überkritischen Gasen, dies speziell bei relativ niedrigen und hohen Drücken (das sind die Bereiche links unten und rechts oben in Abb. 1a), wo die Isothermen näher zusammenrücken.

Strömungsgeschwindigkeit: Die Strömungsgeschwindigkeit spielt bei der Auflösung eine untergeordnete Rolle. In erster Näherung kann man davon ausgehen, daß die Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts zwischen mobiler und stationärer Phase von den lokalen Werten für Temperatur und Druck bestimmt wird, jedoch deren Einstellungskinetik u. a. von der Strömungsgeschwindigkeit abhängt. So verbessern niedrige Strömungsgeschwindigkeiten bekanntlich die Auflösung. Mit abnehmendem Teilchendurchmesser der stationären Phase verringert sich die Abhängigkeit der Bodenhöhen (HETP-Werte) von der Strömungsgeschwindigkeit [3]. (Zur Abhängigkeit des HETP-Wertes von der Strömungsgeschwindigkeit siehe [49].)

Moderatoren: Moderatoren erhöhen die Auflösung oder die Trennfähigkeit nicht nur in der HPLC, sondern auch in der SFC. Beispielsweise führen geringfügige Zusätze niedermolekularer Alkohole wie Methanol [62, 96] und Isopropylalkohol [4, 59, 55] zu einer beträchtlichen Verbesserung der Auflösung bei der Trennung von Styrololigomeren. Ob dieses Ver-

halten auf der Abnahme der Löslichkeit in der mobilen Phase (Einfluß solcher Moderatoren auf die Löslichkeit in überkritischen Gasen siehe [102]) oder auf einer eventuell durch den Moderator bewirkten Modifizierung der Oberfläche der stationären Phase beruht (siehe [10]), ist noch nicht geklärt. Der Einfluß der Polaritätsänderung sowohl der mobilen als auch der stationären Phase auf die Selektivität der Trennung wurde von *Sie* und *Rijnders* [97] systematisch untersucht; danach bewirkt eine Polaritätszunahme der mobilen Phase eine Trennung der Komponenten nach dem Molekulargewicht, während eine Polaritätszunahme der stationären Phase die Trennung nach den funktionellen Gruppen fördert („type separation“).

4.2. Ausgewählte Beispiele

Im folgenden sollen einige der Hinweise zu den Verfahrensparametern in Abschnitt 4.1 durch Beispiele verdeutlicht werden.

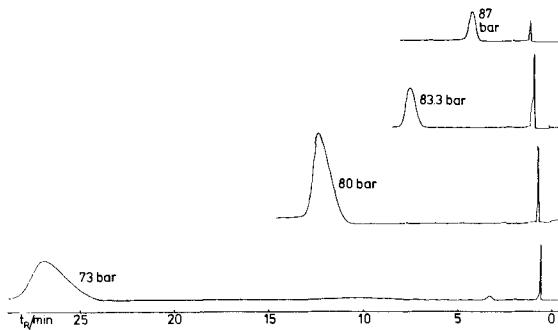


Abb. 6. Retentionszeiten t_R von Hexadecan bei 40 °C und mehreren CO_2 -Drücken (nach [51]; vgl. [19]). Mobile Phase: $0.5 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ (NTP); stationäre Phase: Carbowax 400/Porasil C; Säule: 2 m Länge, 1.4 mm innerer Durchmesser; Probengröße: $0.2 \mu\text{l}$.

Abbildung 6 zeigt den Effekt steigender Drücke der mobilen Phase (hier CO_2 bei 40 °C, also ca. 9 K oberhalb der kritischen Temperatur) auf die Retentionszeiten t_R einer Probesubstanz (hier Hexadecan) an einer chemisch gebundenen Phase (hier Carbowax 400 auf Porasil C) nach Messungen von *van Wasen* [51]. Bei 73 bar wird das Peakmaximum nach ca. 27 min ($= t_R$) ausgespült; der kleine Peak bei ca. 3 min ($= t_0$) entspricht einer nicht verzögerten Substanz (hier Luft). Die Messungen wurden mit einem modifizierten Flammenionisationsdetektor ausgeführt. Mit steigendem Druck sinkt t_R drastisch und ist bei 87 bar auf wenige Minuten gefallen.

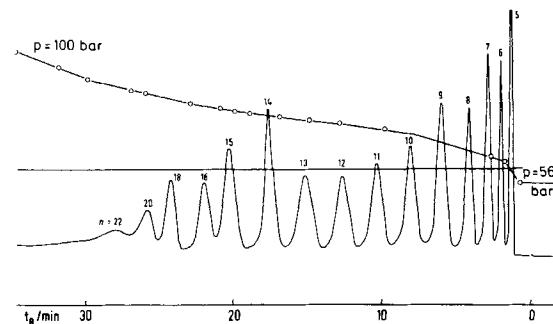


Abb. 7. Fluidchromatographische Trennung von *n*-Alkanen an Aluminiumoxid mit CO_2 bei 40 °C (nach [10, 36]). Mobile Phase: $1.0 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ (NTP); Säule 3 m Länge, 2 mm innerer Durchmesser. Der Druck beträgt zu Anfang 56 bar und wird während der Trennung nach dem angegebenen Druckprogramm bis ca. 100 bar gesteigert. Die waagerechte Linie zeigt die Temperatur (hier 40 °C) an.

Aus Abbildung 7 geht die Trennung der *n*-Alkane von *n*-Pentan bis *n*-Docosan ebenfalls mit CO₂ bei 40 °C unter Verwendung eines Flammenionisationsdetektors an Aluminiumoxid nach Messungen von *Bartmann*^[10,36] hervor. Zusätzlich ist hier ein Druckprogramm benutzt worden, d. h. der Druck steigt mit der Zeit monoton an, etwa entsprechend der Anwendung eines Temperaturprogramms bei der normalen GC (Einzelheiten siehe Abschnitte 3 und 4.1).

Besonders bemerkenswert ist, daß in Abbildung 7 ein Adsorptionsmittel benutzt wurde: Bei entsprechenden Experimenten mit einer chemisch gebundenen Phase (z. B. Carbowax 400 auf Porasil C) zeigte sich ein völlig analoges Verhalten^[10, 36]. Daraus folgt, daß der spezifische Einfluß der stationären Phase im Gegensatz zur GC hier relativ gering ist und die Selektivität wie bei der HPLC überwiegend von der mobilen Phase abhängt. Über den physikalisch-chemischen Zustand der stationären Phase bei solchen Untersuchungen ist kaum etwas bekannt, etwa ob es sich überwiegend um einen Verteilungs- oder Adsorptionsvorgang handelt.

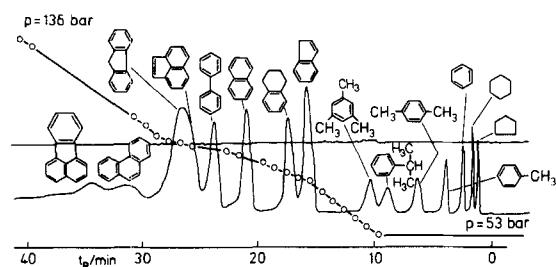


Abb. 8. Fluidchromatographische Trennung einiger cyclischer Kohlenwasserstoffe an Carbowax 400/Porasil C mit CO_2 bei 40°C (nach [10, 36]). Mobile Phase: $1.0 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ (NTP). Säule: 3 m Länge, 1.7 mm innerer Durchmesser. Der Druck beträgt zu Anfang 53 bar und wird während der Trennung nach dem angegebenen Druckprogramm bis ca. 136 bar gesteigert. Die waagerechte Linie zeigt die Temperatur (hier 40°C) an.

Ein Beispiel zur Trennung von cyclischen Kohlenwasserstoffen an einer chemisch gebundenen Phase (Carbowax 400/Porasil C) ist in Abbildung 8 wiedergegeben^[10,36]. Die Effekte sind völlig analog zu denen in Abbildung 7, obwohl hier eine chemisch gebundene stationäre Phase statt eines Adsorptionsmittels (wie in Abb. 7) benutzt wurde. In neuerer Zeit haben sich andere Autoren intensiv mit analytischen Trennungen von Kohlenwasserstoffen befaßt, insbesondere im Hinblick auf Fragestellungen in der Erdölindustrie (siehe Abschnitt 4.3).

