

Die Lösungsmittleigenschaften von Kohlendioxid und Distickstoffoxid am Beispiel von Coffein und Reserpin

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

vorgelegt von

Dipl.-Ing.-Chem. Emilia Tzvetkova
aus Pleven

eingereicht beim Fachbereich 8 (Chemie-Biologie)
der Universität-Gesamthochschule Siegen

Siegen 2001

Inhaltsverzeichnis

I. Einleitung.....	2
2. Experimenteller Teil.....	5
2.1 Meßanlage	5
2.1.1. Optische Zelle.....	7
2.1.2. Spektrometer	9
2.1.3. Rührer	9
2.1.4 Thermostatisierung.....	10
2.2 Substanzen	11
2.3 Meßmethode	14
2.4 Fehleranalyse	16
2.4.1. Fehlerberechnung	16
2.4.2. Überprüfung der Meßmethode	19
2.4.3. Reproduzierbarkeit der Ergebnisse	21
3. Thermodynamische Grundlagen - Beschreibung der Löslichkeit	23
4. Meßergebnisse - Löslichkeitsmessungen.....	27
5. Diskussion	37
5.1. Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit.....	37
5.2. Dichteabhängigkeit der Löslichkeit	40
5.3. Wechselwirkungsvirialkoeffizient B_{12}	48
5.4. Übergangsenergie, Übergangsenthalpie und Übergangsentropie des Alkaloids in den Solvent	52
5.4.1. Übergangsenergie des Alkaloids in den Solvent	52
5.4.2. Übergangsenthalpie des Alkaloids in den Solvent.....	56
5.4.3. Übergangsentropie des Alkaloids in den Solvent	61
6. Zusammenfassung.....	64
7. Verwendete Formelzeichen.....	67
8. Literaturverzeichnis	69
Danksagung	73
Lebenslauf.....	74

I. Einleitung

Das Studium der Löslichkeit von Feststoffen und hochsiedenden Flüssigkeiten in komprimierten Gasen beginnt mit der im Jahr 1879 erschienenen Veröffentlichung von Hannay und Hogarth [1]. Sie stellten fest, daß die Löslichkeit von Metallchloriden in überkritischen Alkoholen um mehrere Größenordnungen höher ist als die Löslichkeit, die auf Grund ihrer Dampfdrücke zu erwarten war. Spätere Untersuchungen der Löslichkeit von vielen Feststoffen und hochsiedenden Flüssigkeiten in komprimierten Gasen bestätigten diese Erscheinung.

Braune und Strassmann [3] führten in den zwanziger Jahren des vorigen Jahrhunderts die ersten systematischen Untersuchungen auf diesem Gebiet durch. Sie führten die Beschreibung des Enhancementfaktors, allerdings ohne diesen Begriff namentlich zu verwenden, und die Beschreibung der Löslichkeit durch Wechselwirkungsvirialkoeffizienten ein. Rowlinson et al. [5], Franck [9], Chrastil [16], Vidal [31], Deiters und Swaid [32], Lentz [40], Johnston et al. [44], Gygnarowicz [45], Lemert und Johnston [46] und Balbuena et al. [47], Cochran et al. [49] haben theoretische Beziehungen zur Löslichkeitsbeschreibung entwickelt. Umfangreiche Untersuchungen der Löslichkeit von Feststoffen in komprimierten Gasen wurden durch das Patent von Zosel [14] im Jahr 1964 angeregt. In diesem Patent wird die Möglichkeit zur Stofftrennung durch Extraktion mit komprimierten Gasen beschrieben. Durch Variation von Druck und Temperatur des komprimierten Lösungsmittels ist es möglich geworden Mischungen zu fraktionieren. Nach dieser Zeit wurde die Löslichkeit von Feststoffen in komprimierten Gasen hauptsächlich im Bezug auf technische Anwendungen wie Extraktionsprozesse und die Möglichkeiten zu deren Optimierung studiert. Die große technische Anwendung der komprimierten Gase als Lösungsmittel begann mit der Entcoffeinierung von Kaffee durch Hochdruckextraktion mit Kohlendioxid (HAG AG, Bremen). Über die theoretischen und technischen Aspekte der Anwendung von komprimierten Gasen als Lösungsmittel haben Brunner et al. [25], Brunner [51], Prausnitz et al. [34] gearbeitet. E. Stahl et al. [20] entwickelte ein Schnellverfahren zur mikroanalytischen Beurteilung des Lösungsvermögens von den überkritischen Gasen bezüglich Naturstoffen. Die Untersuchungen der Löslichkeit reiner Feststoffe in komprimierten Gasen waren zu dem Zeitpunkt aber selten, obwohl diese Kenntnisse wesentlich für die Optimierung der Extraktion der Stoffe in technischen Prozessen und zur theoretischen Interpretation der beobachteten Phänomene sind. Die Untersuchungen der Löslichkeit von reinen Feststoffen in komprimierten Gasen sind dadurch interessant, da sich aus den Löslichkeitsmes-

sungen Aussagen über die Übergangsenergie, Übergangsenthalpie, Übergangsentropie des Feststoffes in den Solvent, Wechselwirkungsvirialkoeffizienten und Fugazitätskoeffizienten des in der Fluidphase gelösten Feststoffes gewinnen lassen.

Die Löslichkeitsergebnisse sind in der Literatur verschieden dargestellt worden. Gährs [29] gibt sie als isobare Funktionen der Konzentration an gelöstem Alkaloid von der Temperatur an. Mazzafera et al. [54] geben die Ergebnisse als isotherme Funktionen der Konzentration von dem Druck an. Schütz et al. [20], E. Stahl et al. [23] und Willing [26] bevorzugen es, die Daten als Isothermen der Konzentration als Funktion des Druckes und Isothermen des Logarithmus der Konzentration als Funktion des Logarithmus der Solventdichte darzustellen. Bei der ersten Darstellung ist es von Vorteil, daß die direkte Benutzung von PVT-Daten für den Druck und die Temperatur möglich ist. Die zweite Darstellung hat den Vorteil, daß die logarithmischen Funktionen linear sind und dadurch die Ergebnisse in Form von Geraden vorliegen, was Interpolationen ermöglicht. Brunner et al. [25] geben die Konzentration als isotherme Funktion der Solventdichte an. Lentz et al. [35] tragen die Ergebnisse als Isothermen des Molenbruches an gelöstem Feststoff als Funktion des Druckes, oder wie H. Stahl [48] als Isothermen des Molenbruches an gelöstem Feststoff als Funktion der Solventdichte auf. Franck und Ebeling [30] und Ebeling [39] geben ihre Ergebnisse in Form von Isothermen des Logarithmus des Enhancementfaktors als Funktion der Solventdichte an. Diese Darstellung der Ergebnisse ist aber nur unter Kenntnis von der Temperaturabhängigkeit der Sublimationsdampfdichte des festen Stoffes möglich.

Die Löslichkeit reiner Stoffe in komprimierten Gasen wird hauptsächlich durch ein dynamisches oder durch ein statisches Verfahren untersucht.

Beim dynamischen Verfahren wird in einem Autoklaven bei konstantem Druck und konstanter Temperatur eine Schüttung des Feststoffes von einem bekannten Gasstrom durchströmt. Die Menge des über ein Drosselventil ausgetragenen Feststoffes wird gemessen. Der Vorteil dieses Verfahrens liegt an der schnellen Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichtes. Problematisch bei ihm ist, daß sich Feststoff bei der Entspannung in der Drosselstelle abscheiden kann, was zu undefinierbaren Schwankungen des Druckes und des Gasstromes führt. Außerdem muß bei geringer Löslichkeit des festen Stoffes lange Zeit gewartet werden, bis eine zuverlässig registrierbare Menge Feststoff abgeschieden worden ist.

Beim statischen Verfahren wird ein Autoklav mit Feststoff gefüllt, das Gas aufgedrückt und gerührt. Wenn sich das Gleichgewicht eingestellt hat, wird die Konzentration des gelösten Feststoffes in der Gasphase durch Probeentnahme oder spektroskopisch durch die Fens-

ter einer optischen Zelle gemessen. Da eine solche Versuchsanordnung klein gebaut sein kann, wird nur wenig Feststoff für die Löslichkeitsuntersuchung benötigt. Ein Nachteil bei diesem Verfahren im Vergleich zu dem dynamischen Verfahren ist die langsamere Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichtes.

Von H. Stahl [48] wurde eine Meßapparatur entwickelt, die die Vorteile beider oben genannten Untersuchungsverfahren in sich verbindet, ohne deren Nachteile zu haben. Diese Vorteile sind die schnelle Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichtes, wie bei dem dynamischen Verfahren, und die relativ problemlose Kontrolle von Druck und Temperatur, wie bei dem statischen Verfahren.

In der vorliegenden Arbeit sollten die Lösungsmittleigenschaften von Kohlendioxid und Distickstoffoxid am Beispiel von Coffein und Reserpin untersucht werden.

Die beiden Gase wurden wegen ihrer unterschiedlichen Polaritäten und relativ ähnlichen restlichen chemisch-physikalischen Eigenschaften gewählt. Das Kohlendioxid ist ein Gas, das unpolar ist und ein Quadrupolmoment besitzt. Das Distickstoffoxid ist ein Gas, das schwach polar ist. Die Lösungsmittleigenschaften der beiden Gase werden mit dem Alkaloid Coffein, dessen Löslichkeit in Kohlendioxid mehrmals untersucht worden ist, und mit dem Alkaloid Reserpin, dessen Löslichkeit in komprimierten Gasen kaum untersucht worden ist, studiert. Die Moleküle der beiden Alkaloide sind polar und enthalten Stickstoffatome. Das Reserpin-Molekül ist ungefähr dreimal so groß wie das Coffein-Molekül.

Zur Untersuchung der Lösungsmittleigenschaften beider Gase wurde das statische Verfahren ausgewählt. Die Bestimmung der Konzentrationen an gelöstem Alkaloid in dem komprimierten Gas sollte spektroskopisch erfolgen, und deswegen sollte eine Apparatur entwickelt werden, die im Kern aus einer optischen Zelle besteht.

Die Löslichkeitsmessungen sollten im Temperaturbereich von 313 bis 373 K und bei Solventdichten zwischen 2,5 und 12,5 mol/l durchgeführt werden.

Aus den in dieser Arbeit gemessenen Löslichkeiten sollten die gemischten zweiten Wechselwirkungsvirialkoeffizienten nach den graphischen Methoden von Ebeling [39] und von Lentz [40] bestimmt werden und die nach den beiden Methoden bestimmten Werten kritisch miteinander verglichen werden.

Die Übergangsenergie, Übergangsenthalpie und Übergangsentropie des Alkaloids in den Solvent sollten im Rahmen dieser Arbeit berechnet werden.

2. Experimenteller Teil

2.1 Meßanlage

Die in dieser Arbeit verwendete Meßanlage zur Löslichkeitsuntersuchung fester Stoffe in komprimierten Gasen ist in Abbildung 1 dargestellt.

Die Apparatur ist für Temperaturen bis 373 K und Drücke bis 30 MPa geeignet und hat ein gesamtes inneres Volumen von 7,19 cm³. Zur Bestimmung der Löslichkeit des Alkaloids dient die UV-Spektroskopie. Deshalb besteht die Apparatur im wesentlichen aus einer optischen Zelle mit verstellbaren Saphirfenstern. Die optische Weglänge läßt sich von 0 bis 22 mm einstellen.

An der Zelle sind ein Dosierventil und ein Drucksensor mittels Rohren und Verschraubungen anmontiert. Die Rohre haben 4 mm Innen- und 6 mm Außendurchmesser, als Verschraubungen dienen Elemente des Hydrauliksystems Voss S6. Die gesamte Apparatur ist aus Edelstahl (Werkstoffnummer 1.4571) [33] hergestellt.

Als Dosierventil zum Befüllen der Apparatur ist ein Ventil der Firma Hoke verwendet. Das Ventil ist bis zu 35 MPa und 505 K einsetzbar, da es über eine Teflonpackung verfügt.

Der Druck wird mit einem kapazitiven temperaturkompensierten Drucksensor der Firma Scholl Physikalisch-Technische Entwicklungen, Siegen, gemessen. Der Drucksensor ist aus Edelstahl (Werkstoffnummer 1.4571) angefertigt und verfügt über eine Genauigkeit von ± 1 %. Er ist für Drücke zwischen 0 und 40 MPa und Temperaturen bis zu 473 K geeignet. Der Druck wird an einem Digitalanzeigergerät mit einer Auflösung von 0,01 MPa abgelesen. Die Temperaturkompensation des Drucksensors wurde in einem Luftthermostat für den gesamten Druck- und Temperaturbereich überprüft. Die von dem temperierten Drucksensor gemessenen Drücke wurden mit zwei Druckaufnehmern (einen Präzisionsmanometer der Klasse 0,1 für Drücke bis 300 MPa und einen relativen Drucksensor der Klasse 0,3 der Firma Trafag für Drücke bis 40 MPa) verglichen. Aus dem Ablesefehler des Präzisionsmanometers, dem angegebenen Fehler von dem Hersteller für den Drucksensor der Firma Trafag und dem Fehler des in der Meßapparatur verwendeten Drucksensors ergibt sich nach Addition ein Fehler von maximal 0,56 MPa bei einem Druck von 40 MPa.

1. Optische Zelle
2. Drucksensor

3. Ventil
4. Halbrundschauch

5. Thermoelement

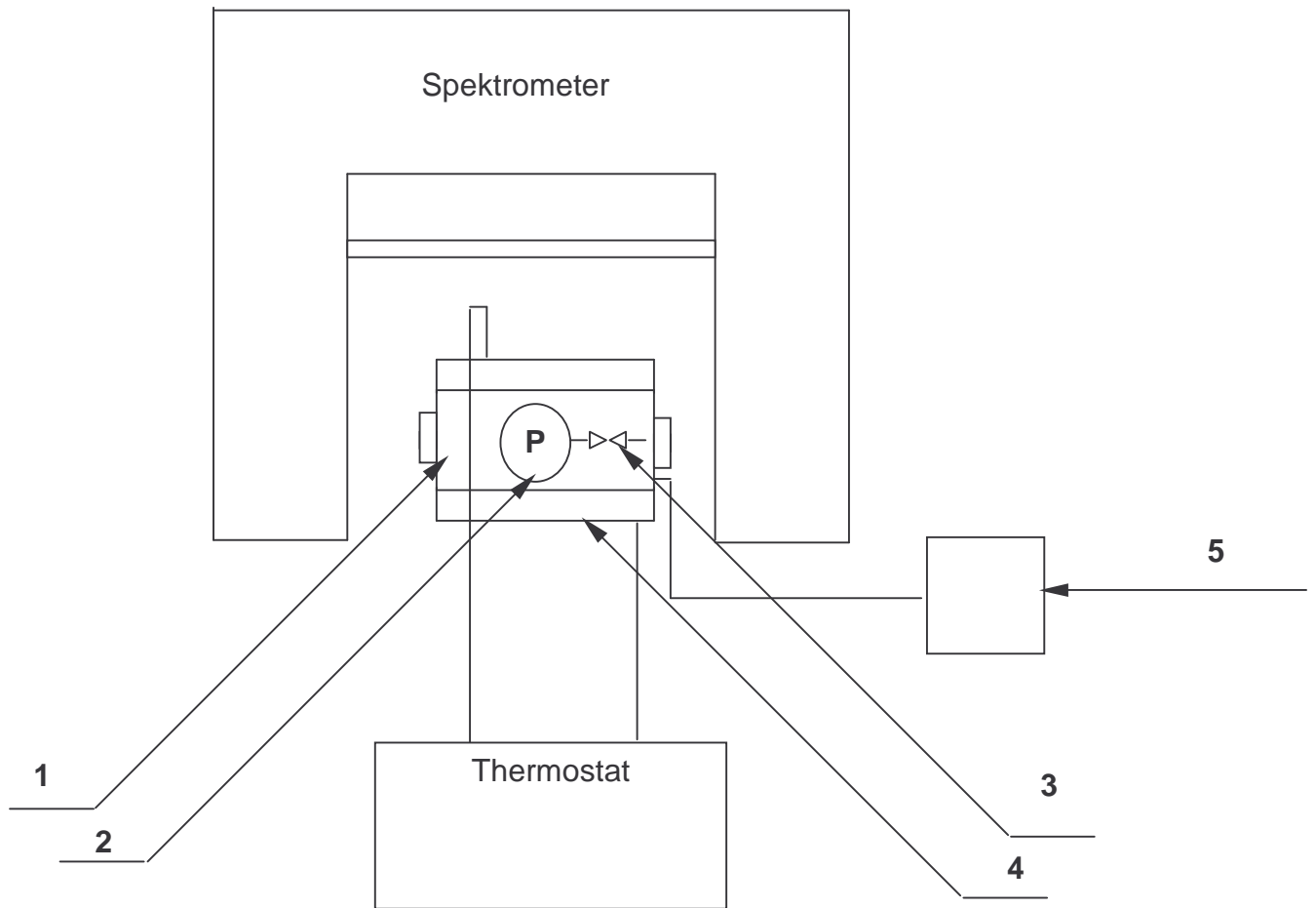


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Meßapparatur

Im günstigsten Fall, d.h. bei Berücksichtigung der Fehler von Präzisionsmanometer und Referenzdrucksensor, beträgt der Maximalfehler 0,16 MPa. Die Temperatur wurde mit einem NiCr-Ni-Mantelthermoelement gemessen und von einem Digitalanzeigergerät mit einer Genauigkeit von $\pm 0,1$ K abgelesen. Das Thermoelement wurde mit einem geeichten Quecksilberthermometer mit einer Genauigkeit von $\pm 0,1$ K verglichen. Der maximale Fehler ergibt sich als Summe der Fehler des Thermoelements und der Genauigkeit des Ablesegeräts und beträgt $\pm 0,2$ K.

2.1.1. Optische Zelle

Die optische Zelle ist in Abbildung 2 dargestellt. Sie hat folgenden Maße: 60 mm Länge, 40 mm Außen- und 16 mm Innendurchmesser. Die Zelle hat ein Sackloch und zwei Bohrungen: ein axiales Sackloch für das Thermoelement mit 2 mm Durchmesser und 20 mm Tiefe, eine axiale Hauptbohrung mit 16 mm Durchmesser und eine radiale Bohrung mit 2 mm Durchmesser und 7 mm Tiefe, die zur Verbindung des Inneren der Zelle mit dem inneren Volumen von den weiteren Teilen der Apparatur dient. Die radiale Bohrung befindet sich in der Mitte der Zellenlänge.

Als optische Fenster dienen Saphirzylinder mit 16 mm Durchmesser und 10 mm Höhe. Sie sind in der axialen Hauptbohrung der Zelle geführt. Die Fenster sind verstellbar und ermöglichen eine optische Weglänge bis 22 mm. Sie sind mit O-Ringen abgedichtet.

Die optische Weglänge wird über zylindrische Zwischenstücke mit 3 bis 22 mm Höhe, 16 mm Außendurchmesser und 10 mm Innendurchmesser eingestellt. Jeder dieser Abstandhalter verfügt über eine radiale Bohrung mit 2 mm Durchmesser und ist ebenso wie die Zelle aus Edelstahl hergestellt.

Die tatsächliche optische Weglänge ergibt sich als Differenz zwischen der gesamten Höhe der beiden Fenster und dem äußeren Abstand der Fenster, der mit einer Mikrometerschraube gemessen werden kann.

Über Hohlschrauben wurde der Druck auf die Fenster von außen abgefangen. Diese Schrauben haben eine innere Bohrung mit einem Durchmesser von 8 mm über die gesamte Höhe. Sie sind aus dem gleichen Material wie die Zelle angefertigt

1. Drucksensor
2. Optische Zelle
3. Saphirfenster
4. Hohlschraube
5. Metallring
6. Ruhrmagnet
7. O-Ring
8. Ventil
9. Thermoelement

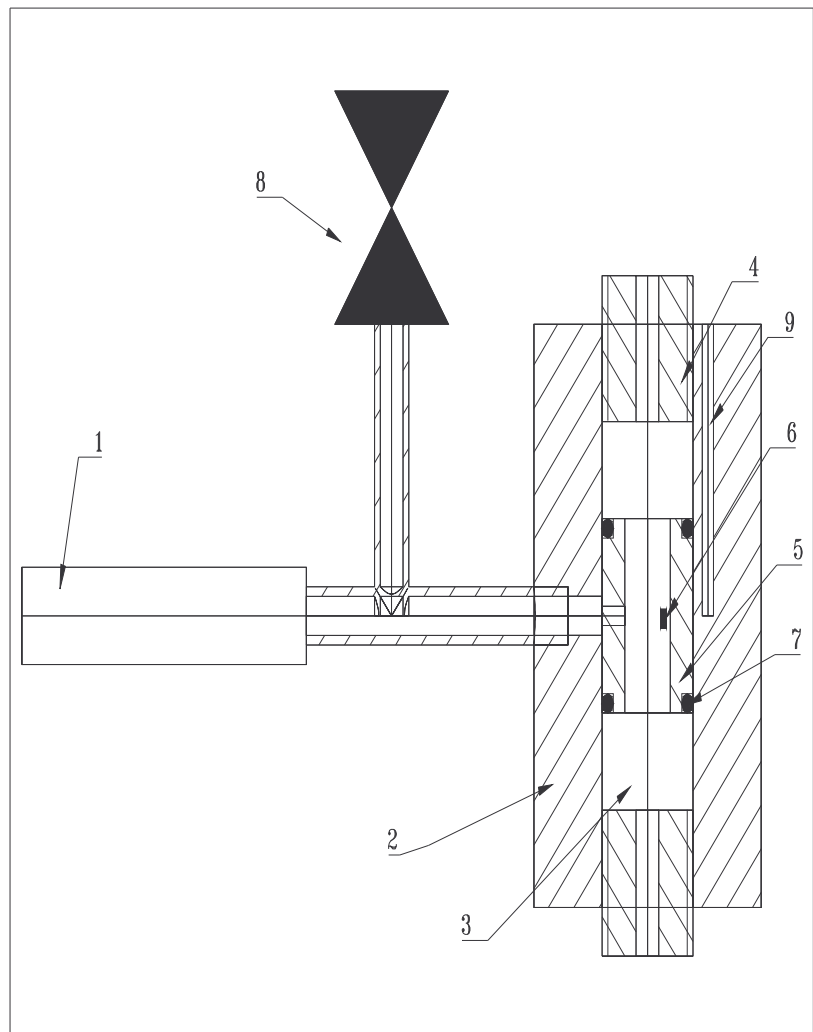


Abbildung 2: Optische Hochdruckzelle

2.1.2. Spektrometer

Die Konzentration des Alkaloids in den komprimierten Gasen wird mit einem Spektrophotometer Shimadzu UV-365 [55] gemessen. Dieses Gerät ist ein Zweistrahl-Spektrometer, das für Messungen vom Ultraviolett- bis zum nahen Infrarotbereich des Lichtes geeignet ist. Das Licht der H₂-UV-Lampe wird durch einen automatisch gesteuerten Schlitz in den Monochromator geführt und danach von einem Strahlteiler in eine Proben- und Referenzstrahl aufgespalten. Die optische Zelle wird mit Kunststoffverschraubungen in den Weg des Probestrahls eingebaut. Das auf zwei Strahlen aufgeteilte Licht wird hinter der Zelle wieder vereinigt. Die Detektorsignale werden elektronisch aufbereitet. Das Spektrum wird mit einem Schreiber aufgezeichnet. Das Spektrometer verfügt über einen maximalen Meßbereich von vier Absorptionseinheiten. Die spektrale Bandbreite bei den Messungen beträgt etwa 5,8 nm.

Mit 110 mm Breite, 200 mm Höhe und 200 mm Länge ist der Proberaum des Spektrometers groß genug, damit die ganze Apparatur inklusive Rührmotor und Kopplungsmagnet aufzunehmen.

2.1.3. Rührer

Das Rühren der Fluidphase erfolgt über ein System, das aus zwei Permanentmagneten besteht. Der innere Magnet ist 2 mm lang und 1 mm breit, mit Teflon ummantelt und befindet sich außerhalb des Lichtweges, zwischen den Fenstern der Zelle. Der äußere Magnet ist mit einem Getriebemotor von 80 Umdrehungen pro Minute gekoppelt und wird von ihm bewegt. Der rotierende Außenmagnet bewegt den Magneten in der Zelle infolge magnetischer Kopplung.

2.1.4 Thermostatisierung

Die Thermostatisierung erfolgt durch einen Halbrundschlauch, der um die Apparatur gewickelt ist. Als Wärmeträger dient Siliconöl, dessen Temperatur mit einem Thermostaten Julabo SC der Firma Julabo Labortechnik GMBH, Deutschland, auf $\pm 0,1$ K genau eingestellt werden kann. Die Wärmeisolation der gesamten Apparatur und der mit ihr verbundenen Thermostatanschlüsse erfolgt durch Platten aus alukaschierter Glaswolle. Die zeitlichen und die örtlichen Temperaturschwankungen, die durch die große Masse der Zelle und die damit verbundene Trägheit vorkommen können, werden auf maximal $\pm 0,2$ K abgeschätzt.

2.2 Substanzen

In dieser Arbeit wurden die Alkaloide Coffein und Reserpin und die Gase Kohlendioxid und Distickstoffoxid verwendet.

Die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Alkaloide Coffein [11, 18, 38, 39, 41, 56] und Reserpin [6, 11, 18, 38, 41, 48, 56] sind gut bekannt und die wichtigsten von ihnen sind in der folgenden Tabelle angegeben:

Tabelle 1: Physikalisch–chemische Eigenschaften des Coffeins und des Reserpins

Eigenschaft	Alkaloid	Coffein	Reserpin
	Einheit		
Molekulargewicht	g/mol	194,19	608,7
Schmelzpunkt	K	507-509	538-545
Dichte	g/cm ³	1,449	1,293
Kristalltyp		Monoklin	Monoklin
Konstanten der	C	-5411,078	-1827,96
Sublimationsgleichungen:	D	7,461	-1,407
Dampfdruck bei 373 K	MPa	$2,78 \cdot 10^{-7}$	$1,53 \cdot 10^{-6}$
bei 473 K	MPa	$4,12 \cdot 10^{-4}$	$2,10 \cdot 10^{-5}$

Das hier verwendete Coffein hatte eine Reinheit von 99% und wurde von der Firma Fluka bereitgestellt. Das Reserpin hatte eine Reinheit von 99% und stammte von der Firma Janssen.

Die Strukturformeln der Alkaloide sind in Abbildung 3 dargestellt.

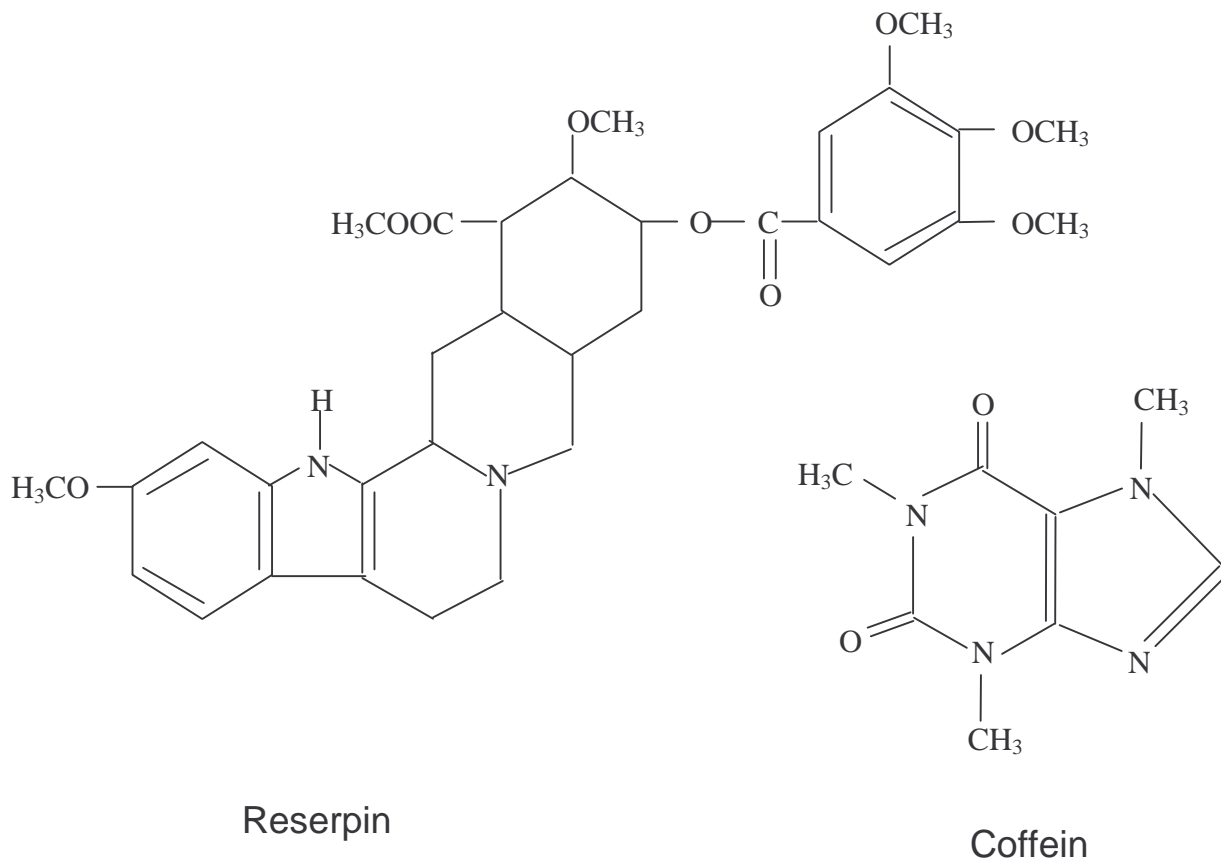


Abbildung 3: Strukturformeln von Reserpin und Coffein

Die beiden Gase Kohlendioxid und Distickstoffoxid sind als Lösungsmittel interessant, weil sie das gleiche Molekulargewicht haben und ihre kritischen Daten ähnlich sind; aber im Gegensatz zu dem Distickstoffoxid ist das Kohlendioxid nicht polar. Das Kohlendioxid besitzt nur ein Quadrupolmoment.

Sie haben auch technische Bedeutung bei Trennverfahren in der Industrie [23, 25, 29, 51]. Die hier verwendeten Gase haben eine Reinheit von 99,99% und sind von der Firma Messer hergestellt. Die wichtigsten Eigenschaften von Kohlendioxid [13, 17, 19, 28, 53] und Distickstoffoxid [12,13, 53] sind in folgender Übersicht angegeben:

Tabelle 2: Physikalisch-chemische Eigenschaften des Kohlendioxids und des Distickstoffoxids

Eigenschaft	Einheit	Kohlendioxid	Distickstoffoxid
Kritische Temperatur	K	304,19	309,57
Kritischer Druck	MPa	7,38	7,24
Kritische Dichte	mol/l	10,60	10,27
Molekulargewicht	g/mol	44	44
Dipolmoment	C*m*10 ⁻³¹	0,0	5,5
Quadrupolmoment	C*m*10 ⁻³¹	1,3	1
Mittlere optische Polarisierbarkeit	m ³ *10 ⁻³²	2,65	3,00
Moleküldurchmesser	m*10 ⁻¹⁰	3,94	3,82
Van-der-Waals Volumen l/mol		0,0197	0,0189
"acentric" Faktor		0,228	0,142
Hildebrandscher Löslichkeitsparameter	(J/m ³) ^{1/2} *10 ⁴	1,45	2,08

2.3 Meßmethode

Die Lösungsmittleigenschaften der Gase Kohlendioxid und Distickstoffoxid wurden durch eine statische Methode untersucht.

Jeweils zu Beginn einer Löslichkeitsmessung wurde in der optischen Zelle der Apparatur ein Zwischenring für die erwünschte optische Weglänge eingebaut und die Apparatur mit etwa 0,03 g Alkaloid gefüllt. Danach wurden der Magnetrührer, die Dichtungen, die Fenster und die Hohlschrauben montiert. Die Apparatur wurde auf 373 K erwärmt und evakuiert, um vorhandene Feuchtigkeit zu entfernen. Die evakuierte, abgekühlte Apparatur wurde mit dem gewählten Solventgas gefüllt und die gewünschte Solventdichte über das Dosierventil eingestellt. Das Thermoelement wurde in dem Körper der optischen Zelle hineingeschoben, die Heizung und die Isolierung der Zelle montiert und die Zelle in das Spektrometer eingebaut. Nun wurde die Apparatur auf Meßtemperatur thermostatisiert.

Die Einstellung des Lösungsgleichgewichtes wurde spektroskopisch verfolgt. Bei gegebener Solventdichte und Temperatur wurde der Alkaloidgehalt im Gas gemessen. War das Gleichgewicht erreicht, erreichte das Konzentrationssignal als Funktion der Zeit ein Plateau, welches der Sättigung des Solvent entsprach.

Für jede Gasdichte wurde die Meßreihe bei niedriger Temperatur und mit größter optischen Weglänge begonnen. Die spektroskopischen Messungen wurden so lange mit dieser optischen Weglänge durchgeführt, bis der maximale Meßbereich des Spektrometers von vier Absorptionseinheiten erreicht war und es erforderlich wurde, die optische Weglänge durch den Einbau von kürzeren Zwischenringen zu verkleinern.

Die Sättigungskonzentrationen der Alkaloide in den ausgewählten Solventgasen wurden im Ultraviolettbereich zwischen 330 nm und 230 nm nach dem Lambert-Beerschen Gesetz gemessen.

$$A = \epsilon \cdot d \cdot C$$

Dabei ist mit A die Extinktion, die als Logarithmus des Quotienten aus der Intensität des in die Probe eingestrahlt Lichtes durch die Intensität des ausgetretenen Lichtes definiert wird; ϵ ist der molare Extinktionskoeffizient, d die optische Weglänge und C die gesuchte molare Konzentration.

Um eine Löslichkeitsmessung spektroskopisch durchführen zu können, dürfen die Form des Spektrums und die Extinktion nicht vom Lösungsmittel beeinflusst werden. Laut Literatur [8, 39, 48] sind diese Bedingungen für die in dieser Arbeit studierten Systeme erfüllt.

Das UV-Spektrum von Coffein besitzt im untersuchten Meßbereich eine auswertbare Absorptionsbande bei der Wellenlänge von 273 nm. Das UV-Spektrum vom Reserpin besitzt eine auswertbare Absorptionsbande bei der Wellenlänge von 267 nm. Der graphische Verlauf der UV-Spektren der beiden Alkaloide Coffein [8, 39] und Reserpin [15, 36, 37] ist in der Literatur angegeben. Die in dieser Arbeit verwendeten molaren Extinktionskoeffizienten sind in der Literatur für Coffein [8, 39] und für Reserpin [15, 48] zu finden. Der molare Extinktionskoeffizient des Coffeins [39] bei der Wellenlänge von 273 nm beträgt 9756 ± 76 l/(mol·cm). Der molare Extinktionskoeffizient des Reserpins [48] bei der Wellenlänge von 267 nm beträgt 16987 ± 45 l/(mol·cm). Der Wert des Extinktionskoeffizienten eines Stoffes bei bestimmter Wellenlänge läßt sich durch spektroskopische Untersuchungen von Reihen von Lösungen mit bekannten Konzentrationen an gelöstem Stoff überprüfen. Die Extinktionskoeffizienten wurden in dieser Arbeit nicht neu bestimmt.

Zur Auswertung der Löslichkeitsmessungen ist eine genaue Kenntnis der Sublimationsdampfdichten von dem reinen Alkaloid bei verschiedenen Temperaturen erforderlich. Sie konnten mit der hier verwendeten Apparatur nicht gemessen werden, da die entsprechenden Meßwerte selbst bei größtem Fensterabstand außerhalb des Meßbereiches des Spektrometers lagen. Deshalb mußten sie für den Temperaturbereich von 313 K bis 373 K nach aus der Literatur entnommenen Formeln für Coffein [30, 35, 39] und für Reserpin [48] berechnet werden.

Die Solventdichte wurde durch Division der eingewogenen Menge des Solvent durch das jeweils eingestellten Apparaturvolumen bestimmt. Dabei war das Volumen der Apparatur wurde mit Wasser bei konstanter Temperatur und verschiedenen Drücken und mit Hilfe der aus den PVT-Datentabellen [22] entnommenen Wasserdichten ermittelt worden. Bei einem Vergleich zwischen den im System Kohlendioxid-Coffein bei einer Solventdichte von 5,0 mol/l und Temperaturen von 323 K bis 363 K gemessenen Drücken und den unter denselben Bedingungen aus den PVT-Daten für Kohlendioxid entnommenen Drücken wurde ein Unterschied bis zu 2,4% festgestellt. Dieser Unterschied zwischen den gemessenen Drücken und den aus den PVT-Daten entnommenen Drücken stammt aus dem Fehler bei der Bestimmung der Solventdichte und aus dem Fehler bei der Druckmessung und liegt in dem in dieser Arbeit bestimmten Fehlerbereich.