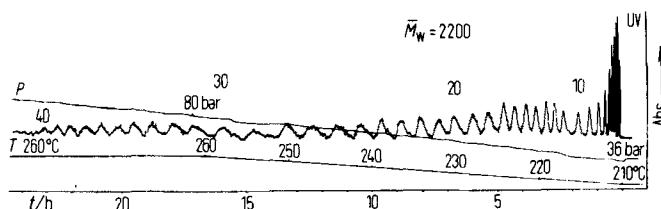


Abb. 9. Fluidchromatographische Trennung von Styroligomeren (bis 40 Styroleinheiten) nach Klesper et al. [16, 62] mit kombiniertem Druck- und Temperaturprogramm. Mobile Phase: 95% Pentan + 5% Methanol, $4.2 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$; stationäre Phase: Porasil A, Säule: 6 m Länge, 3 mm innerer Durchmesser.

Abbildung 9, ein besonders schönes Beispiel für eine präparative Trennung, wurde einer Arbeit von *Klesper* und *Hartmann*^[16] entnommen. Hier wurde mit einer mobilen Phase aus 95% Pentan und 5% Methanol unter überkritischen Bedingungen die Mischung von Styrololigomeren bis

$n = 40$ voll aufgelöst. Besonders eindrucksvoll ist die Anwendung eines Moderators (hier 5% Methanol), der der überkritischen mobilen Phase (hier Pentan) zur Modifizierung ihrer Eigenschaften zugesetzt wurde, in Verbindung mit einem kombinierten Druck- und Temperaturprogramm. Bisher ist das Zusammenwirken dieser Parameter weitgehend unerforscht.

4.3. Literaturangaben

Im folgenden sind einige Anwendungen aus der Literatur angeführt. Sie sollen als Beispiele für die vielfältigen Möglichkeiten der SFC dienen, die noch längst nicht erschöpft sind; insbesondere befinden sich präparative Anwendungen noch in den Anfängen.

Bisher liegen Untersuchungen vor für Alkane^[10, 11, 36, 40, 54], Arene (insbesondere Polyarene)^[13, 36, 42, 56, 57], Alkylbromide^[34, 37], Di-n-alkylphthalate^[50], Siloxane^[58, 59], Polymere (insbesondere Polystyrol)^[38, 39, 60-66], Automobilabgase^[42, 53], Schwefelverbindungen in Zigarettenrauch^[67], Erdölprodukte (insbesondere hochsiedende Fraktionen, Destillationsrückstände, Rohöl)^[14, 15, 68-70], Organometallverbindungen (z. B. Porphyrinderivate, Cyclopentadienylkomplexe, Acetylacetone, Salicylaldoxime und Thenoyltrifluoroacetonate)^[34, 37, 71-73, 98] sowie biochemisch interessante Substanzen^[6].

5. Physikalisch-chemische Anwendungen

Aus chromatographischen Experimenten lässt sich eine Vielzahl wichtiger und oft auf anderem Wege schwer bestimmbarer physikalisch-chemischer Daten ermitteln. So kann man z. B. aus GC-Messungen bestimmen: Verteilungsquotienten, Virialkoeffizienten, thermodynamische Daten von Lösungen (partielle Lösungs- und Verdampfungsenthalpien, Aktivitätskoeffizienten, Exzeßgrößen etc.), Komplexbildungskonstanten, thermodynamische Daten zur Adsorption (Adsorptionsisothermen, Adsorptionsenthalpien, Oberflächen etc.), reaktionskinetische Daten und Diffusionskoeffizienten (weiterführende Literatur siehe z. B. [74-76]). Die Anwendung der SFC in diesem Zusammenhang befindet sich erst im Anfangsstadium. Dabei lassen sich gerade aus SFC-Experimenten interessante physikalisch-chemische Daten über hochverdichtete fluide Reinstoffe und Mischungen gewinnen.

5.1. Kapazitätsverhältnisse und Verteilungsquotienten

Die zentrale Größe in der Theorie der chromatographischen Trennverfahren ist das Kapazitätsverhältnis („capacity ratio“) k , einer zu untersuchenden Komponente i , das gegeben ist durch

$$k_i \equiv \frac{c_i^{\text{stat}}}{c_i^{\text{mob}}} \cdot \frac{V^{\text{stat}}}{V^{\text{mob}}} = K_i \cdot \frac{V^{\text{stat}}}{V^{\text{mob}}} \quad (2)$$

Hier sind c_i^{stat} bzw. c_i^{mob} die Konzentrationen der Substanz i in der stationären (stat) bzw. mobilen (mob) Phase sowie V^{stat} bzw. V^{mob} die Gesamtvolumina der stationären bzw. mobilen Phase in der Trennsäule. $V^{\text{stat}}/V^{\text{mob}}$ ist eine Apparatekonstante und kann für viele Zwecke in erster Näherung

konstant, also z. B. auch unabhängig vom Druck, gesetzt werden. Der Verteilungsquotient $K_i \equiv c_i^{\text{stat}}/c_i^{\text{mob}}$ hängt dagegen in der Regel stark von den Verfahrensparametern (siehe Abschnitt 4.1) ab.

Das Kapazitätsverhältnis k_i lässt sich aus chromatographischen Experimenten im allgemeinen relativ leicht und genau bestimmen, da es mit der gesamten Retentionszeit t_{Ri} einer Substanz i und der Retentionszeit t_0 einer nicht verzögerten Substanz („Totzeit“) nach

$$k_i = (t_{Ri} - t_0)/t_0 \quad (3)$$

verknüpft ist und damit linear von t_{Ri} abhängt. Da k_i nach Gl. (2) dem Verteilungsquotienten K_i proportional ist, öffnen die Gleichungen (2) und (3) den Zugang zu thermodynamischen Größen (siehe Abschnitt 5.2 bis 5.5). Leider lassen sich jedoch in der Regel keine zuverlässigen Zahlenwerte für den Verteilungsquotienten K_i gewinnen, da $V^{\text{stat}}/V^{\text{mob}}$ (speziell V^{stat}) oft nicht genau festlegbar oder mit großen Fehlern behaftet ist.

Uns interessiert hier besonders die Druckabhängigkeit von k_i . Je nach Chromatographieverfahren ergeben sich unterschiedliche Ausdrücke, die im folgenden kurz diskutiert werden.

Für die Flüssig-Flüssig-Chromatographie (LC) folgt aus der Mischphasenthermodynamik^[10,35,52]

$$\left(\frac{\partial \ln k_i}{\partial p}\right)_T = \frac{V_i^{\text{Ex,mob}} - V_i^{\text{Ex,stat}}}{R \cdot T} \quad (4)$$

$V_i^{\text{Ex,mob}}$ und $V_i^{\text{Ex,stat}}$ sind die partiellen molaren Exzeßvolumina der Komponente i für unendliche Verdünnung in der mobilen bzw. stationären flüssigen Phase.

Für die Gas-Flüssig-Verteilungschromatographie (GC) ergibt sich entsprechend bei relativ niedrigen Drücken, bei denen noch 2. Virialkoeffizienten zur Beschreibung des Realverhaltens der mobilen Phase ausreichen^[2,7,54,77,78]

$$\left(\frac{\partial \ln k_i}{\partial p}\right)_T = \frac{2B_{1i} - V_i^{\text{Ex,stat}}}{R \cdot T} \quad (5)$$

Hier ist B_{1i} der gemischte 2. Virialkoeffizient zwischen dem Trenngas 1 und der zu trennenden flüssigen Substanz i und $V_i^{\text{Ex,stat}}$ das partielle Molvolumen der Substanz i in der stationären Phase bei unendlicher Verdünnung. Aus Messungen von $\ln k_i$ in Abhängigkeit vom Druck lassen sich damit auch B_{1i} -Werte bestimmen (siehe Abschnitt 5.3).