2.4 Fehleranalyse

2.4.1. Fehlerberechnung

Mit dem in dieser Arbeit verwendeten Spektrometer kann die Extinktion nach Herstellerangaben auf 0,001 Extinktionseinheiten genau bestimmt werden.

Der Fehler der Bestimmung der optischen Weglänge ergibt sich aus dem Fehler der Länge der Saphirfenster, aus der Ablesbarkeit der Mikrometerschraube und aus der Möglichkeit den Tastfühler der Mikrometerschraube gegen die optische Achse der Zelle zu verkippen.

Nach den Angaben des Herstellers beträgt der Fehler in der Länge des einzelnen Saphirfensters $\pm 0,001$ mm, und damit ergibt sich für beide Fenster ein möglicher Fehler von $\pm 0,002$ mm. Der Einfluß dieses Fehlers auf die Ermittlung der optischen Weglänge ist im Vergleich zu dem Einfluß der anderen zwei Fehler vernachlässigbar klein. Die Ablesbarkeit der Mikrometerschraube beträgt 0,01 mm. Der Durchmesser der Bohrungen in den Hohlschrauben begrenzt die mögliche Verkippung der Achse der Tastfühler der Mikrometerschraube gegen die optische Achse der Zelle auf 0,01 mm. Aus den drei oben diskutierten Fehlern ergibt sich ein maximaler Fehler der optischen Weglänge von 0,022 mm.

Die fehlerbehafteten Meßgrößen, die in die Volumenbestimmung der Apparatur eingehen, sind die Wassereinwaage und die Wasserdichte. Das Volumen der Apparatur wurde mit Hilfe eingewogener Mengen an Wasser, dessen PVT-Daten sehr genau bekannt sind [22], bestimmt. Das Volumen wurde in Druckbereich von 5 MPa bis 35 MPa mit 5 MPa-Schritten und bei einer Temperatur von 293 K bestimmt. Bei jedem angegebenen Druck wurden drei Messungen gemacht. Die Wassermengen konnte man auf 0,01g genau einwiegen. Der gesamte relative Fehler der Wasserdichte setzt sich aus dem Temperaturfehler ($\pm 0,2$ K) und aus dem Fehler des hier verwendeten Präzisionsmanometers Klasse 0,1 (bei 35 MPa gleich $\pm 0,035$ MPa) zusammen. Der relative Fehler der Wasserdichte beträgt $\pm 0,3\%$ bei einer durchschnittlichen Druckabhängigkeit der Dichte von $2,6 \cdot 10^{-5}$ g/cm⁻³ pro MPa und einer durchschnittlichen Temperaturabhängigkeit von $2,9 \cdot 10^{-3}$ g/cm⁻³ pro Kelvin.

Bei einer Wassereinwaage von ca. 7,24 g ergibt sich ein Fehler von $\pm 0,1\%$. Somit wird für das Volumen der Apparatur ein relativer Fehler von $\pm 0,4\%$ angenommen.

Die Waage, mit welcher die eingefüllten Solventmassen bestimmt wurden, verfügt über eine Genauigkeit von 0,01g. Der Fehler bei der Bestimmung der Solventmasse, die für eine Solventdichte von 2,5 mol/l benötigt wird, beträgt damit $\pm 1,28\%$ und der Fehler bei der Bestimmung der Solventmasse, die für eine Solventdichte bei 12,5 mol/l benötigt wird, beträgt dann $\pm 0,25\%$.

Die Fehler der abgeleiteten Größen wurden mit Hilfe der Fehler der direkt gemessenen Größen und des Gaußschen-Fehlerfortpflanzungsgesetzes [10] bestimmt.

Der Fehler bei der Bestimmung von der Solventdichte ergibt sich aus dem Fehler bei der Bestimmung des Apparatevolumens und dem Fehler bei der Bestimmung der Solventmasse. Nach dem Gaußschen-Fehlerfortpflanzungsgesetz gilt folgende Gleichung zur Berechnung des Fehlers bei der Bestimmung der Solventdichte:

$$\Delta\rho = \left[\left(\frac{\Delta m}{V_{\text{Apparat.}}} \right)^2 + \left(\Delta V_{\text{Apparat.}} * \frac{m}{V_{\text{Apparat.}}^2} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$$

Der nach der obigen Gleichung berechnete relative Fehler beträgt bei den kleinsten Dichten von 2,5 mol/l $\pm 1,68\%$ und bei der größten Dichte von 12,5 mol/l $\pm 0,65\%$. Bei den kleinsten Dichten hat der Einwaagefehler der Solventmasse überwiegenden Einfluß auf den Fehler bei der Bestimmung der Solventdichte. Bei großen Solventdichten hat der Fehler bei der Bestimmung des Apparatevolumens überwiegenden Einfluß auf diesen Fehler.

Der Konzentrationsfehler setzt sich zusammen aus dem Fehler der Extinktionsmessung, dem Fehler der Messung der optischen Weglänge und aus den in der Literatur angegebenen Fehlern für die molaren Extinktionskoeffizienten der beiden Alkaloide. Nach dem Gaußschen-Fehlerfortpflanzungsgesetz gilt folgende Gleichung zur Berechnung des Fehlers bei der Bestimmung der Konzentration:

$$\Delta c = \left[\left(\frac{\Delta A}{(\epsilon * d)} \right)^2 + \left(\frac{A * \Delta \epsilon}{(\epsilon^2 * d)} \right)^2 + \left(\frac{A * \Delta d}{(\epsilon * d^2)} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$$

Der größte relative Fehler ergibt sich bei den kleinsten gemessenen Konzentrationen. Bei größter optischen Weglänge hat der Fehler im Extinktionskoeffizienten den größten Einfluß auf den Konzentrationsfehler. Bei sehr kleinen optischen Weglängen (unter 1 mm) hat der Fehler der Messung der optischen Weglänge den größten Einfluß auf den Konzentrationsfehler. Die Messung der Konzentration ist also mit folgenden relativen Fehlern behaftet: für das Coffein zwischen $\pm 1,13\%$ und $\pm 3,18\%$ und für das Reserpin zwischen $\pm 0,39\%$ und $\pm 2,66\%$.

Der Fehler der berechneten Sublimationsdampfdichte ergibt sich aus dem Fehler der Temperaturmessung und den Fehlern der Konstanten C und D:

$$\Delta c_0 = \left[\left(\ln 10 * 10^{\left(\frac{C}{T} + D\right)} * \left(-\frac{C}{T^2} \right) * \Delta T \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$$

Der größte relative Fehler der Sublimationsdampfdichte ergibt sich bei den niedrigsten Temperaturen. Die Fehler der Konstanten C und D sind in der Literatur [39, 48] angegeben. Der relative Fehler der Sublimationsdampfdichten beträgt damit im Temperaturbereich von 313 K bis 373 K Werte zwischen $\pm 7,53\%$ und $\pm 7,23\%$ für Coffein und zwischen $\pm 10,23\%$ und $\pm 9,93\%$ für Reserpin.

Der relative Fehler des Enhancementfaktors setzt sich aus dem Fehler der Konzentration und dem Fehler der Sublimationsdampfdichte zusammen:

$$\Delta E = \left[\left(\frac{\Delta c}{c_0} \right)^2 + \left(\frac{c * \Delta c_0}{c_0^2} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$$

Der relative Fehler des Enhancementfaktors ist am größten bei den kleinsten gemessenen Konzentrationen und ergibt sich dabei fast ausschließlich aus dessen Fehlern. Der relative Fehler des Enhancementfaktors variiert also zwischen $\pm 8,66\%$ und $\pm 10,41\%$ für Coffein und zwischen $\pm 10,62\%$ und $\pm 12,59\%$ für Reserpin.

2.4.2. Überprüfung der Meßmethode

Die Überprüfung der Meßmethode wurde mit dem gut bekannten System Coffein-Kohlendioxid durchgeführt. Das Löslichkeitsverhalten dieses Systems wurde von E. Stahl und Schilz [23], Gähns [29], Lentz et al. [35], Franck und Ebeling [30], Ebeling [39], H. Stahl [48], Brunner et al. [50], und Mazzafera et al. [54] untersucht. In Abbildung 4 sind die von verschiedenen Autoren gemessenen Isothermen des Logarithmus des Enhancementfaktors als Funktion der Solventdichte im System Coffein-Kohlendioxid bei 333 K dargestellt. Die Isotherme aus dieser Arbeit hat die aus der Literatur bekannte Form und, wie bereits in Abbildung 4 zu sehen ist, weist sie bei kleineren Dichten eine gute Übereinstimmung mit der von Ebeling und der von Gähns auf. Bei mittleren Dichten zeigt sie eine gute Übereinstimmung mit der 333 K-Isotherme von Brunner et al., mit der 333 K-Isotherme von Ebeling, mit der 330 K-Isotherme von Lentz et al. und mit der 340 K-Isotherme von H. Stahl.

Die Isotherme von Schilz et al. weist bei niedrigen und mittleren Dichten eine nicht so gute Übereinstimmung mit denen von Brunner et al., Lentz et al., Ebeling, H. Stahl, Gähns und in dieser Arbeit gewonnenen Isothermen auf. Sie stimmt aber bei hohen Dichten gut mit den Isothermen von Brunner et al. und von Gähns überein.

Brunner et al. benutzten überkritische Chromatographie zur Bestimmung der Sättigungskonzentrationen des Coffeins. Lentz et al. und Gähns benutzten die dynamische Methode, bei welcher die Menge des über ein Drosselventil ausgetragenen Coffeins gemessen wird. Schilz et al., Ebeling und H. Stahl benutzten die UV-spektroskopische Methode zur Bestimmung der Sättigungskonzentrationen des Coffeins. Da in dieser Arbeit auch die UV-spektroskopische Methode zur Bestimmung der Sättigungskonzentrationen von der Alkaloide benutzt wurde und die Ergebnisse eine gute Übereinstimmung für das System Coffein-Kohlendioxid mit oben genannten Autoren aufweist, ist sie als gleichwertig mit den anderen Methoden anzusehen und damit für weitere Untersuchungen des Löslichkeitsverhaltens von Alkaloiden in komprimierten Gasen geeignet.

Die gemessenen Konzentrationen von Coffein sind sehr gering (zwischen 10^{-7} mol/l und 10^{-3} mol/l). Die von den verschiedenen Autoren verwendeten Apparaturen und Meßgeräte unterscheiden sich voneinander. Darin kann die Ursache für die Abweichungen zwischen den Löslichkeitsdaten der obengenannten Autoren liegen.

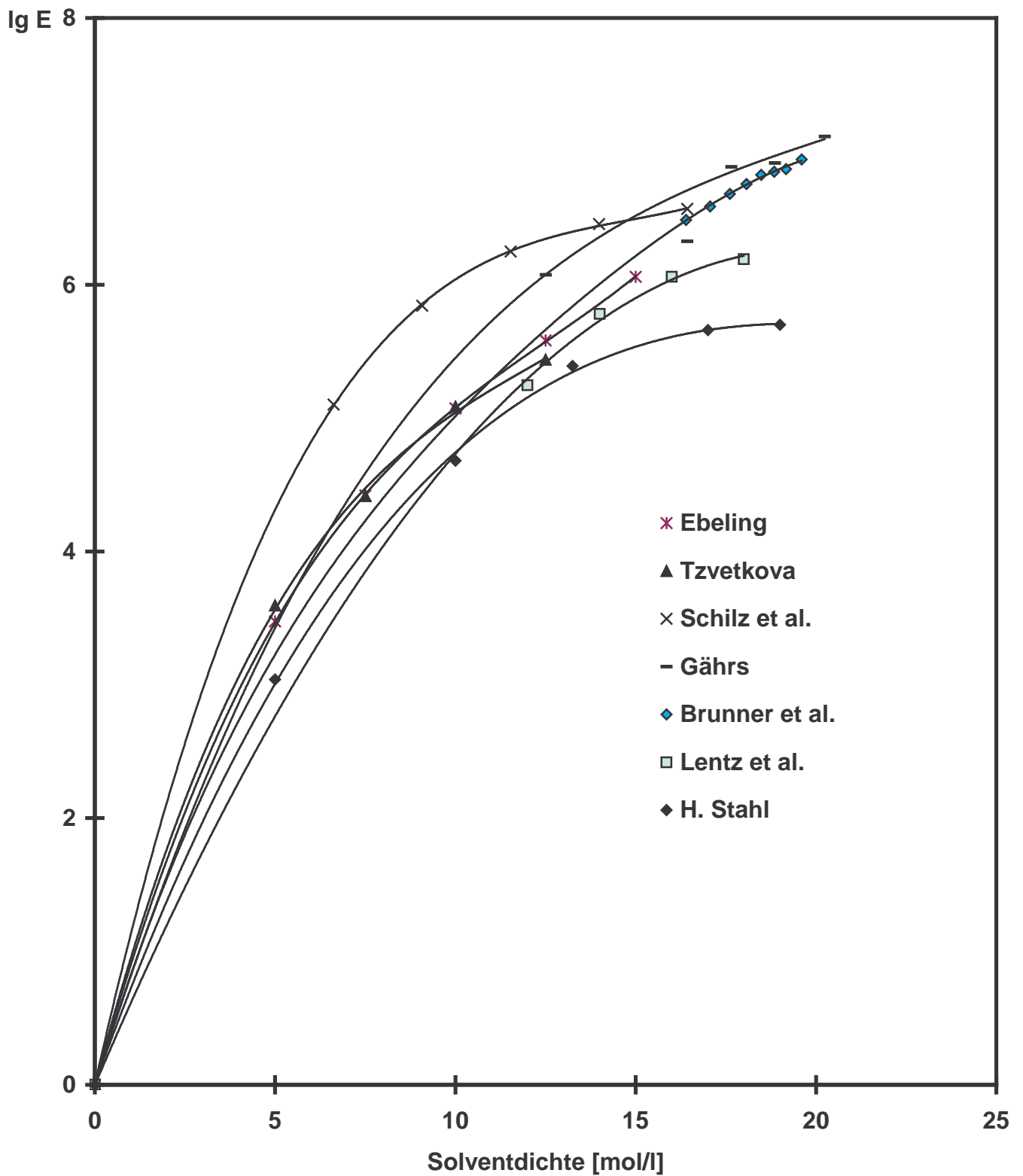


Abbildung 4 : Dichteabhängigkeit des Logarithmus des Enhancementfaktors im System Coffein - Kohlendioxid bei 333 K im Vergleich mit verschiedenen Autoren

2.4.3. Reproduzierbarkeit der Ergebnisse

Jede Löslichkeitsmessung wurde bei entsprechender Solventdichte und im gesamten Temperaturbereich mindestens dreimal durchgeführt, um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse feststellen zu können. Aus den Werten der einzelnen Ergebnisse bei entsprechender Solventdichte und Temperatur wurde ein mittlerer Wert ermittelt und die Abweichung der Werte der einzelnen Ergebnisse von ihm berechnet. Die größten absoluten Abweichungen der einzelnen Ergebnisse vom mittleren Wert treten bei den kleinsten Sättigungskonzentrationen auf, die bei einer Solventdichte von 2,5 mol/l und einer Temperatur von 313 K bestimmt worden sind. Die absoluten Werte der einzelnen Ergebnisse, im Form von molaren Konzentrationen, weichen von dem ermittelten mittleren Wert mit maximal $\pm 61,77\%$ für Coffein und mit maximal $\pm 24,10\%$ für Reserpin ab. Die absolute Abweichung der einzelnen Ergebnisse von dem ermittelten mittleren Wert nimmt mit Zunahme der Solventdichte ab. In Abbildung 5 werden die Fehlerbalken der Messungen umgerechnet in Form von Logarithmus des Enhancementfaktors als Funktion der inversen Temperatur bei der Solventdichte von 5,0 mol/l für das System Coffein-Kohlendioxid gezeigt.

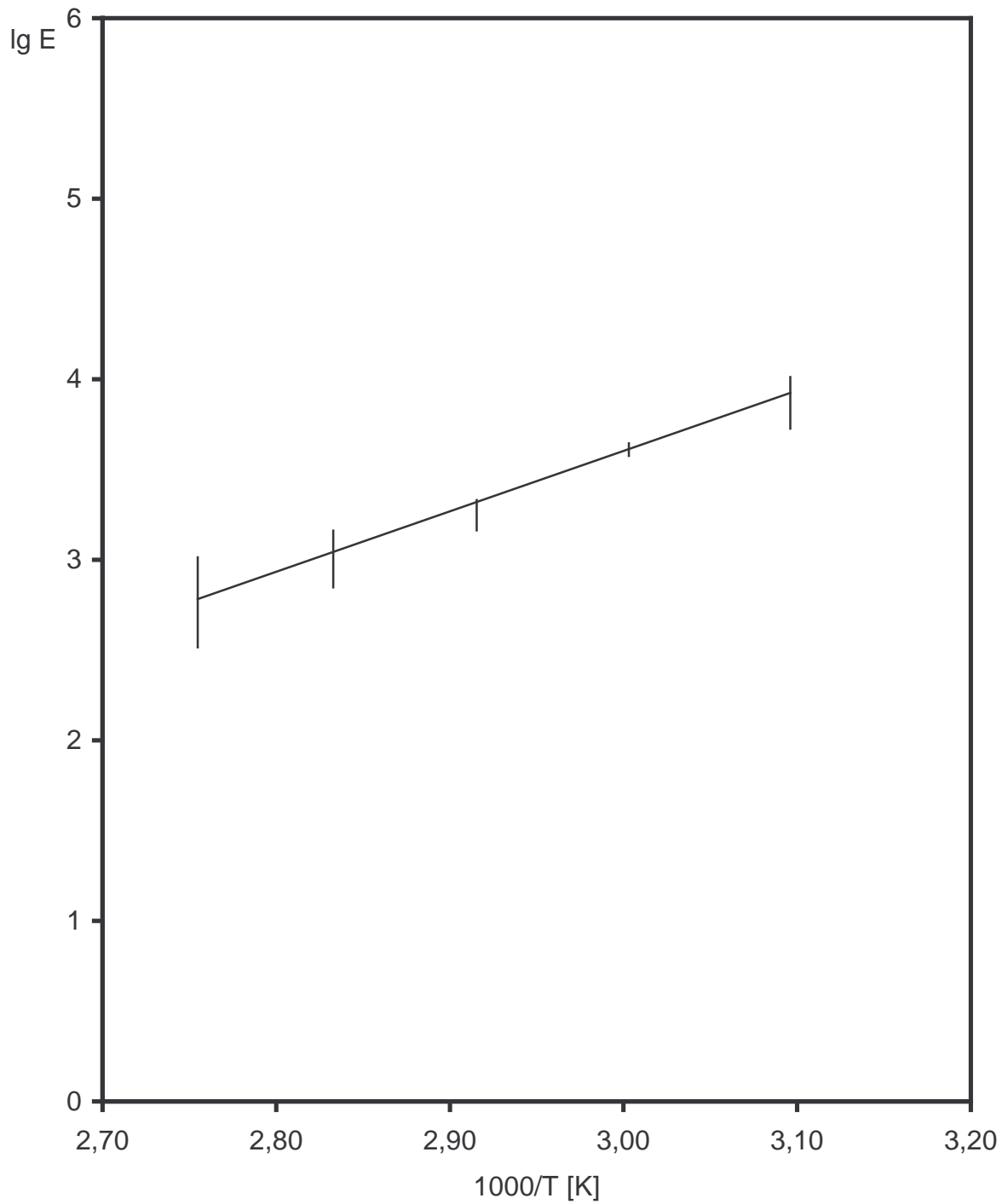


Abbildung 5: Logarithmus des Enhancementfaktors als Funktion der inversen Temperatur bei 5,0 mol/l-Solventdichte für das System Coffein-Kohlendioxid, Fehlerbalken der Messungen

3. Thermodynamische Grundlagen - Beschreibung der Löslichkeit

Ein Feststoff löst sich in einem komprimierten Gas bei entsprechender Temperatur und entsprechendem Druck so weit auf, bis seine Sättigungskonzentration in der Gasphase und damit den Gleichgewichtszustand des Systems erreicht ist. Beim Gleichgewichtszustand sind die Fugazitäten der festen Phase (f_i^s) und der Gasphase (f_i^g) für jede i -Komponente gleich groß. Die Bedingungen des Auftretens eines Gleichgewichtszustandes zwischen der festen Phase und der Gasphase sind:

$$T = \text{const} \quad (1)$$

$$P = \text{const} \quad (2)$$

$$f_i^s = f_i^g \quad (3)$$

Wenn die feste Phase nur aus reinem Feststoff, hier Alkaloid, besteht, dann wird das Gleichgewicht zwischen dem gelösten Alkaloid in der Gasphase und dem reinen Alkaloid in der festen Phase bei entsprechender Temperatur und entsprechendem Druck nach Gleichung (3) durch folgende Gleichungen beschrieben:

$$f^s = \phi^g * y^g * P \quad (4)$$

$$f^s = P^s * \phi^s * e^{\frac{V^s * (P - P^s)}{R * T}} \quad (5)$$

$$\phi^g * y^g * P = \phi^s * P^s * e^{\frac{V^s * (P - P^s)}{R * T}} \quad (6)$$

In diesen Gleichungen ist T die Meßtemperatur, P der Meßdruck, R die universale Gaskonstante und V^s das als inkompressibel genommene Molvolumen des festen Alkaloids. Hier ist ϕ^g der Fugazitätskoeffizient und y^g der Molenbruch des in der Gasphase gelösten Alkaloids. Mit P^s ist der Dampfdruck des reinen Alkaloids bei der Meßtemperatur. Mit ϕ^s der Fugazitätskoeffizient des reinen Alkaloids bei seinem Dampfdruck bezeichnet, der eine eventuelle Assoziatbildung berücksichtigt.

Ein Maß für die Partialdruckerhöhung des in der Gasphase gelösten Alkaloids im Vergleich zu dem Dampfdruck des reinen Alkaloids ist die Größe E, die als Enhancementfaktor bezeichnet wird:

$$E = \frac{y^g * P}{P^s} = \frac{C}{C_0} \quad (7)$$

In dieser Gleichung wird mit C die Konzentration an Alkaloid in dem komprimierten Gas beim Gleichgewicht und mit C_0 die Sublimationsdampfdichte des festen Alkaloids und bei der gleichen Temperatur bezeichnet.

In der Literatur sind bereits einige Gleichungen zur Berechnung der Sublimationsdampfdichte reiner festen Stoffe zu finden. Die Sublimationsdampfdichte des reinen Coffeins kann man mit Hilfe der von Franck und Ebeling [30] angegebenen Gleichung für verschiedene Temperaturen berechnen:

$$\lg C_0^{Coff.} = -\frac{5411,078}{T} + 7,46 = \lg \left[\frac{P^s}{R * T} \right] \quad (8)$$

Die Gleichung zur Berechnung der Sublimationsdampfdichte vom reinen Reserpin ist von H. Stahl [48] gegeben:

$$\lg C_0^{Re.serp.} = -\frac{1827,96}{T} - 1,407 = \lg \left[\frac{P^s}{R * T} \right] \quad (9)$$

In Tabelle 3 sind die berechneten Dampfdrücke und Sublimationsdampfdichten für die reinen Alkaloide in dem Temperaturbereich von 273 K bis 373 K aufgeführt.

Tabelle 3: Berechnete Dampfdrücke und Sublimationsdampfdichten der Alkaloide Coffein und Reserpin bei Temperaturen zwischen 273 K und 373 K.

T K	Coffein		Reserpin	
	P ^s MPa	C ₀ mol/l	P ^s MPa	C ₀ mol/l
273	9,91*10 ⁻¹³	4,37*10 ⁻¹³	1,79*10 ⁻⁸	7,89*10 ⁻⁹
283	5,15*10 ⁻¹²	2,19*10 ⁻¹²	3,20*10 ⁻⁸	1,36*10 ⁻⁸
293	2,40*10 ⁻¹¹	9,84*10 ⁻¹²	5,51*10 ⁻⁸	2,26*10 ⁻⁸
303	1,01*10 ⁻¹⁰	4,01*10 ⁻¹¹	9,15*10 ⁻⁸	3,63*10 ⁻⁸
313	3,88*10 ⁻¹⁰	1,49*10 ⁻¹⁰	1,47*10 ⁻⁷	5,66*10 ⁻⁸
333	4,51*10 ⁻⁹	1,63*10 ⁻⁹	3,51*10 ⁻⁷	1,27*10 ⁻⁷
343	1,38*10 ⁻⁸	4,84*10 ⁻⁹	5,23*10 ⁻⁷	1,84*10 ⁻⁷
353	3,98*10 ⁻⁸	1,36*10 ⁻⁸	7,62*10 ⁻⁷	2,60*10 ⁻⁷
363	1,08*10 ⁻⁷	3,58*10 ⁻⁸	1,09*10 ⁻⁶	3,61*10 ⁻⁷
373	2,79*10 ⁻⁷	9,00*10 ⁻⁸	1,53*10 ⁻⁶	4,92*10 ⁻⁷

Aus der Gleichung (7) und nach Umformung der Gleichung (6) ergibt sich für den Enhancementfaktor eines festen Stoffes die Gleichung:

$$E = \left[\frac{y^g * P}{P^s} \right] = \left[\frac{C}{C_0} \right] = \left[\frac{\phi^s}{\phi^g} \right] * e^{\left[\frac{V^s * (P - P^s)}{R * T} \right]} \quad (10)$$

In dieser Gleichung ist in dem Fugazitätskoeffizienten Φ^s die Abweichung des gesättigten Dampfes des festen Alkaloids vom Idealverhalten berücksichtigt. Da in den meisten Fällen der Dampfdruck eines festen Stoffes sehr klein ist, kann man annehmen, daß $\Phi^s=1$ ist. Mit dem Exponentialterm wird der Poyntingeffekt (der Einfluß des Druckes auf die Fugazität des festen Alkaloids) berücksichtigt, und ihn kann man nicht vernachlässigen. Der Fugazitätskoeffizient Φ^g des in der Gasphase gelösten Feststoffes kann sehr kleine Werte annehmen. Das alles führt zu den großen Werten, die die Enhancementfaktoren dieser Arbeit annehmen.

Es ist möglich, Feststoff-Gas-Gleichgewichte mit Hilfe geeigneter Zustandsgleichungen zu berechnen. Methoden zur Berechnung solcher Gleichgewichte sind mit Hilfe der statisti-

schen Thermodynamik von Rowlinson et al. [5], Vidal [31], Deiters und Swaid [32], Prausnitz et al. [34], Lentz [40], Johnston et al. [44], Gygnarowicz [45] und Brunner [51] entwickelt worden. Alle diese Methoden ruhen auf der Annahme, daß sich ein fester Stoff in einem Gas auf Grund gegenseitiger Wechselwirkungen zwischen den Molekülen gleicher Art und zwischen den Molekülen verschiedener Art auflöst. Die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen lassen sich mit sogenannten Wechselwirkungsvirialkoeffizienten und die Feststoff-Gas-Gleichgewichte mit Virialgleichungen berechnen. Rowlinson gibt eine solche isotherme Virialgleichung an, die den Enhancementfaktor mit den Virialkoeffizienten verbindet und für Systeme mit schwacher Wechselwirkung und für niedrigen bis mittleren Solventdichten gilt:

$$\ln E = \ln \left[\frac{y^s * P}{P^s} \right] = \ln \left[\frac{C}{C_0} \right] = \left[\left(\frac{V^s - (2 * B_{12})}{V} \right) + \left(\frac{(V^s * B_{11}) - C_{112}}{V^2} \right) + \left(\frac{(V^s * C_{111}) - D_{1112}}{V^3} \right) + \dots \right] \quad (11)$$

In dieser Gleichung wird mit $(V^s/V) = V^{s*}(P - P^s)/(R * T)$ die Poyntingkorrektur berücksichtigt. V ist hier das Molvolumen der Mischung, das in erster Näherung für Konzentrationen des gelösten Feststoffes unter 10^{-3} mol/l gleich dem Molvolumen des reinen Solventes anzusehen ist. In diesem Fall kann man $1/V$ durch die molare Solventdichte ρ ersetzen. Wenn das Solventgas ideal ist, dann verschwinden mit Ausnahme des ersten Terms alle anderen Terme aus der Virialgleichung. Die gemischten Virialkoeffizienten B_{12} , C_{112} , D_{1112} usw. beschreiben die Wechselwirkung eines Feststoffmoleküls mit einem, zwei, drei usw. Molekülen des Gases. Die Virialkoeffizienten B_{11} , C_{111} usw. beschreiben die Wechselwirkung zwischen zwei, drei usw. Molekülen des sublimierten Alkaloids.

Franck [9], Chrastil [16] und Balbuena et al. [47] haben Modelle zur Beschreibung der Löslichkeit fester Stoffe in komprimierten Gasen entwickelt, denen die Idee zugrunde liegt, daß die Auflösung des festen Stoffes im komprimierten Gas als eine Art chemischer Reaktion anzusehen ist, bei der das Endprodukt ein Assoziat aus einem Feststoffmolekül und mehreren Gasmoleküle ist.

4. Messergebnisse - Löslichkeitsmessungen

In der vorliegenden Arbeit wurden die Lösungsmittleigenschaften von Kohlendioxid und Distickstoffoxid am Beispiel Coffein und Reserpin untersucht. Die Meßergebnisse dieser Arbeit sind in der Tabelle 4 (Seiten 30 bis 33) angegeben.

Da die Temperaturabhängigkeit der Sublimationsdampfdichte der beiden Alkaloide aus der Literatur [39, 48] bekannt ist, sind in dieser Arbeit die Löslichkeiten in Form von dem Logarithmus des Enhancementfaktors als isotherme Funktion der Solventdichte angegeben. Solch eine Auftragung ermöglicht einen Vergleich der verschiedenen Systeme und auch einen Vergleich mit den Ergebnissen anderer Autoren.

Die in dieser Arbeit untersuchten Systeme weisen den in der Literatur [30, 39, 48] beschriebenen Verlauf auf. Der Enhancementfaktor nimmt mit steigender Solventdichte zu und bei konstanter Solventdichte mit der Temperatur ab. Der Logarithmus des Enhancementfaktors nimmt bei kleinen Solventdichten zunächst stark zu, wobei bei mittleren und hohen Solventdichten diese Zunahme nicht mehr so ausgeprägt ist und deshalb eine Abnahme der Löslichkeit bei hohen Dichten zu erwarten ist.

Die Isothermen des Logarithmus des Enhancementfaktors als Funktion der Solventdichte vom System Coffein-Kohlendioxid haben den oben beschriebenen Verlauf, ohne im untersuchten Bereich einen Extremwert zu erreichen. Die Sättigungskonzentrationen erreichen dabei Werte bis $1,04 \cdot 10^{-3}$ mol/l. Die Isothermen des Logarithmus des Enhancementfaktors als Funktion der Solventdichte vom System Coffein-Distickstoffoxid erreichen auch keinen Extremwert. Hier werden Konzentrationen bis $5,48 \cdot 10^{-5}$ mol/l festgestellt. In Abbildung 6 sind die 353 K-Isothermen des Logarithmus des Enhancementfaktors der Coffein-Systeme und der Reserpin-Systeme als Funktion der Solventdichte dargestellt. Im untersuchten Dichten- und Temperaturbereich schneiden sich die Isothermen der Systeme Coffein-Kohlendioxid und Coffein-Distickstoffoxid bei der selben Temperatur oberhalb 5 mol/l-Solventdichte. Der Schnittpunkt wird mit Sinken der Temperatur in Richtung höheren Dichten verschoben. Damit weist sich bei Dichten bis 5 mol/l das Distickstoffoxid und oberhalb dieser Solventdichte das Kohlendioxid als das bessere Lösemittel für Coffein aus.

Die Isothermen des Logarithmus des Enhancementfaktors als Funktion der Solventdichte verschiedener Autoren sind in Abbildung 4 (Seite 20) zu sehen. Es wurde bei einer Solventdichte von 12,5 mol/l und 333 K ein Vergleich zwischen der in dieser Arbeit festgestellten molaren Konzentration von im komprimierten Kohlendioxid gelöstem Coffein mit den

molaren Konzentrationen der anderen Autoren unter den gleichen Bedingungen durchgeführt. Diese Konzentrationen sind berechnet aus den in Abbildung 4 graphisch abgelesenen Werten des Logarithmus des Enhancementfaktors anderer Autoren. Die gemessene Coffein-Löslichkeit unter den oben genannten Bedingungen ist um etwa den Faktor 1,37 niedriger als die Löslichkeit von Ebeling [39] und um etwa den Faktor 1,67 niedriger als die von Brunner et al. [50]. Die Löslichkeit von Gähns [29] ist um etwa den Faktor 4,35 höher als die, die in dieser Arbeit festgestellt wurde; die Löslichkeit von Schilz et al. [23] ist um etwa den Faktor 8,19 höher. Die Löslichkeit von H. Stahl [48] bei 340 K ist um etwa den Faktor 1,22 höher als in dieser Arbeit. Die in dieser Arbeit gemessene Löslichkeit ist um etwa den Faktor 1,49 höher als die von Lentz et al. [35] für 330 K bestimmte Löslichkeit. Es wurde keine Werte in der Literatur über Löslichkeit von Coffein in Distickstoffoxid gefunden.

Auch bei den reserpinhaltigen Systemen nehmen die Isothermen des Logarithmus des Enhancementfaktors als Funktion der Solventdichte mit der Erhöhung der Dichte zu und bei konstanter Solventdichte mit der Temperatur ab, ohne in dem untersuchten Temperatur- und Dichtebereich einen Extremwert zu erreichen und erneut abzunehmen. Die festgestellten Konzentrationen erreichen Werte bis $2,63 \cdot 10^{-5}$ mol/l im System Reserpin-Kohlendioxid und bis $3,35 \cdot 10^{-5}$ mol/l im System Reserpin-Distickstoffoxid. Innerhalb des untersuchten Solventdichte- und Temperaturbereichs weist sich das komprimierte Distickstoffoxid als das bessere Lösemittel für Reserpin im Vergleich zu dem Kohlendioxid aus. Die Löslichkeit von Reserpin in Distickstoffoxid ist um den Faktor 2,5 höher als in Kohlendioxid. In Abbildung 6 sind die 353 K-Isothermen des Logarithmus des Enhancementfaktors der Systeme Reserpin-Kohlendioxid und Reserpin-Distickstoffoxid als Funktion der Solventdichte dargestellt.

Bei den durchgeführten Recherchen wurden nur bei Willing [26] und bei H. Stahl [48] Daten über Löslichkeit von Reserpin in Kohlendioxid und Distickstoffoxid gefunden. Die Ergebnisse von Willing sind schwer zu bewerten, da die Eichung der Meßmethode durch das System Naphtalin-Kohlendioxid erfolgte und die von Willing angegebenen Löslichkeitswerte für dieses System und die Referenzwerte aus der Literatur übersteigen die Löslichkeit von Reserpin in den beiden komprimierten Gasen um mehrere Größenordnungen. Die Löslichkeit von Reserpin in Kohlendioxid ist in Form einer aus fünf Punkten bestehenden 313 K-Isotherme angegeben. Für die Löslichkeit von Reserpin in Distickstoffoxid ist nur ein Wert von 10 µg/Nl bei 200 MPa und 313 K angegeben.

H. Stahl untersuchte die Löslichkeit von Reserpin in Kohlendioxid bei Solventdichten von 3 mol/l bis 17 mol/l und bei Temperaturen von 320 K bis 400 K. Die Löslichkeit von Reserpin in Distickstoffoxid hatte er bei Solventdichten von 2 mol/l bis 17,5 mol/l und bei Temperaturen von 320 K bis 460 K gemessen. Die Ergebnisse sind in Form von Logarithmen der Enhancementfaktoren angegeben.