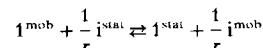
Für die Druckbereiche, die in der Regel bei SFC-Experimenten relevant sind, ist weder eine Beschreibung über Exzeßgrößen (wie bei der LC) noch über Virialkoeffizienten (wie bei der GC) angemessen. Die folgende Diskussion folgt einem Vorschlag von *van Wassen*^[40]. Für das Kapazitätsverhältnis k_i gilt im Fall einer Verteilungschromatographischen Trennung Gl. (2). Diese Beziehung kann für den Fall der Adsorptionschromatographie umgeschrieben werden in

$$k_i = \frac{\Gamma_i}{c_i^{\text{mob}}} \cdot \frac{A_s}{V^{\text{mob}}} \quad (6)$$

Hier ist Γ_i die Oberflächenkonzentration der Probe i und A_s die Oberfläche der stationären Phase. Dieser Ausdruck kann in eine Form gebracht werden, die Gl. (2) vollständig analog ist^[40]. Da Druck und Temperatur keine wesentlichen Ände-

rungen von A_s und V^{mob} hervorrufen, sind die Änderungen von k_i auf Änderungen im Verteilungsquotienten K_i oder in $\Gamma_i/c_i^{\text{mob}}$ zurückzuführen.

Für die thermodynamische Beschreibung der Druckabhängigkeit von k_i benutzte *van Wassen* ein Modell, das ursprünglich *Everett*^[79] für die Behandlung der Adsorption aus Lösungen entwickelt hatte. Hierbei wird der Adsorptionsprozeß als „chemische“ Gleichgewichtsreaktion entsprechend



angesehen; der Parameter r berücksichtigt den unterschiedlichen Platzbedarf der Moleküle 1 und i auf der Oberfläche der stationären Phase und ist gegeben durch $r \equiv a_i/a_1$, wo a_1 und a_i der jeweilige partielle molare Flächenbedarf der Komponente 1 bzw. i ist. Die detaillierte Ableitung (siehe^[40]) ergibt

$$\left(\frac{\partial \ln k_i}{\partial p}\right)_T = \frac{V_i^{\text{Ex,mob}} - (a_i/a_1) \cdot V_{m1}^{*\text{mob}}}{R \cdot T} - \kappa_i^* \quad (7)$$

Hier ist $V_i^{\text{Ex,mob}}$ das partielle Molvolumen der Komponente i für unendliche Verdünnung in der mobilen Phase, $V_{m1}^{*\text{mob}}$ das Molvolumen der reinen mobilen Phase 1 und κ_i^* die Kompressibilität der reinen mobilen Phase 1 gemäß Gl. (1). In erster Näherung kann oft gesetzt werden $r \approx (V_{m1}^{*\text{stat}}/V_{m1}^{*\text{mob}})^{2/3}$ bei kugelförmigen Molekülen und $r \approx V_{m1}^{*\text{stat}}/V_{m1}^{*\text{mob}}$ bei kettenförmigen Molekülen. Für eine entsprechende Beziehung zur Dichteabhängigkeit von k_i sei verwiesen auf^[40].

Die Abbildungen 10 bis 13 verdeutlichen an Beispielen den Einfluß von Temperatur und Druck sowie stationärer und mobiler Phase auf das Kapazitätsverhältnis k_i einer Probesubstanz i .

In Abbildung 10 sind Ergebnisse für Naphthalin und Fluoren (Komponente i) an desaktiviertem Silicagel (Reversed Phase, Perisorb RP-8) als stationärer Phase mit Kohlendioxid als mobiler Phase (Komponente 1) nach Messungen von *van Wassen*^[40] wiedergegeben. Abbildung 10a zeigt $\log k_i$ für Naphthalin gegen den CO_2 -Druck p für 35, 40 und 50 °C, d. h. ca. 4, 9 und 19 K oberhalb der kritischen Temperatur von reinem CO_2 . Der S-förmige Verlauf der Kurven ist typisch für solche Experimente im überkritischen Bereich (den Verlauf bei niedrigeren Drücken zeigt Abb. 15). Die Druckabhängigkeit ist sehr groß: Zwischen 20 und 120 bar ändert sich k_i um fast drei Zehnerpotenzen. Besonders interessant ist die Temperaturabhängigkeit. Die Isothermen schneiden sich bei ca. 60 bar; bei (jeweils festgehaltenen) tieferen Drücken sinkt und bei höheren Drücken steigt k_i für steigende Temperatur entsprechend einer relativen Erhöhung bzw. Erniedrigung von c_i^{mob} im Verhältnis zu c_i^{stat} . Dieser Unterschied in der Temperaturabhängigkeit erklärt sich aus der Tatsache, daß für $p \rightarrow 0$ gilt $k_i \sim (p^* \cdot \lim_{x_i \rightarrow 0} f_i^{\text{stat}})^{-1}$ (p^* und f_i = Dampfdruck bzw. Aktivitätskoeffizient der Komponente i ; siehe Abschnitt 5.3). Da p^* (und damit c_i^{mob}) mit steigender Temperatur steigt, fällt entsprechend k_i ; die Temperaturabhängigkeit von $\lim_{x_i \rightarrow 0} f_i^{\text{stat}}$ ist hierbei im Vergleich mit der von p^* im allgemeinen zu vernachlässigen. Bei hohen Drücken ist dagegen nicht der Dampfdruck der Komponente i , sondern die Dichte des überkritischen Lösungsmittels ausschlaggebend für das Lösungsvermögen der mobilen Phase, und k_i steigt mit steigender Temperatur, weil die Dichte der

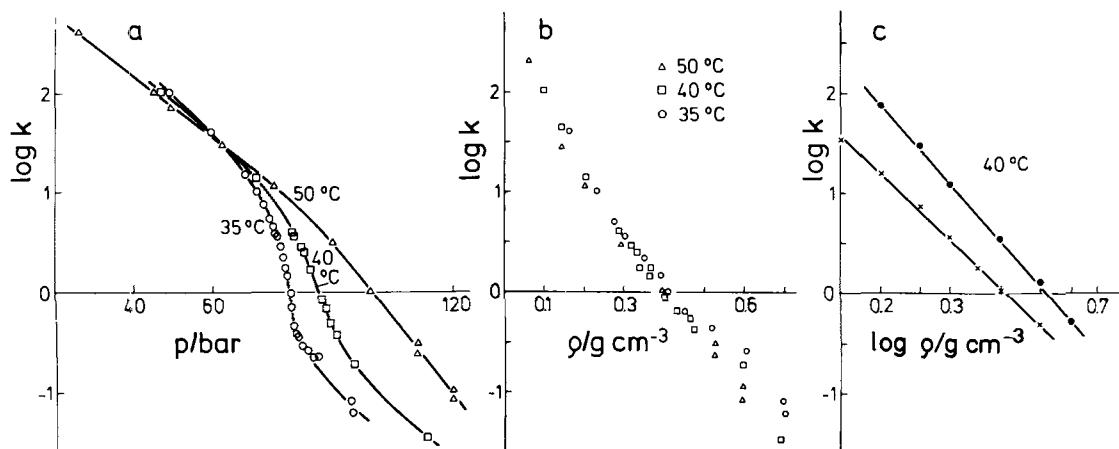


Abb. 10. Kapazitätsverhältnis k in Abhängigkeit von Druck und Temperatur. ${}_{10}\log k$ von Naphthalin an desaktiviertem Silicagel (Reversed Phase, Perisorb 8-RP-8) bei 35, 40 und 50 °C mit CO_2 als mobiler Phase in Abhängigkeit a) vom Druck p , b) von der Dichte ρ und c) von ${}_{10}\log \rho$ (Naphthalin (\times), Fluoren (\circ)) (nach [40]).

mobilen Phase bei konstantem Druck mit steigender Temperatur abnimmt und damit c_i^{mob} kleiner wird.

Daß die Temperaturabhängigkeit im Bereich höherer Drücke tatsächlich im wesentlichen ein Dichteefekt ist, geht aus Abbildung 10b hervor, wo $\log k_i$ gegen die Dichte ρ von reinem CO_2 aufgetragen ist. In dieser Auftragung fallen alle Isothermen innerhalb der Meßgenauigkeit relativ gut zusammen. Der typische S-förmige Verlauf der Isothermen in Abbildung 10a ist verschwunden; es ergeben sich nur leicht gekrümmte Kurven. Nach Abbildung 10c ist eine weitere Linearisierung der Kurven zu erreichen, wenn man $\log k_i$ gegen $\log \rho$ aufrät. Abbildung 10 zeigt damit, daß im nahkritischen Bereich die Dichte eines gegebenen überkritischen Gases für sein Lösungsvermögen ausschlaggebend ist.

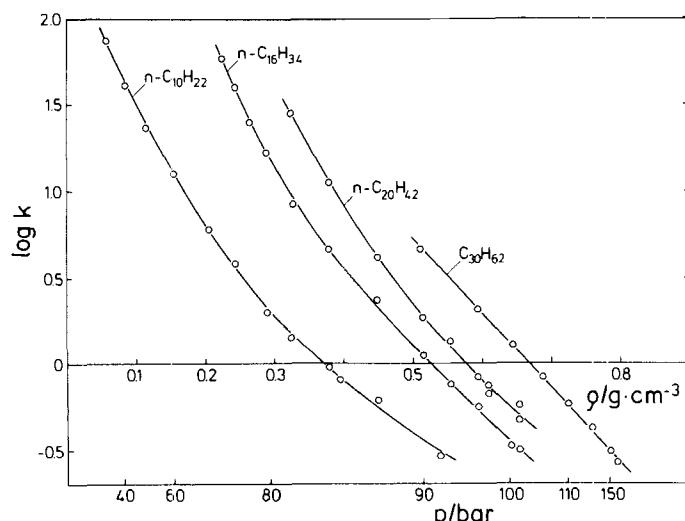


Abb. 11. Kapazitätsverhältnis k für vier Probesubstanzen. ${}_{10}\log k$ von Decan, Hexadecan, Eicosan und 2,6,10,15,19,23-Hexamethyltetracosan (Squalan) an Carbowax 400/Porasil C (100–120 mesh) bei 40 °C mit CO_2 als mobiler Phase ($0.5 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ (NTP)) in Abhängigkeit von der Dichte und vom Druck p (nach [51]). Säule: 2 m Länge, 1.4 mm innerer Durchmesser.

In Abbildung 11 ist $\log k_i$ gegen p und gegen ρ aufgetragen, und zwar für Decan, Hexadecan, Eicosan und 2,6,10,15,19,23-Hexamethyltetracosan (Squalan) an Carbo-

wax 400 (chemisch gebunden an Porasil C) nach Messungen von van Wasen^[51] (vgl. Abb. 10a, b). Für alle Substanzen ergeben sich weitgehend parallele, lediglich leicht gekrümmte Kurven. Druckprogramme für analytische oder präparative Trennungen lassen sich anhand solcher Kurven besonders leicht planen.

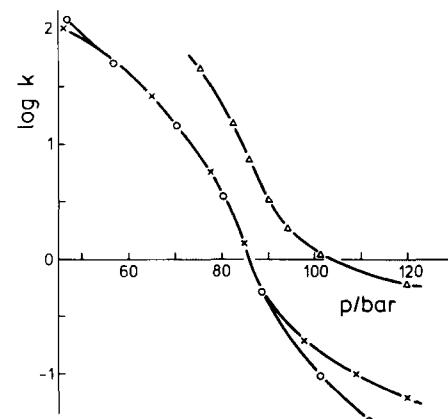


Abb. 12. Kapazitätsverhältnis k für drei stationäre Phasen. ${}_{10}\log k$ von Naphthalin an Silicagel, $14 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (\times), desaktiviertem Silicagel (Reversed Phase, Perisorb PR-8) (\circ) und Silicagel, $500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (Δ) bei 40 °C mit CO_2 als mobiler Phase in Abhängigkeit vom Druck p (nach [40]).

Abbildung 12 zeigt den Einfluß der stationären Phase. Hier ist $\log k$ für Naphthalin mit CO_2 als mobiler Phase bei 40 °C für drei verschiedene stationäre Phasen gegen den Druck nach Messungen von van Wasen^[40] aufgetragen. Bei vergleichbarer Oberflächengröße A_s hat die spezielle Oberflächenbeschaffenheit – hier Silicagel mit $14 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ oder desaktiviertes Silicagel (Reversed Phase, Perisorb RP-8) mit ähnlich großer Oberfläche – nur geringen Einfluß, während sich eine drastische Vergrößerung der Oberfläche des Silicagels auf $500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ stark bemerkbar macht. Entsprechend dem höheren A_s -Wert ist die Kurve zu höheren Ordinatenwerten verschoben; allerdings ist die Verschiebung kleiner als der relativen Erhöhung der Oberfläche entspricht. Aus Abbildung 12 geht zugleich hervor, daß bei der SFC die Selektivität überwiegend von der mobilen Phase abhängt.

In Abbildung 13 ist der Einfluß der mobilen Phase demonstriert^[40]. Aufgetragen ist hier $\log k_i$ für Naphthalin an desaktiviertem Silicagel (Reversed Phase, Perisorb RP-8) bei 40 °C gegen die Dichte ρ (Abb. 13a), gegen das inverse Molvolumen $1/V_m$ (Abb. 13b), das der Teilchenzahldichte proportional ist, und gegen die reduzierte Dichte ρ/ρ_c (Abb. 13c) sowohl für Kohlendioxid als auch für Ethan als mobile Phase. Die kleineren Kapazitätsverhältnisse für Ethan in Abbildung 13a deuten auf einen kleineren $\Gamma_i/c_i^{\text{mob}}$ -Wert, wahrscheinlich aufgrund einer größeren Konzentration der Probe

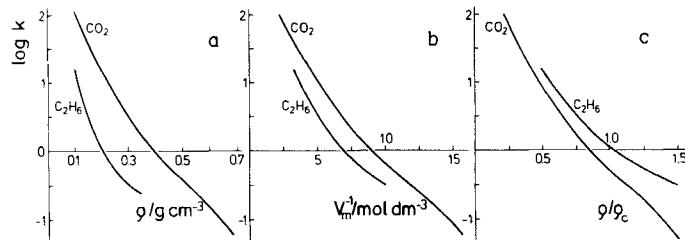


Abb. 13. Kapazitätsverhältnis k für zwei mobile Phasen. $\log k$ von Naphthalin an desaktiviertem Silicagel (Reversed Phase, Perisorb RP-8) bei 40 °C für Kohlendioxid und Ethan als mobile Phasen in Abhängigkeit a) von der Dichte ρ , b) vom inversen Molvolumen $1/V_m$ und c) von der reduzierten Dichte ρ/ρ_c (nach [40]).

in der mobilen Phase Ethan bei gleicher Dichte (in $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$). Wählt man als Vergleichsgrundlage gleiche Werte des inversen Molvolumens oder der Teilchenzahldichte (Abb. 13b), so wird der Abstand der $\log k(p)$ -Kurven geringer, doch bleibt die Löslichkeit in Ethan besser. Bei Auftragung der Daten gegen die reduzierte Dichte (Abb. 13c) ändert sich die Reihenfolge der Kurven wegen der wesentlich geringeren kritischen Dichte von Ethan (siehe Tabelle 1).

5.2. Partielle Molvolumina

Partielle Molvolumina in hochverdichteten fluiden Mischungen lassen sich experimentell in der Regel nur schwer bestimmen, z. B. aus sehr genauen pVT -Daten der Mischungen und der reinen Stoffe. Besonders große Schwierigkeiten bereitet die Ermittlung des partiellen Molvolumens V_i^∞ eines gelösten Stoffes i bei sehr geringer Konzentration, z. B. bei unendlicher Verdünnung. Die SFC bietet nun eine elegante Möglichkeit, solche V_i^∞ -Werte experimentell zu bestimmen; sie folgen unmittelbar aus den Steigungen von $\log k_i(p)$ -Isothermen nach Gl. (7).