Nach Berechnung der Logarithmen des Enhancementfaktors aus den von Willing angegebenen Werten lassen sie sich mit den in dieser Arbeit angegebenen Werten vergleichen. Bei 10 mol/l Solventdichte und bei 313 K wurde ein Vergleich der Werte, nach ihrer Umrechnung im Form von molaren Konzentrationen, durchgeführt. Dabei wurde in dieser Arbeit eine um etwa den Faktor 10,9 bessere Löslichkeit von Reserpin in Kohlendioxid als die von Willing festgestellt. Nach Interpolation zwischen den Werten dieser Arbeit bei 313 K und bei 333 K wurden die Löslichkeitswerte vom System Reserpin-Kohlendioxid bei 320 K gewonnen und in Form von molaren Konzentrationen mit den Werten von H. Stahl verglichen. Dabei wurde in dieser Arbeit eine um etwa den Faktor 1,66 bessere Löslichkeit als die von H. Stahl festgestellt. Die Ergebnisse dieser Arbeit über die Löslichkeit von Reserpin in komprimierten Distickstoffoxid wurden nicht mit denen von Willing verglichen, da die von ihm angegebenen Daten für solch einen Vergleich nicht ausreichend sind. Nach Interpolation zwischen den Werten dieser Arbeit bei 313 K und bei 333 K wurden die Löslichkeitswerte des Systems Reserpin-Distickstoffoxid bei 320 K gewonnen und im Form von molaren Konzentrationen mit den Werte von H. Stahl verglichen. Dabei wurde eine um etwa den Faktor 1,3 bessere Löslichkeit als die von H. Stahl angegebene festgestellt. In Abbildungen 7 und 8 sind die Isothermen der verschiedenen Autoren für die Systeme Reserpin-Kohlendioxid und Reserpin-Distickstoffoxid dargestellt.

Es wurde im Form von molaren Konzentrationen die Löslichkeit von Coffein und Reserpin in den jeweiligen komprimierten Gasen verglichen. Das Coffein löst sich um den Faktor 10,7 besser in Kohlendioxid als das Reserpin. In Distickstoffoxid löst sich wieder das Coffein um den Faktor 4 besser als das Reserpin.

Tabelle 4: Meßergebnisse über die Löslichkeit von Coffein und Reserpin in komprimiertem Kohlendioxid und Distickstoffoxid

Coffein in Kohlendioxid

Nr.	T K	P _{errechn.} MPa	P _{geses.} MPa	y	lgE	ρ/lgE mol/l
ρ=5,0 mol/l						
1	323	8,01	8,13	9,3165*10 ⁻⁰⁷	3,9598	1,2627
2	333	8,65	8,86	1,2788*10 ⁻⁰⁶	3,5942	1,3911
3	343	9,32	9,36	1,8718*10 ⁻⁰⁶	3,2860	1,5216
4	353	9,96	9,99	2,8818*10 ⁻⁰⁶	3,0265	1,6521
5	363	10,53	10,61	4,7371*10 ⁻⁰⁶	2,8200	1,7730
ρ=7,5 mol/l						
1	323	9,42	9,35	3,9109*10 ⁻⁰⁶	4,7589	1,5760
2	333	10,89	10,79	5,6306*10 ⁻⁰⁶	4,4141	1,6991
3	343	12,00	11,94	8,6405*10 ⁻⁰⁶	4,1263	1,8176
4	353	12,92	12,84	1,2016*10 ⁻⁰⁵	3,8227	1,9620
ρ=10,0 mol/l						
1	313	8,78	8,69	1,0485*10 ⁻⁰⁵	5,8474	5,7176
2	323	11,27	11,66	1,2162*10 ⁻⁰⁵	5,3766	5,3275
3	333	13,44	13,43	1,9801*10 ⁻⁰⁵	5,0852	4,9224
4	343	14,68	14,70	2,9355*10 ⁻⁰⁵	4,7824	4,5888
5	353	15,87	15,96	5,0296*10 ⁻⁰⁵	4,5694	4,3374
6	363	17,16	17,51	6,6596*10 ⁻⁰⁵	4,2690	4,3374
ρ=12,5 mol/l						
1	313	9,48	9,41	1,7105*10 ⁻⁰⁵	6,1568	2,0303
2	323	14,06	14,22	2,4282*10 ⁻⁰⁵	5,7738	2,1650
3	333	15,99	15,70	3,5592*10 ⁻⁰⁵	5,4368	2,2992
4	343	17,36	17,54	5,2575*10 ⁻⁰⁵	5,1324	2,4355
5	353	18,82	19,00	7,1334*10 ⁻⁰⁵	4,8180	2,5944
6	363	21,59	21,65	8,3203*10 ⁻⁰⁵	4,4626	2,8011

Coffein in Distickstoffoxid

Nr.	T K	P _{errechn.} MPa	P _{gemes.} MPa	y	lgE	ρ/gE mol/l
ρ=2,5 mol/l						
1	313	5,00	5,13	1,1233*10 ⁻⁰⁷	3,2752	0,7633
2	323	5,29	5,42	1,4977*10 ⁻⁰⁷	2,8649	0,8726
3	333	5,57	5,75	1,8722*10 ⁻⁰⁷	2,4588	1,0168
4	343	5,86	6,09	2,6210*10 ⁻⁰⁷	2,1311	1,1731
5	353	6,14	6,24	4,6804*10 ⁻⁰⁷	1,9361	1,2913
ρ=5,0 mol/l						
1	313	7,65	7,73	9,2174*10 ⁻⁰⁷	4,4904	1,1135
2	323	8,27	8,17	1,5492*10 ⁻⁰⁶	4,1806	1,1960
3	333	8,89	8,62	1,7083*10 ⁻⁰⁶	3,7200	1,3441
4	343	9,49	9,07	2,2419*10 ⁻⁰⁶	3,3643	1,4862
5	353	10,06	9,81	3,0376*10 ⁻⁰⁶	3,0493	1,6397
ρ=7,5 mol/l						
1	313	7,86	7,59	2,3520*10 ⁻⁰⁶	5,0733	1,4783
2	323	8,75	8,84	2,5495*10 ⁻⁰⁶	4,5731	1,6400
3	333	9,64	9,61	3,4764*10 ⁻⁰⁶	4,2047	1,7837
4	343	10,51	10,74	5,1126*10 ⁻⁰⁶	3,8984	1,9238
5	353	11,34	11,51	7,2995*10 ⁻⁰⁶	3,6062	2,0798

Reserpin in Kohlendioxid

Nr.	T K	P _{errechn.} MPa	P _{geses.} MPa	y	IgE	ρ/IgE mol/l
ρ=2,5 mol/l						
1	313	4,90	5,00	1,3150*10 ⁻⁰⁷	0,7640	3,2723
2	333	5,44	5,50	2,4105*10 ⁻⁰⁷	0,6764	3,6960
3	353	6,00	6,03	3,6209*10 ⁻⁰⁷	0,5421	4,6116
4	373	6,52	6,61	6,1071*10 ⁻⁰⁷	0,4915	5,0867
ρ=5,0 mol/l						
1	313	7,26	7,30	3,2267*10 ⁻⁰⁷	1,4549	3,4368
2	333	8,20	8,25	4,6742*10 ⁻⁰⁷	1,2650	3,9524
3	353	9,96	10,10	6,0301*10 ⁻⁰⁷	1,0647	4,6964
4	373	11,09	11,10	8,6096*10 ⁻⁰⁷	0,9416	5,3098
ρ=7,5 mol/l						
1	313	8,24	8,19	6,8576*10 ⁻⁰⁷	1,9584	3,8297
2	333	10,89	10,88	8,9634*10 ⁻⁰⁷	1,7239	4,3506
3	353	12,92	13,00	1,1223*10 ⁻⁰⁶	1,5105	4,9651
4	373	14,83	14,81	1,3677*10 ⁻⁰⁶	1,3188	5,6871
ρ=10,0 mol/l						
1	313	8,78	8,80	1,6532*10 ⁻⁰⁶	2,4655	4,0560
2	333	13,44	13,42	1,9720*10 ⁻⁰⁶	2,1913	4,5635
3	353	14,68	14,69	2,2756*10 ⁻⁰⁶	1,9425	5,1481
4	373	18,57	18,50	2,6312*10 ⁻⁰⁶	1,7279	5,7875

Reserpin in Distickstoffoxid

Nr.	T K	P _{errechn.} MPa	P _{geses.} MPa	y	IgE	ρ/IgE mol/l
ρ=2,5 mol/l						
1	313	4,99	5,00	$3,0757 \cdot 10^{-7}$	1,1330	2,2065
2	333	5,55	5,57	$5,1147 \cdot 10^{-7}$	1,0031	2,4922
3	353	6,17	6,14	$6,6170 \cdot 10^{-7}$	0,8040	3,1096
4	373	6,76	6,79	$8,6914 \cdot 10^{-7}$	0,6447	3,8776
ρ=5,0 mol/l						
1	313	7,70	7,72	$6,2763 \cdot 10^{-7}$	1,7438	2,8673
2	333	8,85	8,89	$8,3361 \cdot 10^{-7}$	1,5163	3,2975
3	353	10,03	10,06	$9,8124 \cdot 10^{-7}$	1,2761	3,9182
4	373	11,50	11,58	$1,2842 \cdot 10^{-6}$	1,1153	4,4831
ρ=7,5 mol/l						
1	313	7,84	7,86	$1,2371 \cdot 10^{-6}$	2,2146	3,3866
2	333	9,72	9,64	$1,5067 \cdot 10^{-6}$	1,9495	3,8472
3	353	11,38	11,34	$1,7691 \cdot 10^{-6}$	1,7082	4,3907
4	373	13,39	13,32	$2,2032 \cdot 10^{-6}$	1,5258	4,9154
ρ=10,0 mol/l						
1	313	8,10	8,04	$2,3300 \cdot 10^{-6}$	2,6145	3,8248
2	333	11,02	10,89	$2,6752 \cdot 10^{-6}$	2,3237	4,3034
3	353	13,95	13,74	$2,9820 \cdot 10^{-6}$	2,0599	4,8547
4	373	16,93	16,74	$3,3466 \cdot 10^{-6}$	1,8323	5,4576

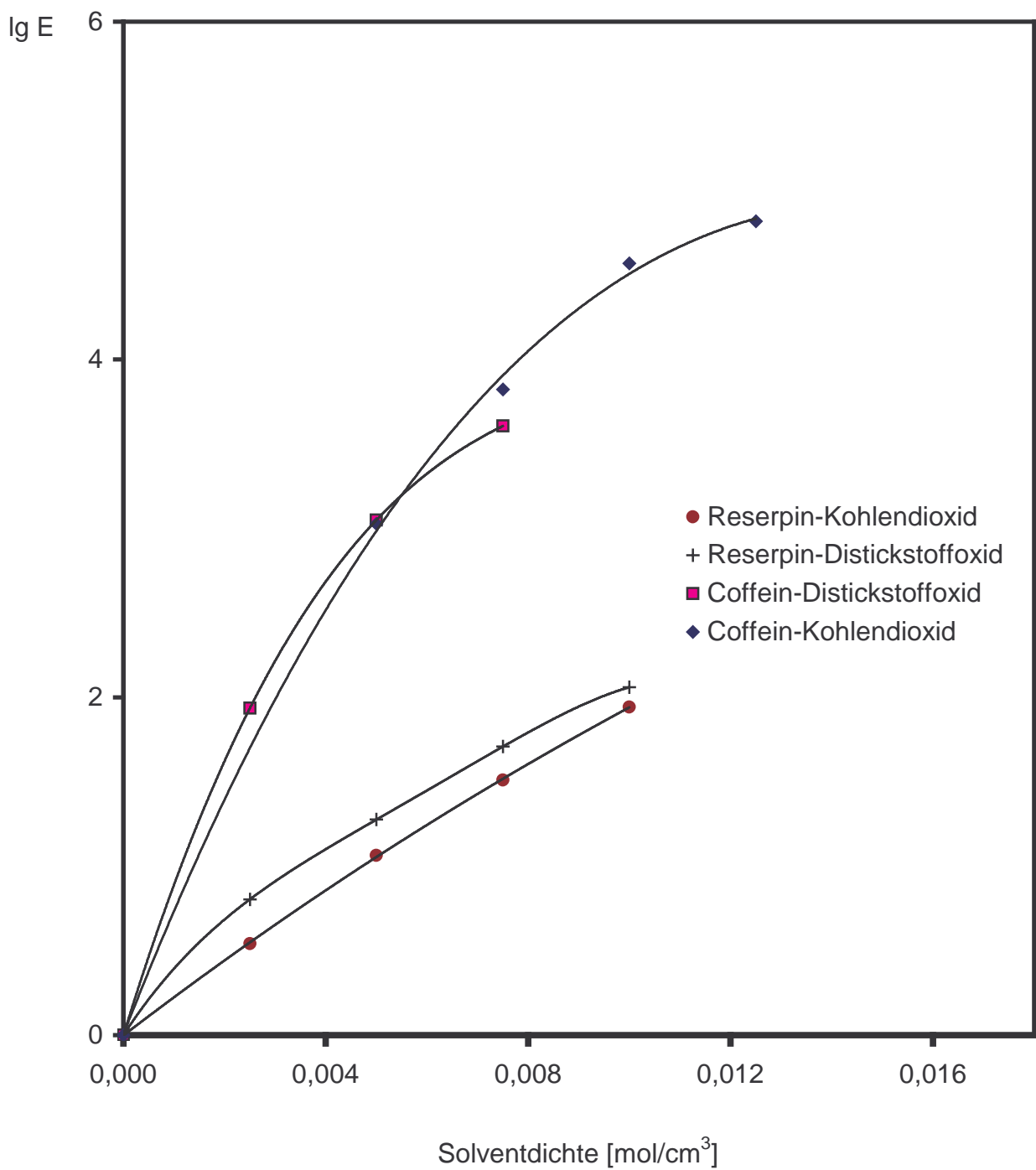


Abbildung 6: 353 K-Isothermen des Logarithmus des Enhancementfaktors als Funktion der Solventdichte für alle untersuchten Systeme

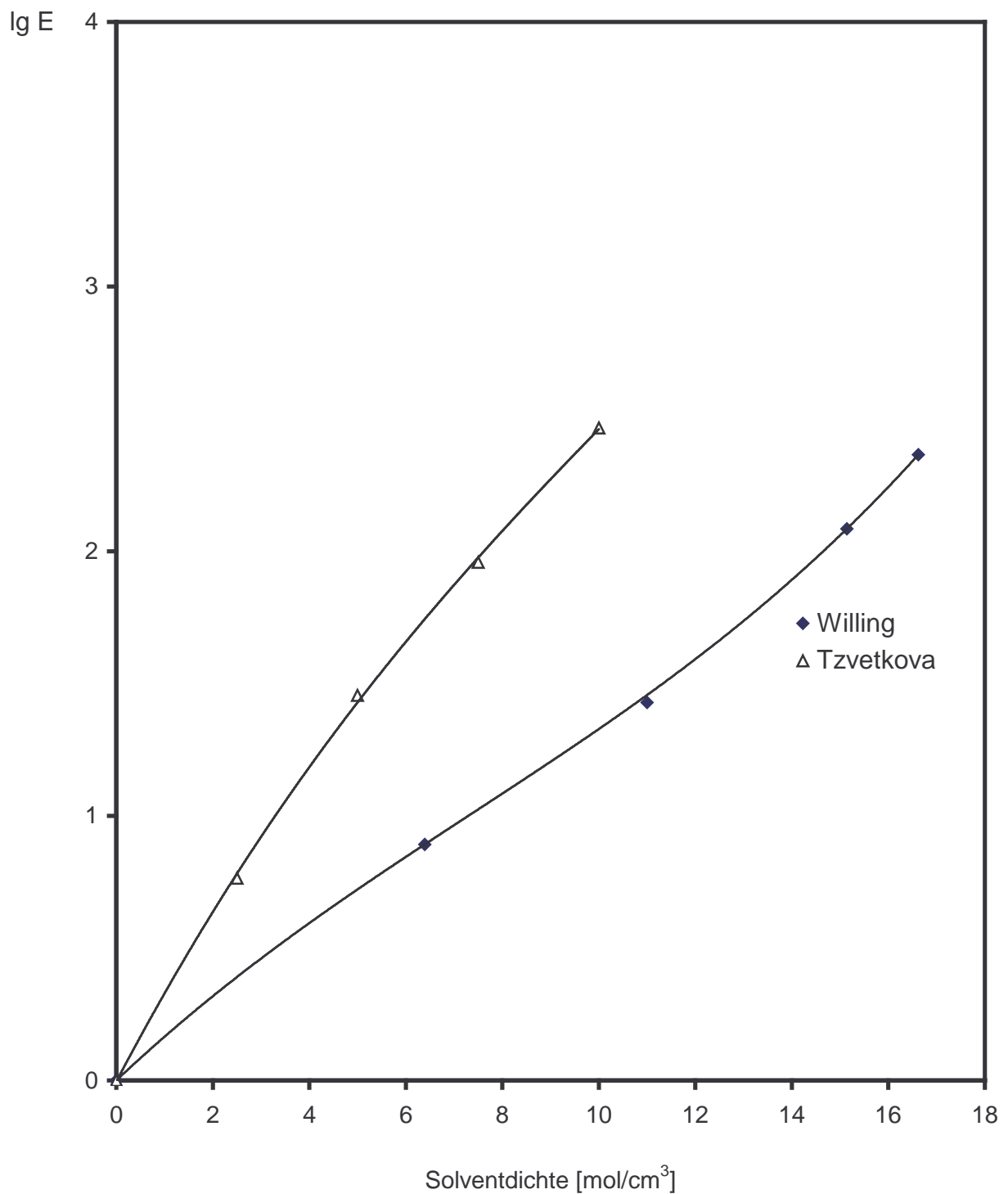


Abbildung 7: 320 K-Isothermen des Logarithmus des Enhancementfaktors als Funktion der Solventdichte im System Reserpin-Kohlendioxid