Eine besonders interessante Anwendung ergibt sich für V_i^∞ am kritischen Punkt des reinen Lösungsmittels 1, für das aus der Theorie sowohl positiv- als auch negativ-unendliche Werte vorausgesagt werden. Abbildung 14 zeigt Daten für V_i^∞ von Naphthalin und Fluoren jeweils in CO_2 , die van Wassen^[40, 80] aus SFC-Experimenten gewann. Mit Annäherung an den kritischen Punkt von reinem CO_2 werden zunehmend stärker negative V_i^∞ -Werte gefunden; die Experimente sprechen damit für einen negativ-unendlichen Grenzwert von V_i^∞ . Wie aus Abbildung 14 hervorgeht, ist entsprechend Gl. (7) kein Einfluß der bei den SFC-Experimenten benutzten stationären Phasen zu beobachten. Weiterhin zeigt sich, daß sich innerhalb der Meßgenauigkeit die V_i^∞ -Werte für die beiden Probesubstanzen nicht unterscheiden. Auch wird experimentell die theoretisch vorausgesagte Proportionalität zwischen V_i^∞ und der isothermen Kompressibilität κ_T^* des reinen Lösungsmittels (hier CO_2) bestätigt (siehe [40, 80]).

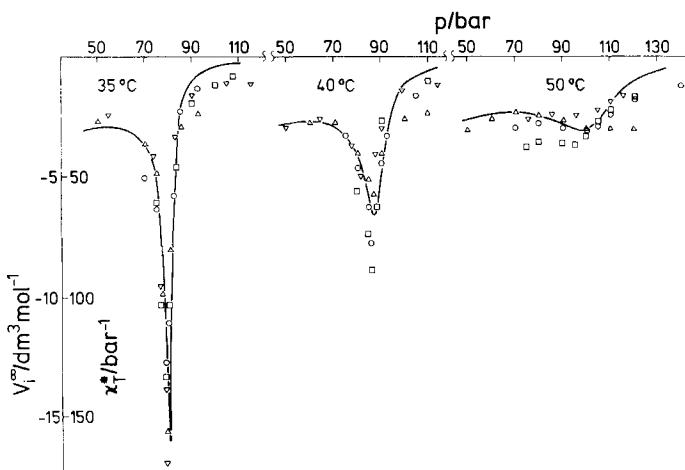


Abb. 14. Partielle Molvolumina V_i^∞ (bei unendlicher Verdünnung aus SFC-Experimenten) von Naphthalin und Fluoren in überkritischem CO_2 (nach [40, 80]). (▽) und (△) Naphthalin, stationäre Phase Perisorb A bzw. Perisorb RP-8; (□) und (○) Fluoren, stationäre Phase Perisorb A bzw. Perisorb RP-8; - - - isotherme Kompressibilität κ_T^* von reinem CO_2 (siehe Text).

5.3. Virialkoeffizienten

Nach Gl. (5) lassen sich aus den Steigungen von $\log k_i(p)$ -Isothermen auch gemischte 2. Virialkoeffizienten B_{1i} zwischen dem überkritischen Trägergas 1 und einer gelösten Substanz i bestimmen. Um im Gültigkeitsbereich der bei der Ableitung von Gl. (5) gemachten Näherungen zu bleiben, muß die Steigung bei kleinen Drücken (am besten als Grenzsteigung der Kurven für verschwindenden Druck) ermittelt werden. Seit Mitte der sechziger Jahre sind B_{1i} -Daten für zahlreiche Systeme auf diese Weise chromatographisch bestimmt worden (siehe [2, 7, 54, 77, 78]). Gemischte 2. Virialkoeffizienten sind von grundsätzlichem Interesse, z. B. für Korrekturen bei der Bestimmung thermodynamischer Daten von Mischungen aus Verdampfungsgleichgewichten oder für theoretische Aussagen zur Wechselwirkung zwischen ungleichen Teilchen.

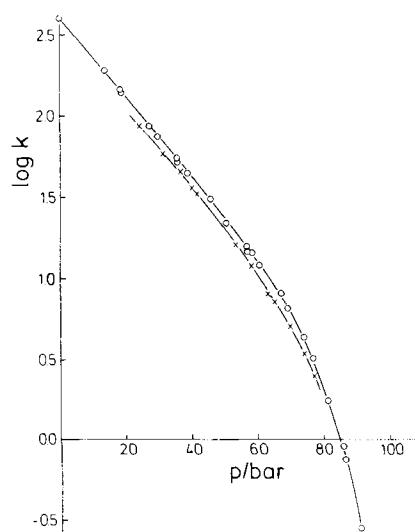


Abb. 15. Gemischte 2. Virialkoeffizienten B_{1i} aus SFC-Experimenten mit CO_2 (Komponente 1). „ $\log k$ für Decan (Komponente i) an Carbowax 400/Porasil C (100–120 mesh) (○) und an Oxydipropionitril/Porasil C (80–100 mesh) (×) bei 40 °C mit CO_2 als mobiler Phase (nach [51]); Säule: 2 m Länge, 1.4 mm innerer Durchmesser; Strömungsgeschwindigkeit von CO_2 0.5 $\text{dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ (NTP). B_{1i} ergibt sich aus der Grenzsteigung für $p \rightarrow 0$ (siehe Text).

Bemerkenswerterweise ist nach Gl. (5) die Steigung einer $\log k_i(p)$ -Isotherme bei ausreichend kleinen Drücken nur von der gewählten Probesubstanz i , der mobilen Phase 1 und der Temperatur T , nicht aber von der stationären Phase abhängig. Dies zeigt auch Abbildung 15, wo $\log k_i$ für Decan (Komponente i) an Carbowax 400 und an Oxydipropionitril jeweils auf Porasil C mit CO_2 (Komponente 1) als mobiler Phase nach Messungen von *van Wasen*^[51] wiedergegeben ist. Wie zu erwarten, zeigen die Kurven bei kleinen Drücken innerhalb der Meßgenauigkeit dieselbe Steigung. Aus dem Grenzwert der Steigung für $p \rightarrow 0$ folgt mit $V_i^{*,\text{stat}} \approx V_{\text{mi}}^{*}$ für den gemischten 2. Virialkoeffizienten zwischen Decan und CO_2 bei 40°C der Wert $B_{11} = -635 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$; bei Messungen dieser Art muß mit Fehlern von ca. $\pm 10\%$ gerechnet werden.

Im Gegensatz zu den Grenzsteigungen hängen dagegen die Grenzwerte von $\log k_i$ für $p \rightarrow 0$ von der Wahl der stationären Phase ab, da hier $k_i \sim (p_i^* \cdot \lim_{x_i \rightarrow 0} f_i^{\text{stat}})^{-1}$ ist^[74]; somit lassen sich aus den extrapolierten k_i -Werten Grenzaktivitätskoeffizienten experimentell bestimmen. Zu steigenden Drücken biegen die $\log k_i(p)$ -Isothermen in charakteristischer Weise zu tieferen Werten ab und zeigen damit den erwähnten typischen S-förmigen Verlauf (siehe Abb. 10a, 12).

5.4. Diffusionskoeffizienten

1960 entwickelten *Giddings* und *Seager*^[81], *Boheman* und *Purnell*^[82] sowie einige andere Arbeitsgruppen unabhängig voneinander Methoden zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten in Gasmischungen mit chromatographischen Techniken. Seitdem sind zahlreiche Arbeiten zu diesem Problemkreis publiziert worden (Zusammenfassungen siehe z. B. ^[83, 84, 74]). Zusätzlich sei noch auf eine wichtige Variante dieser Meßtechnik, die „peak arrest“-Methode, hingewiesen^[91, 92].

Bei solchen Untersuchungen haben *Balenović*, *Myers* und *Giddings*^[85] auch Diffusionskoeffizienten in verdichteten Gasen ermittelt; die Meßtechnik wurde auch auf flüssige Systeme ausgedehnt^[93, 94]. *Van Wasen* et al.^[140, 86], *Swaid* und *Schneider*^[41, 87] sowie *Feist*^[88] haben diese Technik weiterentwickelt und die Diffusionskoeffizienten einiger organischer Substanzen in überkritischem Kohlendioxid bei Drücken bis 160 bar bestimmt. Solche Daten interessieren für Stoffaustauschvorgänge bei der SFC und der Fluidextraktion (auch in technischem Rahmen).

Bei der benutzten Methode wird das Konzentrationsprofil eines Peaks beim Austritt aus einer langen leeren Säule (charakteristische Abmessungen: Länge ca. 100 m, innerer Durchmesser ca. 0.2 bis 0.5 mm) ausgemessen. Bei vernachlässigbarer Wechselwirkung mit der Innenwand der Säule und für $D_{\text{eff}}/\bar{U} \cdot L \leq 0.01$ ergibt sich für das Konzentrationsprofil näherungsweise eine symmetrische Gauß-Verteilung, für deren Varianz in Längeneinheiten gilt

$$\sigma_i^2(z) = 2 \cdot D_{\text{eff}} \cdot t_{\text{Ri}} \quad (8)$$

Für laminare Strömungsverhältnisse in der Säule ist der effektive Diffusionskoeffizient D_{eff} gegeben durch

$$D_{\text{eff}} = D_{11} + \frac{r_0^2 \cdot \bar{U}^2}{48 D_{11}} \quad (9)$$

Hier ist \bar{U} die mittlere lineare Geschwindigkeit der mobilen Phase, L und r_0 sind die Länge bzw. der innere Radius der (leeren) Säule und t_{Ri} die Retentionszeit. Aus der Varianz $\sigma_i^2(z)$ des Konzentrationsprofils wird D_{eff} und daraus D_{11} bestimmt (siehe ^[41, 87]).

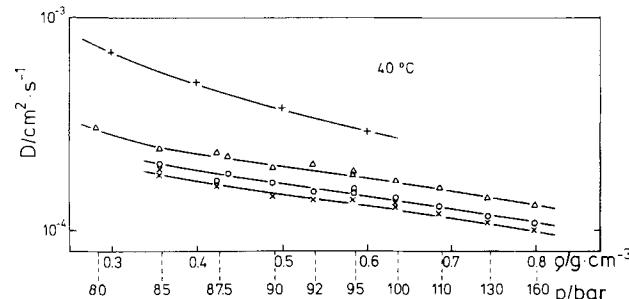


Abb. 16. Binäre Diffusionskoeffizienten D_{11} aus SFC-Experimenten mit CO_2 (Komponente 1). D_{11} (logarithmische Teilung) für Benzol (Δ), *n*-Propylbenzol (\circ) und 1,3,5-Trimethylbenzol (\times) in CO_2 in Abhängigkeit von der Dichte ρ (nach ^[41, 87]); zum Vergleich ist der Selbstdiffusionskoeffizient D_{11} von CO_2 ^[89] angegeben. Alle D_{11} -Werte liegen zwischen 10^{-3} und $10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; sie sind damit zwar um zwei bis drei Zehnerpotenzen kleiner als in Gasen bei Normaldruck, aber ca. zwei Zehnerpotenzen größer als in normalen Flüssigkeiten und liegen um weniger als eine Größenordnung unterhalb des Selbstdiffusionskoeffizienten von reinem CO_2 . Bemerkenswert ist, daß *n*-Propylbenzol in CO_2 schneller diffundiert als das isomere 1,3,5-Trimethylbenzol. Untersuchungen an Naphthalin, Phenol und Coffein ergaben ähnliche Zahlenwerte^[88]; diese zuletzt genannten Messungen zeigten jedoch, daß der Verwendung der Methode bei noch höhermolekularen Substanzen durch zunehmende Wechselwirkung mit der Innenwand der Trennsäule Grenzen gesetzt sein könnten.

In Abbildung 16 ist $\log D_{11}$ für Benzol, *n*-Propylbenzol und 1,3,5-Trimethylbenzol in CO_2 bei 40°C nach Messungen von *Swaid*^[41, 87] linear gegen die Dichte ρ aufgetragen; zum Vergleich sind Selbstdiffusionskoeffizienten D_{11} von CO_2 ^[89] angegeben. Alle D_{11} -Werte liegen zwischen 10^{-3} und $10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; sie sind damit zwar um zwei bis drei Zehnerpotenzen kleiner als in Gasen bei Normaldruck, aber ca. zwei Zehnerpotenzen größer als in normalen Flüssigkeiten und liegen um weniger als eine Größenordnung unterhalb des Selbstdiffusionskoeffizienten von reinem CO_2 . Bemerkenswert ist, daß *n*-Propylbenzol in CO_2 schneller diffundiert als das isomere 1,3,5-Trimethylbenzol. Untersuchungen an Naphthalin, Phenol und Coffein ergaben ähnliche Zahlenwerte^[88]; diese zuletzt genannten Messungen zeigten jedoch, daß der Verwendung der Methode bei noch höhermolekularen Substanzen durch zunehmende Wechselwirkung mit der Innenwand der Trennsäule Grenzen gesetzt sein könnten.

5.5. Verschiedenes

Die SFC wurde bereits zur Bestimmung von Molekulargewichtsverteilungen z. B. bei Polystyrolen^[61] benutzt (vgl. Abb. 9). Ein wichtiges Anwendungsgebiet für die SFC könnte auch die Untersuchung der Adsorption an Festkörperoberflächen bei hohen Drücken werden^[95].

6. Ausblick

Die Fluidchromatographie befindet sich in schneller Entwicklung. Gegenüber der Gaschromatographie hat sie bedeutende experimentelle Vorteile, besonders bei der Trennung schwerflüchtiger oder thermisch labiler Substanzen. Mit der HPLC und der Gelchromatographie konkurriert sie bei einigen speziellen Anwendungen und präparativen Trennungen, z. B. in der Erdölindustrie und bei Oligomerentrennungen. Von großem Interesse ist die SFC auch für Grundlagenuntersuchungen zur Fluidextraktion und zur Bestimmung physikalisch-chemischer Größen von Fluidsystemen. Schon diese Punkte zeigen, daß mit zunehmender Bedeutung der SFC zu rechnen ist, zumal sich kommerzielle Hoch-

druck-Flüssigchromatographen mit nur geringen Änderungen in Fluidchromatographen umbauen oder umrüsten lassen sollten.

Die Entwicklungsarbeiten wurden bis jetzt weitgehend von Physikochemikern und physikalisch-chemisch orientierten Analytikern betrieben. Für die Zukunft wären die folgenden Untersuchungen besonders wünschenswert:

- 1) Grundlagenforschungen auf dem Gebiet der physikalisch-chemischen Eigenschaften fluider Reinstoffe und Mischungen bei hohen Drücken (z. B. thermische und kalorische Zustandsgleichung, Phasenverhalten, Transporterscheinungen sowie Korrelation und Vorausberechnung physikalisch-chemischer Größen).
- 2) Systematische Untersuchungen zur mobilen Phase (z. B. Anwendung anderer Substanzen als CO_2 , Anwendung von Substanzgemischen sowie Auswahl und Dosierung von Moderatordsubstanzen).
- 3) Systematische Untersuchungen zur stationären Phase (z. B. verbesserte chemisch gebundene Phasen und physikalisch-chemische Beschreibung des elementaren Trennschrittes).
- 4) Ausarbeitung der trenntheoretischen Grundlagen (z. B. Optimierung der Verfahrensparameter und Verbesserung der Trenntheorie (vgl. [10, 11, 16]).
- 5) Apparatechnische Entwicklungen (z. B. bezüglich regeltechnischer Probleme (etwa Anwendung von Dichteprogrammen anstelle der bisher benutzten Druck- und Temperaturprogramme sowie von Gradientenprogrammen für die Moderatordosierung), Detektorentwicklung und Verbesserung der Arbeitstechnik für präparative Anwendungen).

Im Hinblick auf die bedeutenden Fortschritte der Fluidextraktion (z. B. auch auf technischem Gebiet) während der letzten Jahre ist für die in ihren Grundlagen mit der Fluidextraktion verwandte SFC ebenfalls eine rasche Weiterentwicklung in der nahen Zukunft zu erwarten.

Die eigenen Arbeiten, deren Ergebnisse in den vorliegenden Beitrag eingingen, wurden Ende der sechziger Jahre im Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Universität Karlsruhe begonnen. Für Förderung und Anregungen während dieser Zeit sei Professor E. U. Franck hier nochmals herzlich gedankt. Unser Dank gilt zugleich der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie, die einen Teil der Untersuchungen unterstützten.