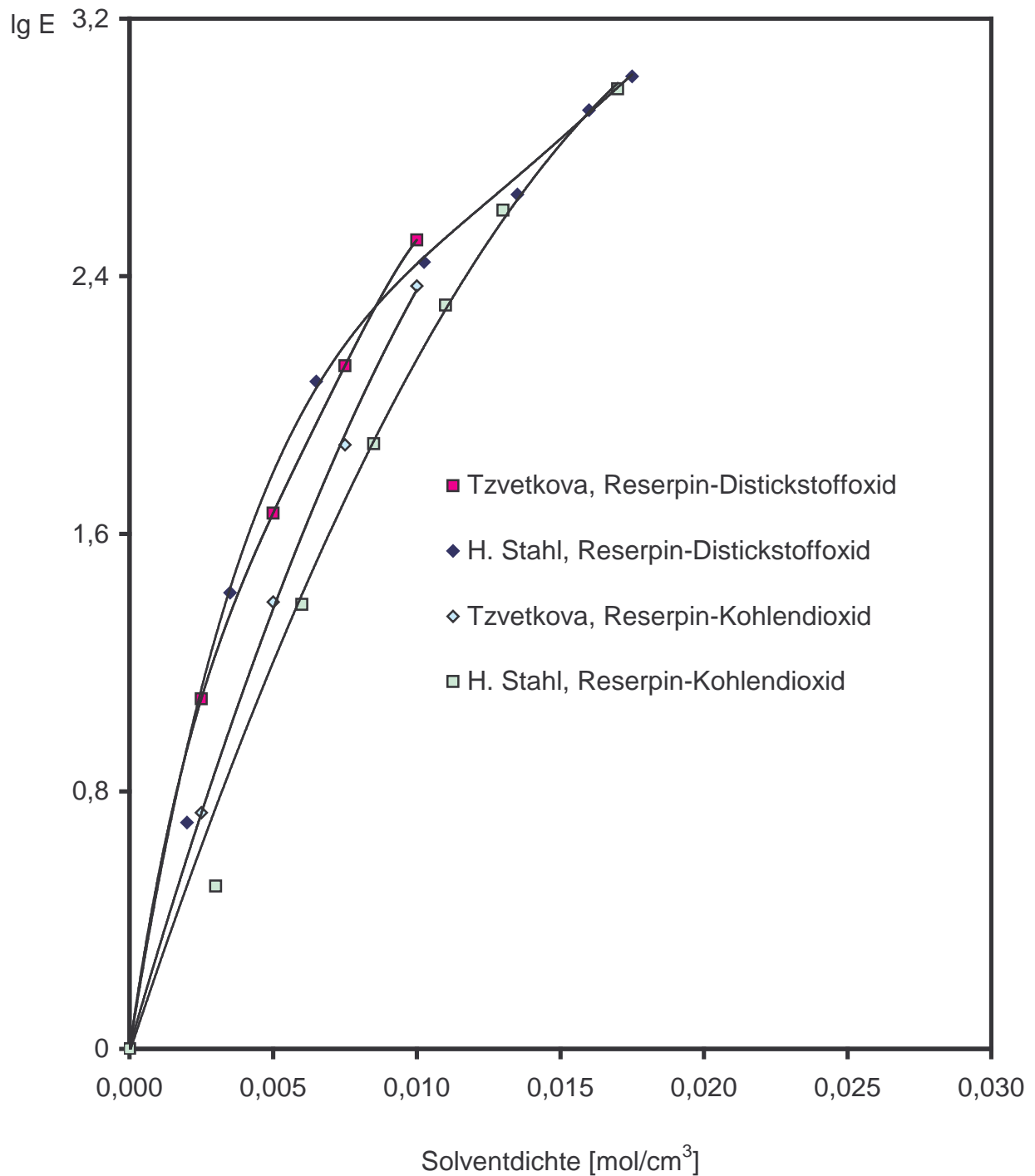


Abbildung 8: 320 K-Isothermen des Logarithmus des Enhancementfaktors als Funktion der Solventdichte in Reserpin-Systemen

5. Diskussion

5.1. Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit

Da die Löslichkeit der Alkaloide in komprimierten Gasen bei konstanten Dichten gemessen wurde, kann man die Enhancementfaktoren als Funktion der Temperatur, wie in Abbildung 9 gezeigt ist, darstellen.

Für alle hier untersuchten Systeme zeigt die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit bei konstanter Dichte einen qualitativ ähnlichen Verlauf, wie er in der Literatur [39, 48] beschrieben ist. In allen Fällen erhält man Geraden, deren Steigung mit Erhöhung der Solventdichte zunimmt. Bei kleineren Dichten ist diese Steigungszunahme ausgeprägter als bei mittleren Dichten der komprimierten Gase.

In der Abbildung 10 ist die Löslichkeit von Coffein und von Reserpin in komprimiertem Kohlendioxid und in komprimiertem Distickstoffoxid bei einer Solventdichte von 5 mol/l dargestellt. Durch solche Abbildungen ist es möglich, einen Vergleich zwischen der Löslichkeit in verschiedenen Systemen zu ziehen. Die unterschiedlichen Steigungen der erhaltenen Geraden für die verschiedenen Alkaloid-Gas-Systeme ist mit gerichteten Kräften, die zu einer geometrisch bevorzugten Ausrichtung der Gasmoleküle um die Solvateilchen auf Grund der Dipol-Quadrupol-Wechselwirkung zwischen den Molekülen der Alkaloid-Kohlendioxid Systeme und der Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den Molekülen in den Systemen Alkaloid-Distickstoffoxid führen, zu erklären. Durch die Temperaturerhöhung wird diese Anordnung für coffeinhaltige Systeme gestört und das könnte der Grund für die stärkere Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit im Vergleich zu den reserpinhaltigen Systemen sein.

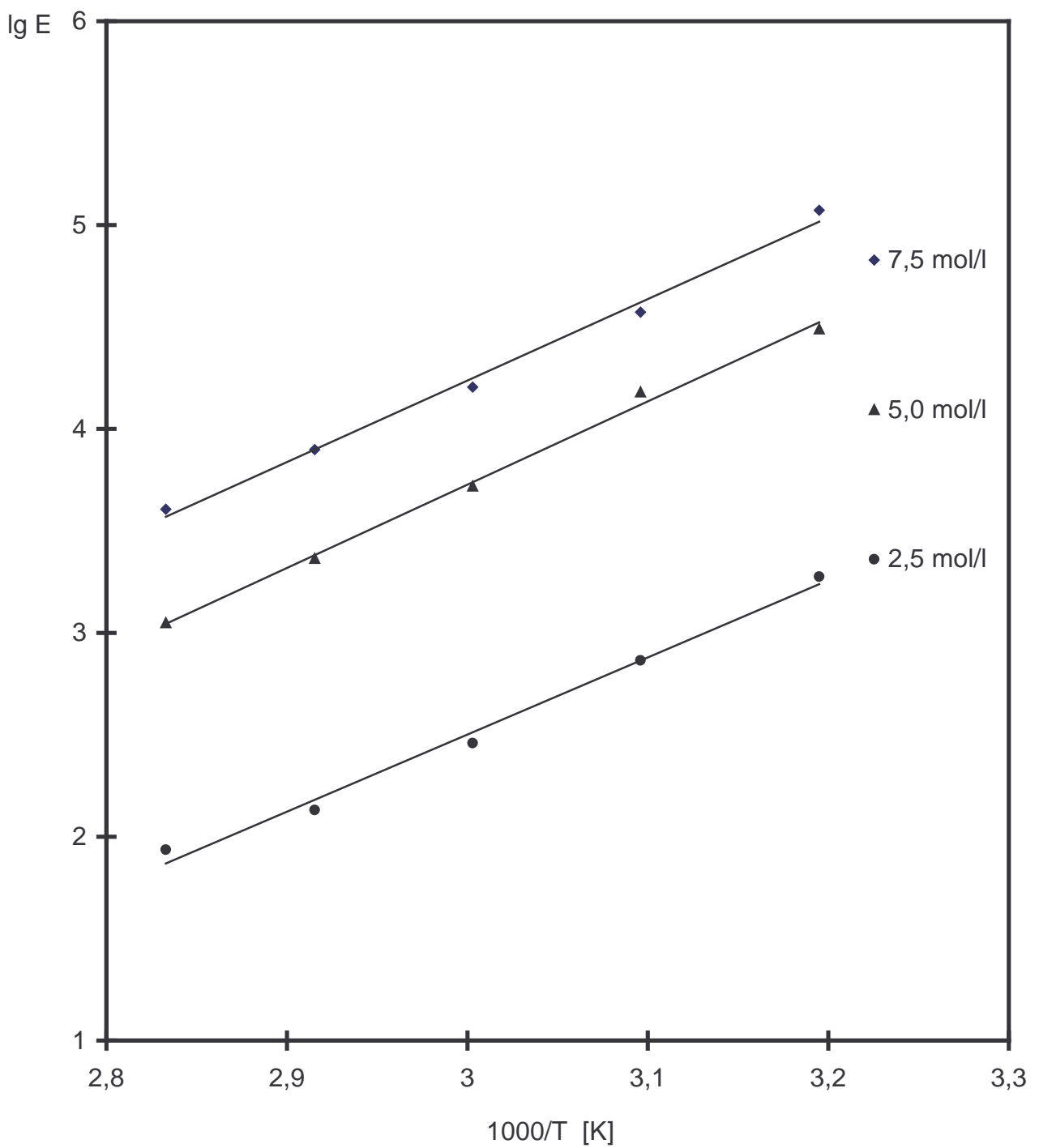


Abbildung 9: Logarithmus des Enhancementfaktors als Funktion der inversen Temperatur bei konstanter Solventdichte im System Coffein-Distickstoffoxid

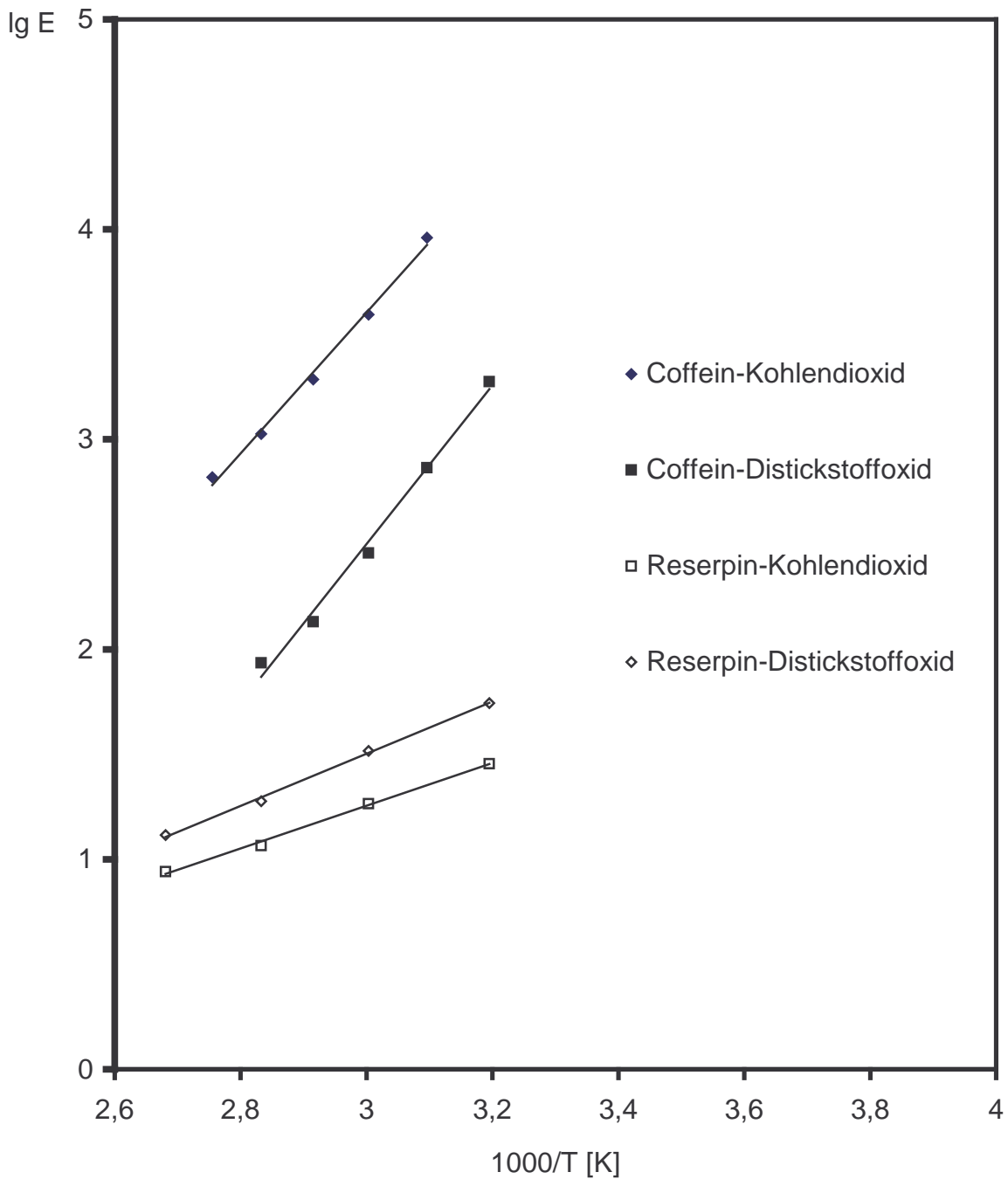


Abbildung 10: Logarithmus des Enhancementfaktors als Funktion der inversen Temperatur bei 5 mol/l - Solventdichte für alle vier Alkaloid-Gas-Systeme

5.2. Dichteabhängigkeit der Löslichkeit

Die Löslichkeit eines festen Stoffes in komprimierten Gasen ist von der Systemdichte abhängig. Wenn die Sättigungskonzentration eines festen Stoffes weniger als 10^{-3} mol/l beträgt, kann die Systemdichte durch die Solventdichte ersetzt werden. In Abbildung 11 sind die Isothermen des Logarithmus von dem Enhancementfaktor des System Coffein-Distickstoffoxid als Funktion der Solventdichte gezeigt. Diese Isothermen haben den in der Literatur [39, 48] beschriebenen Verlauf. Alle Kurven beginnen bei der Solventdichte Null, wo der Enhancementfaktor gleich 1 ist, weil der Partialdruck des Alkaloids gleich der Dampfdruck ist. Die Steigung der Isothermen bei den kleinen Dichten ist groß und positiv. Die Zunahme der Kurvensteigung ist mit Erhöhung der Solventdichte nicht mehr so ausgeprägt, und es ist eine Abnahme der Löslichkeit bei hohen Dichten zu erwarten. Der Enhancementfaktor nimmt mit steigender Solventdichte zu und, bei konstanter Solventdichte, mit der Temperatur ab.

Die Isothermen des Logarithmus des Enhancementfaktors aller hier untersuchten Systeme haben den oben beschriebenen Verlauf, ohne im untersuchten Bereich einen Extremwert zu erreichen.

Bei den Systemen Reserpin-Kohlendioxid und Reserpin-Distickstoffoxid ist auch ein Schneiden der Kurven, auf Grund des Verlaufs der Kurven bei der selben Temperatur, für Dichten oberhalb 10 mol/l zu erwarten.

Unter der Annahme, daß die Isothermen ein Plateau erreichen, wird von Lentz [40] folgende Gleichung zur Berechnung der Löslichkeit vorgeschlagen:

$$\lg E = \frac{m * b * \rho}{1 + (\rho * b)} \quad (12)$$

In dieser Gleichung treten zwei Konstanten auf. Durch die Konstante b wird das Solventvolumen, bei dem $\lg E = m/2$ gilt, beschrieben. Durch die Konstante m wird das hypothetische Plateau der Löslichkeitskurve bei gegebener Temperatur dargestellt. Das Plateau wird als hypothetisch betrachtet, weil es unmöglich ist eine Änderung im Verlauf der Isothermen bei sehr hohen Dichten in Richtung niedrigerer Konzentrationen auszuschließen. Das Produkt der beiden Konstanten m und b entspricht der Anfangssteigung der einzelnen Isothermen bei einer Solventdichte $\rho \rightarrow 0$.

Die Konstanten m und b kann man nach Umformung der obigen Gleichung (12) in folgender linearen Gleichung grafisch bestimmen:

$$\frac{\rho}{\lg E} = \frac{1}{m * b} + \frac{1}{m} * \rho \quad (13)$$

Trägt man $\rho/\lg E$ gegen die Dichte bei konstanter Temperatur auf, so lassen sich aus der Steigung der Geraden die Konstante m und aus dem Ordinatenabschnitt die Konstante b bestimmen. Diese Konstanten ermöglichen, aus wenigen Meßwerten Interpolationen und Extrapolationen in einem weiten Dichtebereich bei gegebener Temperatur vorzunehmen. In Abbildung 12 sind die Isothermen des Produktes aus der Solventdichte und dem inversen Logarithmus des Enhancementfaktors als Funktion der Solventdichte aller hier untersuchten Systeme dargestellt.

In der Tabelle 5 sind die grafisch bestimmten Konstante m und b für alle untersuchten Systeme angegeben.

Die relativen Fehler für $\rho/\log E$ wurden mit Hilfe des Fehlerfortpflanzung-Gesetzes bestimmt und betragen bis zu $\pm 35,3\%$. Die relativen Fehler der Konstanten m und b ergeben sich numerisch und betragen für die Konstante m bis zu $\pm 1,89\%$ und für die Konstante b bis zu $\pm 16,88\%$.

Wie schon aus der Tabelle 5 zu ersehen ist, hängen die beiden Konstanten m und b von der Temperatur ab. Trägt man sie gegen die inverse Temperatur auf, so ergeben sich für alle in dieser Arbeit untersuchte Systeme Kurven, die man durch die folgenden Gleichungen beschreiben kann:

$$m = \frac{a1}{T^2} + \frac{b1}{T} + c1 \quad (14)$$

$$b = \frac{p}{T^2} + \frac{q}{T} + r \quad (15)$$

In den Abbildungen 13 und 14 sind die Konstanten m und b als Funktionen der inversen Temperatur dargestellt.

Die Konstanten, die in diesen Gleichungen auftreten, sind in Tabelle 6 angegeben.

Tabelle 5: Konstanten m und b als Funktion der Temperatur

T K	1/m	1/(m*b)	m	m*b cm ³ /mol	b cm ³ /mol	System
323	0,1196	0,0007	8,36	1428,57	170,86	Coffein-CO ₂
333	0,1197	0,0008	8,35	1250,00	149,63	
343	0,1206	0,0009	8,29	1111,11	134,00	
353	0,1221	0,0010	8,19	1000,00	122,10	
363	0,1338	0,0011	7,47	909,09	121,64	
313	0,143	0,0004	6,99	2500,00	357,50	Coffein-N ₂ O
323	0,1535	0,0005	6,51	2000,00	307,00	
333	0,1534	0,0006	6,52	1666,67	255,67	
343	0,1502	0,0008	6,66	1250,00	187,75	
353	0,1577	0,0009	6,34	1111,11	175,22	
313	0,1098	0,0030	9,11	333,33	36,60	Reserpin-CO ₂
333	0,1157	0,0034	8,64	294,12	34,03	
353	0,1075	0,0042	9,30	238,10	25,60	
373	0,0992	0,0048	10,08	208,33	20,67	
313	0,2150	0,0017	4,65	588,24	126,47	Reserpin-N ₂ O
333	0,2393	0,0020	4,18	500,00	119,65	
353	0,2283	0,0026	4,38	384,62	87,81	
373	0,2069	0,0034	4,83	294,12	60,85	

Tabelle 6: Konstanten, die in den polynomischen Gleichungen zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Konstanten m und b auftreten.