Eingegangen am 28. April 1980 [A 326]

- [1] E. Klesper, A. H. Corwin, D. A. Turner, *J. Org. Chem.* 27, 700 (1962).
- [2] S. T. Sie, W. van Beersum, G. W. A. Rijnders, *Sep. Sci.* 1, 459 (1966).
- [3] S. T. Sie, G. W. A. Rijnders, *Sep. Sci.* 2, 699 (1967).
- [4] S. T. Sie, G. W. A. Rijnders, *Sep. Sci.* 2, 729 (1967).
- [5] S. T. Sie, G. W. A. Rijnders, *Sep. Sci.* 2, 755 (1967).
- [6] J. C. Giddings, M. N. Myers, J. W. King, *J. Chromatogr. Sci.* 7, 276 (1969); M. N. Myers, J. C. Giddings, *Prog. Sep. Purif.* 3, 133 (1970).
- [7] M. S. Vigdergauz, V. I. Semkin, *Russ. Chem. Rev.* 40, 533 (1971).
- [8] A. Przyjazny, R. Staszewski, *Chem. Anal. (Warsaw)* 19, 3 (1974).
- [9] T. Doran, *Gas Chromatogr.* 9, 133 (1972).
- [10] D. Bartmann, Dissertation, Universität Bochum 1972.
- [11] D. Bartmann, G. M. Schneider, *J. Chromatogr.* 83, 135 (1973).
- [12] T. H. Gouw, R. E. Jentoft, *J. Chromatogr.* 68, 303 (1972).
- [13] T. H. Gouw, R. E. Jentoft, *Adv. Chromatogr.* 13, 1 (1975).
- [14] T. H. Gouw, R. E. Jentoft, *Chromatogr. Sci.* 11 (Chromatogr. Pet. Anal.), 313 (1979).
- [15] L. R. Snyder, D. L. Saunders, *Chromatogr. Sci.* 11 (Chromatogr. Pet. Anal.), 215 (1979).
- [16] E. Klesper, *Angew. Chem.* 90, 785 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, 738 (1978).
- [16a] K. D. Timmerhaus, M. S. Barber: *High-Pressure Science and Technology*. Sixth AIRAPT Conference, Vol. 1. Plenum Publ. Corp., New York 1979.
- [17] G. M. Schneider in [16a], S. 506.
- [18] G. M. Schneider in: *Specialist Periodical Reports: Chemical Thermodynamics*, Vol. 2, Chemical Society, London 1978, Kap. 4.
- [19] G. M. Schneider, *Angew. Chem.* 90, 762 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, 716 (1978).
- [20] G. M. Schneider in: *Vorträge vor der Rheinisch-Westfälischen Akademie der Wissenschaften (Natur-, Ingenieur- und Wirtschaftswissenschaften)*, Westdeutscher Verlag, Opladen, im Druck.
- [21] *Angew. Chem.* 90, 747–802 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, 701–754 (1978).
- [22] G. M. Schneider, E. Stahl, G. Wilke: *Extraction with Supercritical Gases*, Verlag Chemie, Weinheim 1979.
- [23] J. S. Rowlinson, *Liquids and Liquid Mixtures*, 2. Aufl. Butterworth, London 1969.
- [24] J. M. Prausnitz: *Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria*, Prentice Hall, Englewood Cliffs 1969.
- [25] R. C. Reid, J. M. Prausnitz, T. K. Sherwood: *The Properties of Gases and Liquids*, 3. Aufl. McGraw-Hill, New York 1977.
- [26] IUPAC: *International Thermodynamic Tables of the Fluid State. Carbon Dioxide*, Pergamon Press, Oxford 1976.
- [27] H. H. Reamer, B. H. Sage, *J. Chem. Eng. Data* 8, 508 (1963); 10, 49 (1965).
- [28] U. Deiters, Dissertation, Universität Bochum 1979.
- [29] J. M. M. Mendonça, Ph. D. Thesis, Imperial College, London 1978.
- [30] S. Peter, G. Brunner, *Angew. Chem.* 90, 794 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, 746 (1978); S. Peter, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 81, 950 (1977).
- [31] K. G. Liphard, Diplomarbeit, Universität Bochum 1974; K. G. Liphard, G. M. Schneider, *J. Chem. Thermodyn.* 7, 805 (1975).
- [32] E. Stahl, W. Schulz, E. Schütz, E. Willing, *Angew. Chem.* 90, 778 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, 731 (1978).
- [33] E. Stahl, W. Schulz, *Talanta* 26, 675 (1979).
- [34] N. M. Karayannis, A. H. Corwin, E. W. Baker, E. Klesper, J. A. Walter, *Anal. Chem.* 40, 1736 (1968).
- [35] D. Bartmann, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe 1969; D. Bartmann, G. M. Schneider, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 73, 917 (1969).
- [36] D. Bartmann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 76, 336 (1972).
- [37] R. E. Jentoft, T. H. Gouw, *Anal. Chem.* 44, 681 (1972).
- [38] E. Klesper, W. Hartmann, J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 15, 9 (1977).
- [39] E. Klesper, W. Hartmann, *Eur. Polym. J.* 14, 77 (1978).
- [40] U. van Wasen, Dissertation, Universität Bochum 1978.
- [41] I. Swaid, G. M. Schneider, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 83, 969 (1979).
- [42] R. E. Jentoft, T. H. Gouw, *Anal. Chem.* 48, 2195 (1976).
- [43] O. G. Vitzthum, P. Hubert, *DBP* 2127642 (1975) (Br. Pat. 1333362 (1973)).
- [44] W. Ecknig, H. J. Polster, *Chem. Tech. (Leipzig)* 31, 89 (1979).
- [45] L. J. Cashaw, Dissertation, University of Houston, Houston, Texas 1970.
- [46] J. L. Cashaw, R. Segura, A. Zlatkis, *J. Chromatogr. Sci.* 8, 363 (1970).
- [47] W. Asche, Dissertation, Universität Clausthal-Zellerfeld 1977; *Chromatographia* 11, 411 (1978).
- [48] J. E. Conaway, E. F. Smith, L. B. Rogers, *Chem. Instrum.* 8, 167 (1977).
- [49] M. Novotny, W. Bertsch, A. Zlatkis, *J. Chromatogr.* 61, 17 (1971).
- [50] S. T. Sie, G. W. A. Rijnders, *Anal. Chim. Acta* 38, 31 (1967).
- [51] U. van Wasen, Diplomarbeit, Universität Bochum 1974.
- [52] U. van Wasen, G. M. Schneider, *Chromatographia* 8, 274 (1975).
- [53] T. H. Gouw, R. E. Jentoft, E. J. Gallegos in [16a], S. 583.
- [54] W. Ecknig, H. J. Polster, *Chem. Tech. (Leipzig)* 31, 245 (1979).
- [55] G. W. A. Rijnders, J. P. A. Bleumer, M. van Krevelen, *Usp. Khromatogr.* 65 (1972).
- [56] K. Fuzita, I. Shimokobe, F. Nakazima, *Nippon Kagaku Kaishi* 8, 1348 (1975).
- [57] B. P. Simonian, L. B. Rogers, *J. Chromatogr. Sci.* 16, 49 (1978).
- [58] J. A. Nieman, Dissertation, Purdue University, Lafayette, Indiana 1974.
- [59] J. A. Nieman, L. B. Rogers, *Sep. Sci.* 10, 517 (1975).
- [60] R. E. Jentoft, T. H. Gouw, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* 7, 811 (1969).
- [61] T. Jr. Altares, *J. Polym. Sci. B* 8, 761 (1970).
- [62] E. Klesper, W. Hartmann, J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 15, 707 (1977).
- [63] J. E. Conaway, Dissertation, University of Georgia, Athens, Georgia 1977.
- [64] W. Hartmann, E. Klesper, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* 15, 713 (1977).
- [65] J. E. Conaway, J. A. Graham, L. B. Rogers, *J. Chromatogr. Sci.* 16, 102 (1978).
- [66] W. Hartmann, E. Klesper in [16a], S. 573.
- [67] W. Bertsch, Dissertation, University of Houston, Houston, Texas 1973.
- [68] K. H. Altgelt, *Chromatogr. Sci.* 11 (Chromatogr. Pet. Anal.), 287 (1979).
- [69] H. K. Altgelt, M. D. Jewell, R. De Witt, L. M. Selucky, *Chromatogr. Sci.* 11, 185 (1979).
- [70] R. Amos, *Chromatogr. Sci.* 11 (Chromatogr. Pet. Anal.), 329 (1979).
- [71] N. M. Karayannis, A. H. Corwin, *J. Chromatogr. Sci.* 8, 251 (1970).
- [72] N. M. Karayannis, A. H. Corwin, *J. Chromatogr. Sci.* 47, 247 (1970).
- [73] N. M. Karayannis, A. H. Corwin, *Anal. Biochem.* 26, 34 (1968).