Konstante:		m			
	a_1	b_1	c_1		System
	-14,68	88,14	-123,82		Coffein-CO ₂
	4,15	-23,70	40,30		Coffein-N ₂ O
	11,57	-70,05	114,74		Reserpin-CO ₂
	8,14	-48,23	75,65		Reserpin-N ₂ O

Konstante:		b			
	p	q	r		
	389,05	-2127,30	3028,50		Coffein-CO ₂
	304,40	-1298,90	1404,40		Coffein-N ₂ O
	-225,56	1458,10	-2228,50		Reserpin-CO ₂
	-34,03	232,65	-359,02		Reserpin-N ₂ O

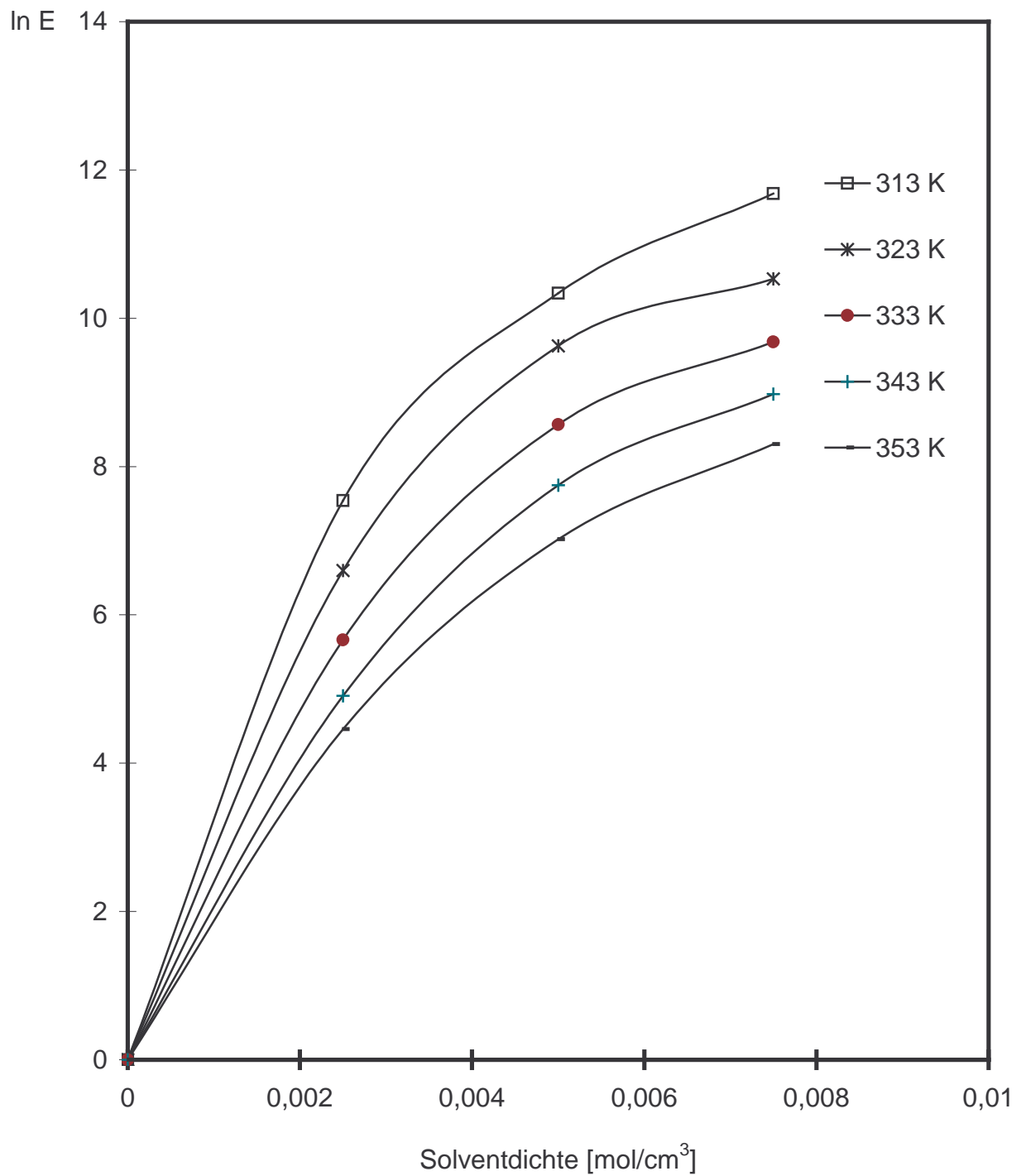


Abbildung 11: Isothermen des Logarithmus des Enhancementfaktors als Funktion der Solventdichte im System Coffein-Distickstoffoxid

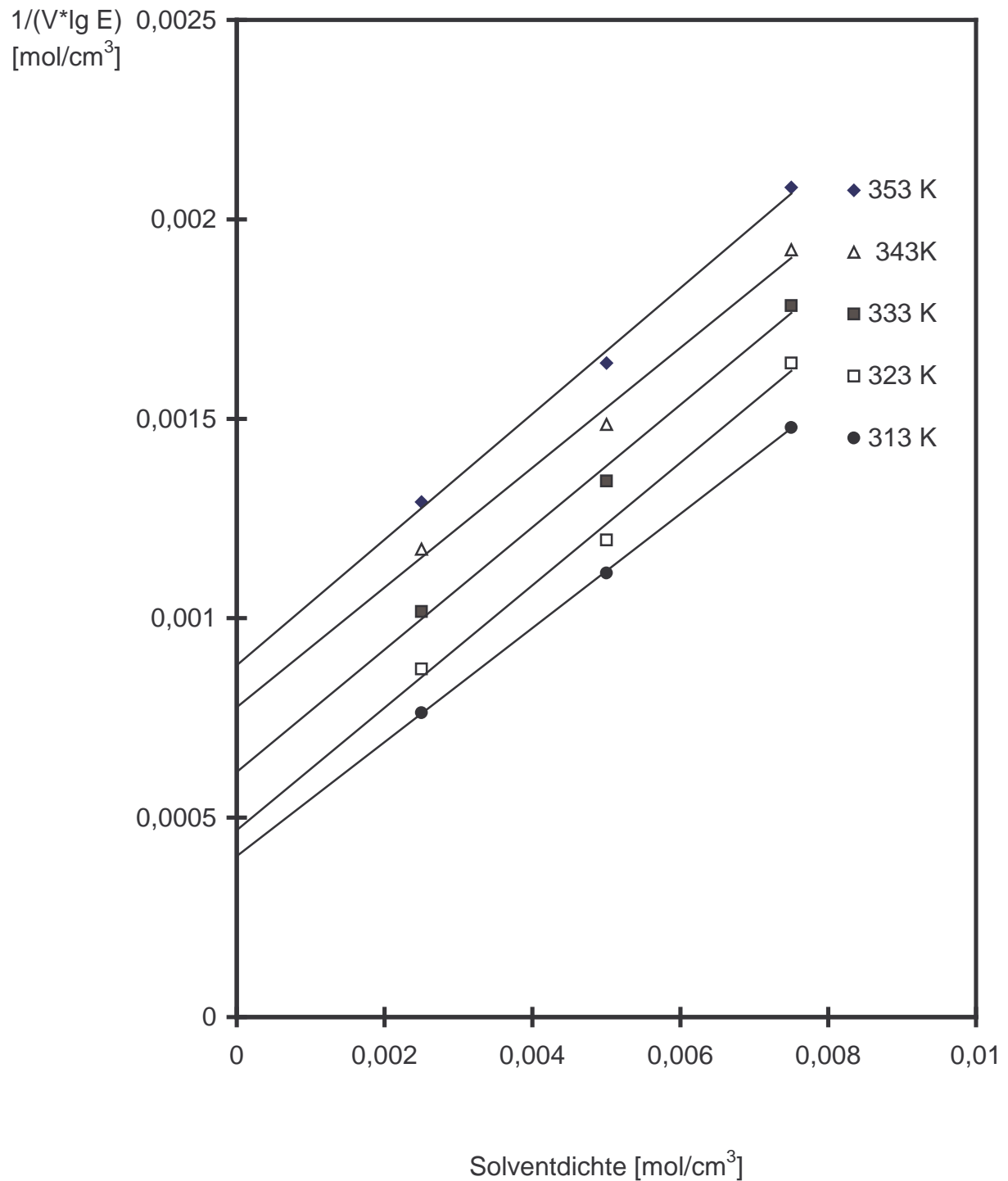


Abbildung 12: Isothermen des inversen Produkts aus dem Logarithmus des Enhancementfaktor und dem molaren Volumen als Funktion der Solventdichte im System Coffein-Distickstoffoxid

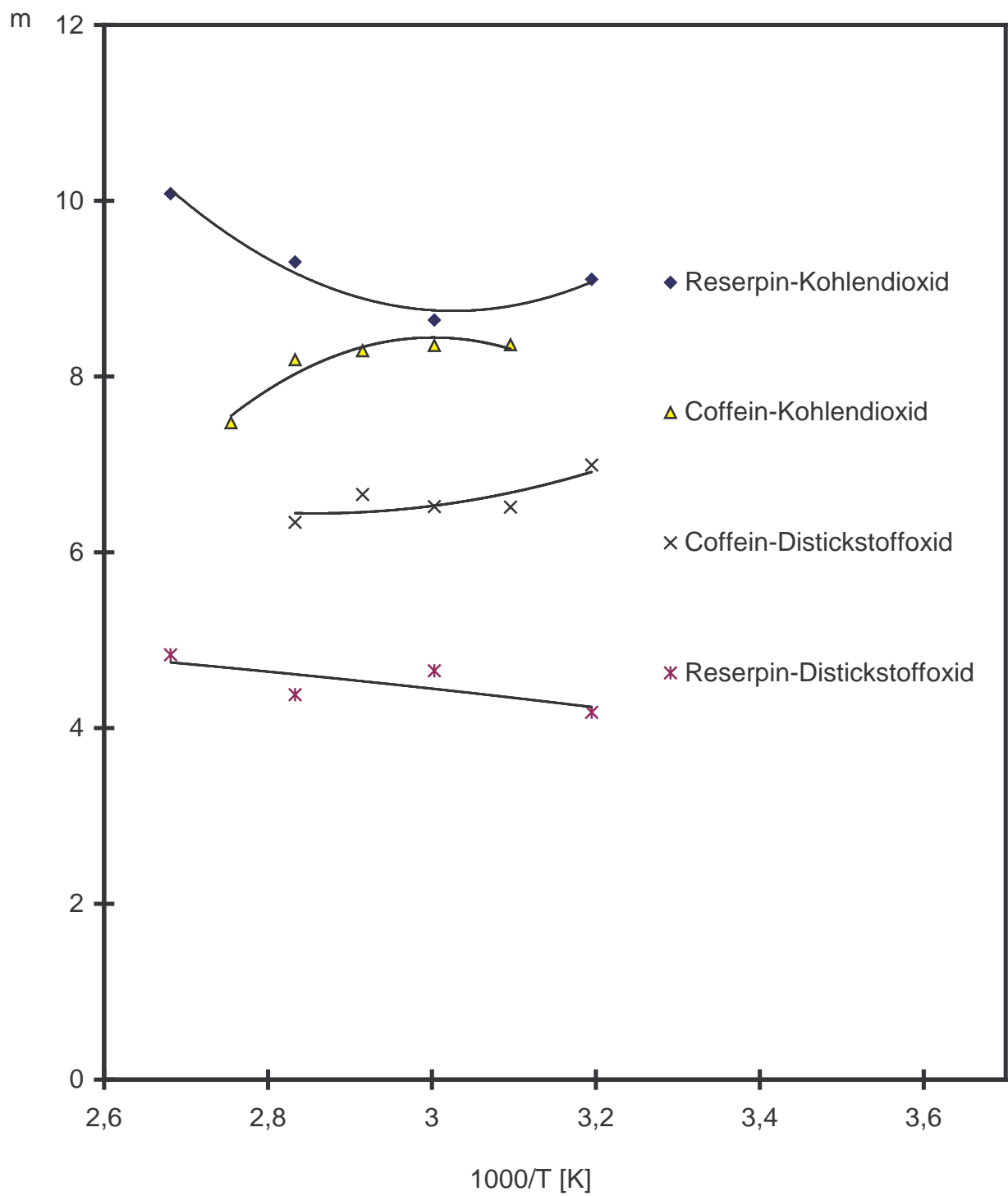


Abbildung 13: Konstante m für alle Systeme als Funktion der inversen Temperatur

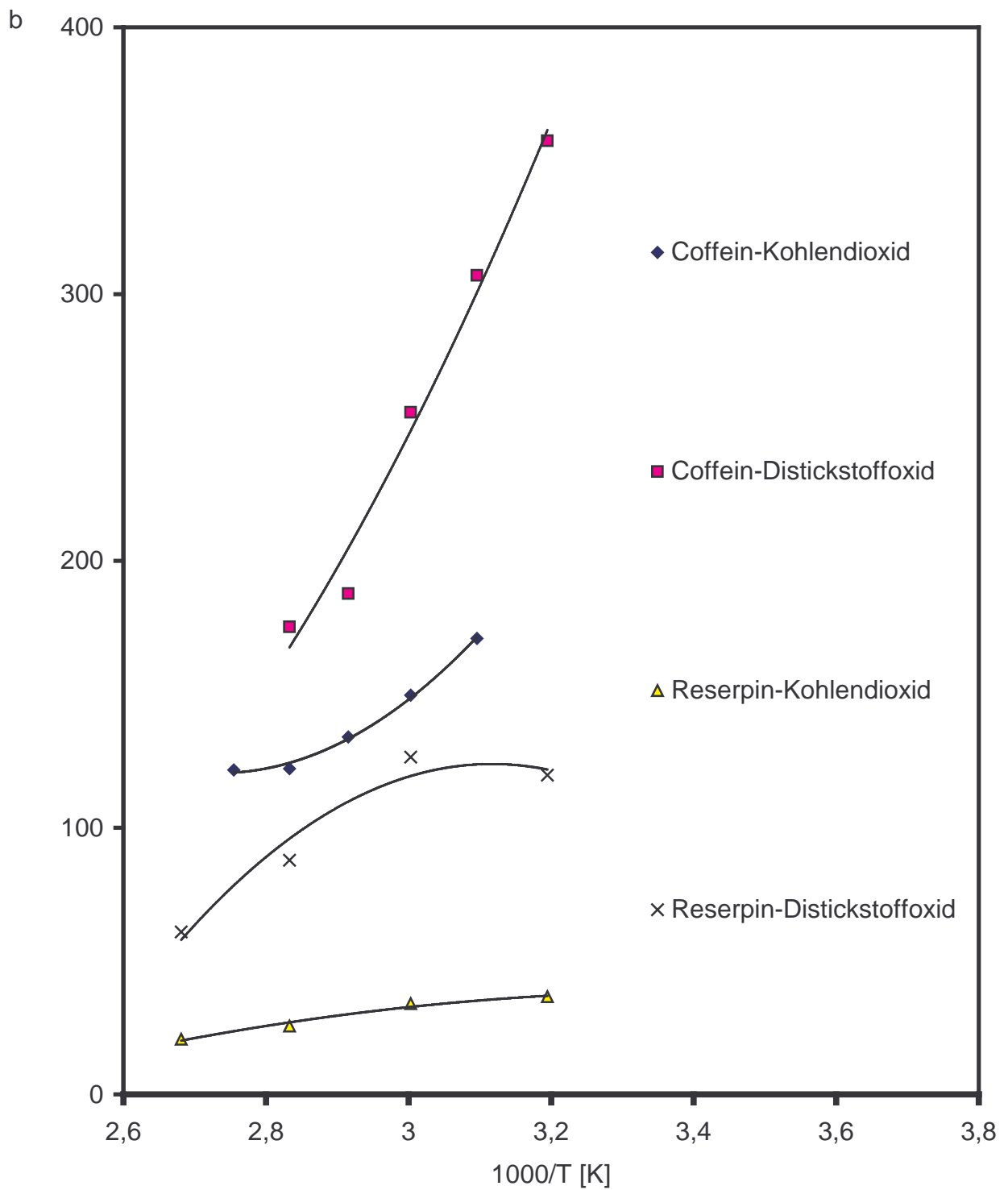


Abbildung 14: Konstante b als Funktion der inversen Temperatur

5.3. Wechselwirkungsvirialkoeffizient B_{12}

Der zweite Wechselwirkungsvirialkoeffizient B_{12} beschreibt die Wechselwirkung eines Feststoffmoleküls mit einem Molekül des Gases. Diesen Koeffizienten kann man aus der Dichteabhängigkeit des Enhancementfaktors erhalten. Die Auswertung kann auf graphischen Wege oder analytisch erfolgen. Ebeling [39] beschreibt einen graphischen und einen analytischen Weg zur Gewinnung des zweiten Wechselwirkungsvirialkoeffizienten B_{12} . Die analytische Auswertung erfolgt durch Anpassung der Meßwerte der einzelnen Isothermen mit einem Polynom möglichst kleinen Grades und nachfolgender Ableitung des Polynoms. Im Grenzfall $\rho \rightarrow 0$ bleibt nur das lineare Glied des ursprünglichen Polynoms erhalten.