- [74] R. J. Laub, R. L. Pecsok: *Physicochemical Applications of Gas Chromatography*. Wiley, New York 1978.
- [75] D. C. Locke, *Int. Lab.* 1975 (July/Aug.), S. 13.
- [76] H. Kelker, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 72, 187 (1973).
- [77] M. S. Vigdergauz, V. I. Semkin, *J. Chromatogr.* 58, 95 (1971).
- [78] R. B. Sperell, G. T. Chang, *J. Chromatogr. Sci.* 10, 60 (1972).
- [79] H. D. Everett, *Trans. Faraday Soc.* 61, 2478 (1965).
- [80] U. van Wassen, G. M. Schneider, *J. Phys. Chem.* 84, 229 (1980).
- [81] J. C. Giddings, S. L. Seager, *J. Chem. Phys.* 33, 1579 (1960).
- [82] J. Boheman, H. J. Purnell, *J. Chem. Soc.* 1961, 360.
- [83] T. R. Marrero, E. A. Mason, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 1, 3 (1972).
- [84] V. R. Maynard, E. Grushka, *Adv. Chromatogr.* 12, 99 (1975).
- [85] Z. Balenović, M. N. Myers, J. C. Giddings, *J. Chem. Phys.* 52, 915 (1970).
- [86] U. van Wassen, I. Swaid, G. M. Schneider, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 83, 1130 (1979).
- [87] I. Swaid, Diplomarbeit, Universität Bochum 1979.
- [88] R. Feist, Diplomarbeit, Universität Bochum 1980.
- [89] W. L. Robb, H. G. Drickamer, *J. Chem. Phys.* 19, 1504 (1951).
- [90] Huang, Jun-Shung, *Hua Hsueh Tung Pao* (3), 50 (1974).
- [91] C. E. Cloete, T. W. Smuts, K. De Clerk, *J. Chromatogr.* 120, 1, 17 (1976).
- [92] V. R. Chaudhary, M. G. Parande, *J. Chromatogr.* 132, 344 (1977).
- [93] A. C. Ouano, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 11, 268 (1972).
- [94] E. Grushka, E. J. Kikta, *J. Phys. Chem.* 78, 2297 (1974).
- [95] J. Specovius, G. H. Findenegg, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 82, 174 (1978); ibid., im Druck.
- [96] R. E. Jentoft, T. W. Gouw, *J. Chromatogr. Sci.* 8, 138 (1970).
- [97] S. T. Sie, G. W. A. Rijnders, *Anal. Chim. Acta* 38, 31 (1967).
- [98] R. E. Jentoft, T. H. Gouw, *Anal. Chem.* 44, 681 (1972).
- [99] M. N. Myers, J. C. Giddings, *Prog. Sep. Purif.* 3, 113 (1970).
- [100] A. P. Kudchadker, G. H. Alani, B. J. Zwolinski, *Chem. Rev.* 68, 659 (1968).
- [101] R. C. Weast: *Handbook of Chemistry and Physics*. 60. Aufl. CRC Press, Boca Raton, Florida, 1979-80.
- [102] G. Brunner, *Habilitationsschrift*, Universität Erlangen 1978.
- [103] K. Zosel, DBP 1493190 (1964), Studiengesellschaft Kohle.

Flüssige Metalle und flüssige Halbleiter^[**]

Von Friedrich Hensel^[*]

Professor Ernst Ulrich Franck zum 60. Geburtstag gewidmet

Eine größere Zahl von flüssigen Systemen hat elektrische Eigenschaften, die denen kristalliner oder amorpher fester Halbleiter ähnlich sind. Die Beobachtung „halbleitenden“ Verhaltens an diesen Flüssigkeiten ist meist mit einem kontinuierlichen Übergang von metallischem zu „halbleitendem“ Zustand verbunden, wenn eine Zustandsvariable wie Temperatur, Dichte oder Konzentration geändert wird. Für diesen Übergang sind Änderungen der chemischen Wechselwirkung und die damit verbundenen Änderungen in der Nahordnung der Flüssigkeitsstruktur von grundlegender Bedeutung. Dies wird am Beispiel der ionischen Flüssigkeit CsAu und des kovalenten flüssigen Selens sowie an expandierten flüssigen Metallen diskutiert.

1. Einleitung

Die Entdeckung von nichtkristallinen halbleitenden Materialien und die Anwendung solcher „amorpher Halbleiter“ für technische Zwecke hat in den letzten 15 Jahren auch das Interesse an den elektrischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften elektronisch leitender Flüssigkeiten erhöht. Nach einem Vorschlag von Joffe und Regel^[1] unterscheidet man zwei Klassen solcher Flüssigkeiten: „flüssige Metalle“ und „flüssige Halbleiter“. Die Abgrenzung zwischen beiden Klassen ist bis heute etwas willkürlich, da es allgemein akzeptierte theoretische oder experimentelle Kriterien dafür noch nicht gibt. Als unwidersprochen metallisch werden Flüssigkeiten mit elektrischen Leitfähigkeiten σ größer als etwa $2000 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bezeichnet, da die aus σ mit dem Modell freier Elektronen^[2,3] berechneten mittleren freien Weglängen der Elektronen meist größer als der mittlere interatomare Abstand sind. „Halbleitend“^[4] nennt man Flüssigkeiten mit Leitfähigkeiten σ kleiner als $300 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, da sie im allgemeinen Eigenschaften haben, die typisch für

feste kristalline oder amorphe Halbleiter sind, z. B. eine positive, durch eine Aktivierungsenergie charakterisierte Temperaturabhängigkeit von σ .

Die Schwierigkeit einer Abgrenzung zwischen den beiden Leitungstypen beruht im wesentlichen auf dem kontinuierlichen Übergang von halbleitendem zu metallischem Verhalten, der bei den meisten flüssigen Systemen mit halbleitenden Eigenschaften beobachtet wird, wenn eine Zustandsvariable wie Temperatur, Dichte oder Zusammensetzung sich ändert. Außerdem ist es wenigstens prinzipiell immer möglich, eine metallische Flüssigkeit in einen halbleitenden oder isolierenden Zustand zu überführen, und zwar durch Expansion zu sehr kleinen Dichten oder durch Zumischen eines Nichtmetalls. Folglich muß jede umfassende theoretische Beschreibung halbleitender flüssiger Systeme nicht nur die Eigenschaften im halbleitenden Bereich, sondern auch im Übergangsgebiet zum metallischen Bereich erklären, d. h. sie muß auch für solche Flüssigkeiten gelten, deren elektrische Eigenschaften in das Grenzgebiet zwischen typisch metallisch und typisch halbleitend gehören. Entsprechend sind auch für die Erforschung elektronisch leitender Flüssigkeiten besonders solche Experimente geeignet, die nicht nur den halbleitenden und metallischen Zustand, sondern auch das Übergangsgebiet zwischen beiden erfassen. In Tabelle 1 sind Gruppen von flüssigen Systemen zusammengestellt, bei de-

[*] Prof. Dr. F. Hensel

Fachbereich Physikalische Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

[**] Nach einem Hauptvortrag auf der GDCh-Hauptversammlung in Berlin am 12. September 1979.