Die graphische Auswertung erfolgt durch Zeichnen der Isothermen des Logarithmus des Enhancementfaktors als Funktion der Solventdichte in einem größeren Maßstab und Anlegen von Tangenten im Ursprung der Kurven. Die Wechselwirkungsvirialkoeffizienten B_{12} werden aus der Steigung der Tangenten berechnet. Wenn die Steigung der Tangente mit D bezeichnet wird, dann gilt nach der ersten Ableitung der Gleichung von Rowlinson (11) bei $\rho \rightarrow 0$:

$$D = V^s - 2 * B_{12} \tag{16}$$

Lentz [40] schlägt eine andere graphische Methode zur Auswertung des zweiten Wechselwirkungsvirialkoeffizient B_{12} vor. In der von ihm vorgeschlagenen Gleichung (12), die die Dichteabhängigkeit des Enhancementfaktors beschreibt, tauchen die Konstanten m und b auf, deren Produkt der Anfangssteigung der Isothermen des Logarithmus des Enhancementfaktors als Funktion der Solventdichte bei einer Solventdichte $\rho \rightarrow 0$ entspricht. Die Konstanten m und b kann man nach Umformung der Gleichung (12) in die lineare Gleichung (13) grafisch bestimmen. Die Anfangssteigung der Isotherme des Logarithmus des Enhancementfaktors als Funktion der Solventdichte bei $\rho \rightarrow 0$ ist gleich der Steigung der Tangente im Ursprung dieser Isotherme und so gilt zur Berechnung der B_{12} :

$$D = 2,303 * m * b = V^s - 2 * B_{12} \tag{17}$$

Nach Umformung der Gleichung (17) gilt zur Berechnung von B_{12} folgende Gleichung:

$$B_{12} = 0,5 * (V^s - 2,303 * m * b)$$

(18)

In dieser Arbeit werden die Wechselwirkungsvirialkoeffizienten B_{12} durch die beiden oben beschriebenen graphischen Methoden bestimmt. Die berechneten Wechselwirkungsvirialkoeffizienten nehmen große negative Werte an, die in der Tabelle 7 angegeben sind. Nach einem Vergleich der B_{12} -Werte, die durch die beiden Methoden erhalten sind, hat sich herausgestellt, daß die Werte nach der Methode von Lentz in manchen Fällen um einen Faktor bis 1,84 größer sind als die Werte, die durch die Methode von Ebeling gewonnen sind. Die nach den beiden Methoden bestimmten Werte des zweiten gemischten Wechselwirkungsvirialkoeffizienten B_{12} zeigen im Gegensatz zu den Coffein-Systemen eine gute Übereinstimmung bei den Reserpin-Systemen.

Die Unsicherheit bei der Bestimmung der Wechselwirkungsvirialkoeffizienten B_{12} , die nach der Methode von Ebeling erhalten sind, beträgt bis $\pm 34\%$. Die Unsicherheit bei der Bestimmung der Wechselwirkungsvirialkoeffizienten B_{12} , die nach der Methode von Lentz erhalten sind, beträgt bis $\pm 15,5\%$.

Bei den beiden Methoden spiegelt sich in den Werten der Wechselwirkungsvirialkoeffizienten die mit der zunehmenden Polarität der Gase größer werdende Wechselwirkung zwischen Alkaloid und Solvent wieder.

In Abbildung 15 sind die Wechselwirkungsvirialkoeffizienten der untersuchten Systeme als Funktion der Temperatur dargestellt.

Tabelle 7: Bestimmte Wechselwirkungsvirialkoeffizienten B_{12} nach der Methode von Ebeling (E) und nach der Methode von Lentz (L)

System	T	B_{12} Ebeling	B_{12} Lentz	B_{12L}/B_{12E}
	K	cm ³ /mol	cm ³ /mol	
Coffein-CO ₂	323	-859	-1578	1.84
	333	-766	-1372	1.79
	343	-691	-1212	1.76
	353	-647	-1085	1.68
	363	-591	-980	1.66
Coffein-N ₂ O	313	-1719	-2812	1.64
	323	-1600	-2236	1.40
	333	-1322	-1852	1.40
	343	-1183	-1372	1.16
	353	-1025	-1212	1.18
Reserpin-CO ₂	313	-290	-317	1.09
	333	-211	-272	1.29
	353	-183	-207	1.13
	373	-160	-173	1.08
Reserpin-N ₂ O	313	-489	-610	1.25
	333	-433	-509	1.17
	353	-336	-376	1.12
	373	-254	-272	1.07

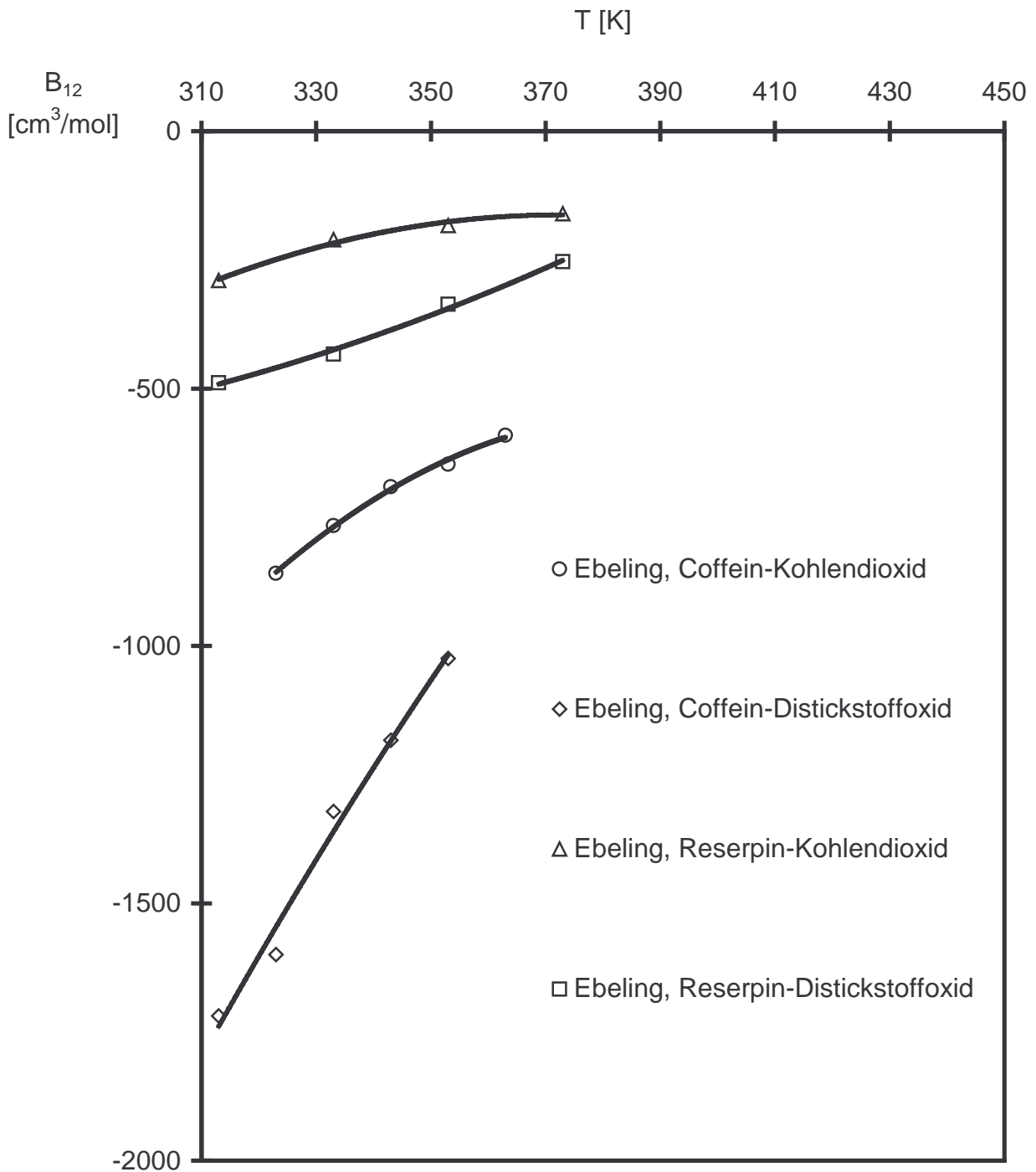


Abbildung 15: Der zweite Wechselwirkungsvirialkoeffizient B_{12} nach Lentz und nach Ebeling als Funktion der Temperatur für alle vier Alkaloid-Gas-Systeme

5.4. Übergangsenergie, Übergangsenthalpie und Übergangsentropie des Alkaloids in den Solvent

5.4.1. Übergangsenergie des Alkaloids in den Solvent

Die Übergangsenergie ΔU ist die Energie, die benötigt wird um ein Mol Alkaloiddampf in komprimierten Gas bei konstanter Solventdichte aufzulösen.

Aus der Temperaturabhängigkeit des Enhancementfaktors bei konstanter Dichte kann man die Übergangsenergie des Alkaloids in den Solvent bestimmen. Dies erfolgt nach einer Gleichung, die ähnlich der Gleichung von Van't Hoff ist:

$$\frac{d \ln E}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = \frac{-\Delta U}{R}$$

(19)

Die Übergangsenergie ergibt sich gemäß Gleichung (19) aus der Steigung der Geraden, die die Temperaturabhängigkeit des Logarithmus des Enhancementfaktors bei konstanter Solventdichte darstellt. Die Werte der Übergangsenergie sind für alle Systeme negativ.

In Tabelle 8 und Abbildung 16 sind die Ergebnisse für die einzelnen Systeme dargestellt. Wie in Abbildung 16 zu sehen ist, zeigt die Dichteabhängigkeit der Übergangsenergie der untersuchten Systeme zwei typische Formen.

Die Systeme, die Coffein enthalten, haben bereits bei den kleinsten vermessenen Dichten einen konstanten Wert erreicht.

Bei den Systemen, die Reserpin enthalten, nimmt der Wert der Übergangsenergie, im Gegensatz zu den coffeinhaltigen Systemen, zunächst stark ab, um mit immer flacher werdender Steigung gegen einen Minimalwert zu streben.

Die Werte der Übergangsenergie für die Systeme, die Coffein enthalten, sind kleiner als die für die reserpinhaltigen Systeme. Mit dem Steigen der Polarität der Gase sinkt die Übergangsenergie in den untersuchten Alkaloid-Gas-Systemen.

Die in dieser Arbeit bestimmten Werte der Übergangsenergie für das System Coffein-Kohlendioxid stimmen gut mit denen von Ebeling [39] überein. Die Werte der Übergangs-

energie für die Systeme Reserpin-Kohlendioxid und Reserpin-Distickstoffoxid stimmen mit denen von H. Stahl [48] überein.

Der relative Fehler bei der Bestimmung der Übergangsenergien beträgt bis zu $\pm 34\%$.

Tabelle 8: Übergangsenergie des Alkaloids in den Solvent bezogen auf 1 Mol Alkaloid, als Funktion der Solventdichte

Solventdichte	ΔU	System
mol/l	kJ/mol	
5,0	-63,96	Coffein-CO ₂
7,5	-68,12	
10,0	-68,66	
12,5	-73,70	
2,5	-70,81	Coffein-N ₂ O
5,0	-76,20	
7,5	-77,58	
2,5	-10,15	Reserpin-CO ₂
5,0	-19,12	
7,5	-23,83	
10,0	-27,48	
2,5	-18,19	Reserpin-N ₂ O
5,0	-23,41	
7,5	-25,66	
10,0	-29,14	

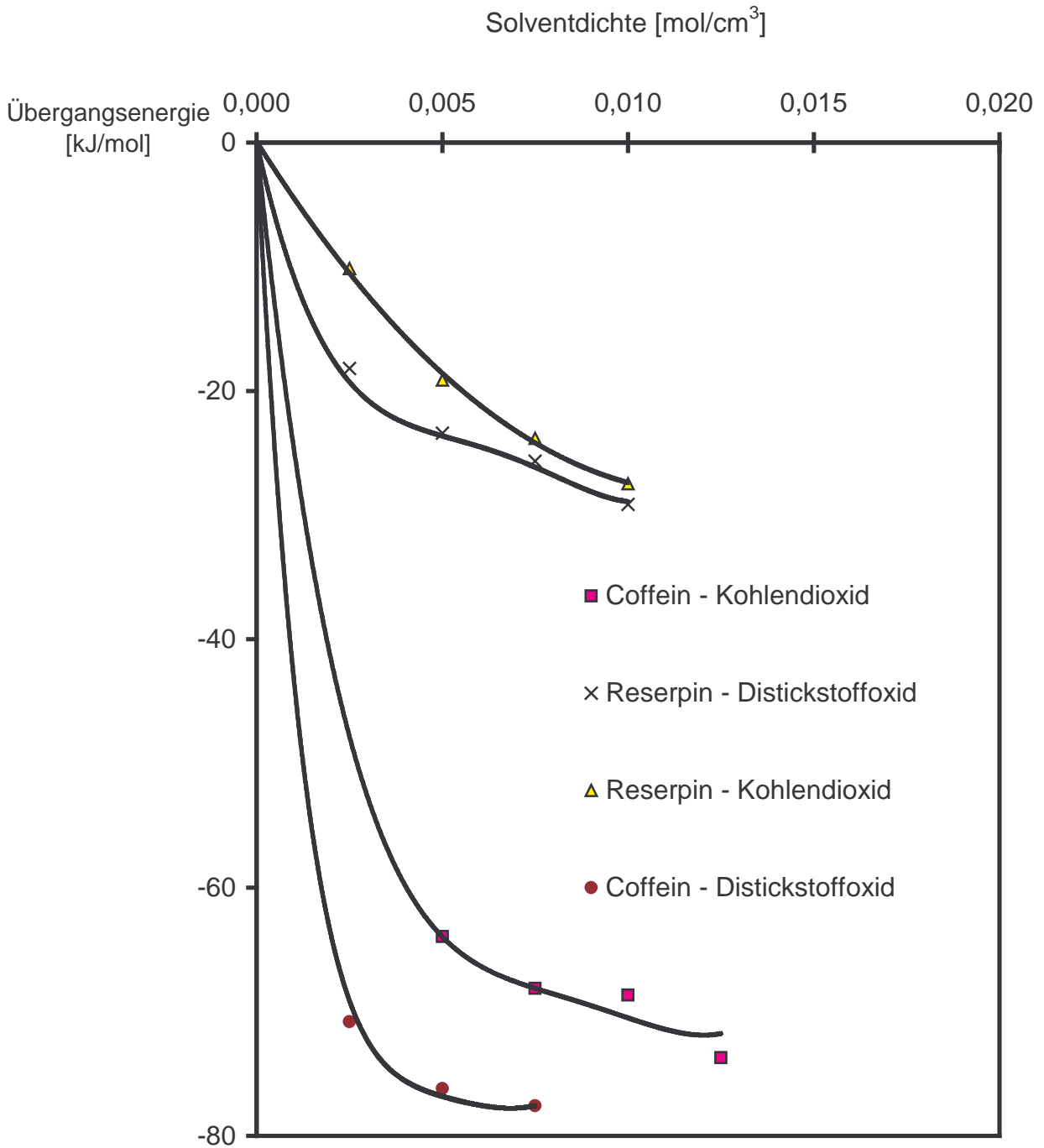


Abbildung 16: Übergangsenergie des Alkaloids in den Solvent als Funktion der Solventdichte für alle vier Alkaloid-Sas-Systeme

5.4.2. Übergangsenthalpie des Alkaloids in den Solvent

Die Übergangsenthalpie ΔH beschreibt den Wärmeeffekt, wenn sich ein Mol Alkaloiddampf in komprimierten Gas isobar auflöst.

Auch die Übergangsenthalpie ΔH lässt sich aus der Temperaturabhängigkeit des Enhancementfaktors mit einer Gleichung, die ähnlich der Gleichung von Van't Hoff ist, berechnen. Im Gegensatz zu der Übergangsenergie wird die Übergangsenthalpie bei konstantem Druck berechnet:

$$\frac{d \ln E}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = \frac{-\Delta H}{R} \quad (20)$$

Da in dieser Arbeit keine Experimente bei konstantem Druck durchgeführt worden sind, sind die Werte des Logarithmus des Enhancementfaktors bei ausgewählten Drücken aus den Isothermen des Logarithmus des Enhancementfaktors als Funktion des Druckes grafisch abgelesen worden. Aus den so erhaltenen Werten sind die Übergangsenthalpien berechnet worden.

In Abbildung 17 sind die Isothermen des Logarithmus des Enhancementfaktors als Funktion des Druckes dargestellt.

Die Werte der isobaren Übergangsenthalpie sind ebenso wie die der Übergangsenergie negativ. Sie sind in Tabelle 9 angegeben. Der niedrigste Enthalpiewert wurde für das System Coffein-Kohlendioxid festgestellt.

In Abbildung 18 ist die Übergangsenthalpie als Funktion des Druckes für alle hier untersuchten Systeme dargestellt. In dem vermessenen Druckbereich nimmt die Kurve der Übergangsenthalpie des Coffein-Kohlendioxid-Systems zunächst stark zu und danach, mit immer flacher werdenden positiven Steigung, strebt sie gegen einen Maximalwert. In dem Coffein-Distickstoffoxid-System nimmt die Kurve der Übergangsenthalpie gleichmäßig über den gesamten Druckbereich ab, ohne einen Minimalwert zu erreichen. Die Kurve der Übergangsenthalpie des Reserpin-Distickstoffoxid-Systems verläuft bis zu einem Druck von 9 MPa mit geringer negativen Steigung und nimmt danach stark ab. In dem Reserpin-Kohlendioxid-System nimmt die Kurve der Übergangsenthalpie gleichmäßig über den gesamten Druckbereich ab, ohne einen Minimalwert zu erreichen.

Wenn eine Extrapolation der Übergangsenthalpien als Funktion des Druckes für alle hier untersuchten Systeme gegen Nullwert des Druckes und gegen Nullwert der Übergangsenthalpie durchgeführt wird, kann man den Verlauf der Kurven mit den Kurven, die aus den Meßwerten der anderen Autoren [39,48] gewonnen sind, vergleichen. Alle Kurven zeigen den zu erwartenden Verlauf.

Die Unsicherheit bei der Bestimmung der Übergangsenthalpien beträgt bis zu $\pm 43\%$.

Tabelle 9: Übergangsenthalpie des Alkaloids in den Solvent, bezogen auf 1 Mol Alkaloid, als Funktion des Druckes

System	P	ΔH
	MPa	kJ/mol
Coffein-CO ₂	9,0	-231,46
	10,0	-142,61
	11,0	-131,31
	12,0	-130,19
	13,0	-126,26
	14,0	-121,49
	15,0	-119,56
	16,0	-117,39
Coffein-N ₂ O	6,0	-101,05
	7,0	-103,12
	8,0	-120,05
	9,0	-123,77
	10,0	-127,49
Reserpin-CO ₂	7,0	-30,60
	8,0	-36,93
	9,0	-40,33
	10,0	-44,32
	11,0	-48,45
	12,0	-53,32
	13,0	-58,35
Reserpin-N ₂ O	7,0	-32,59
	8,0	-35,67
	9,0	-41,31
	10,0	-67,17

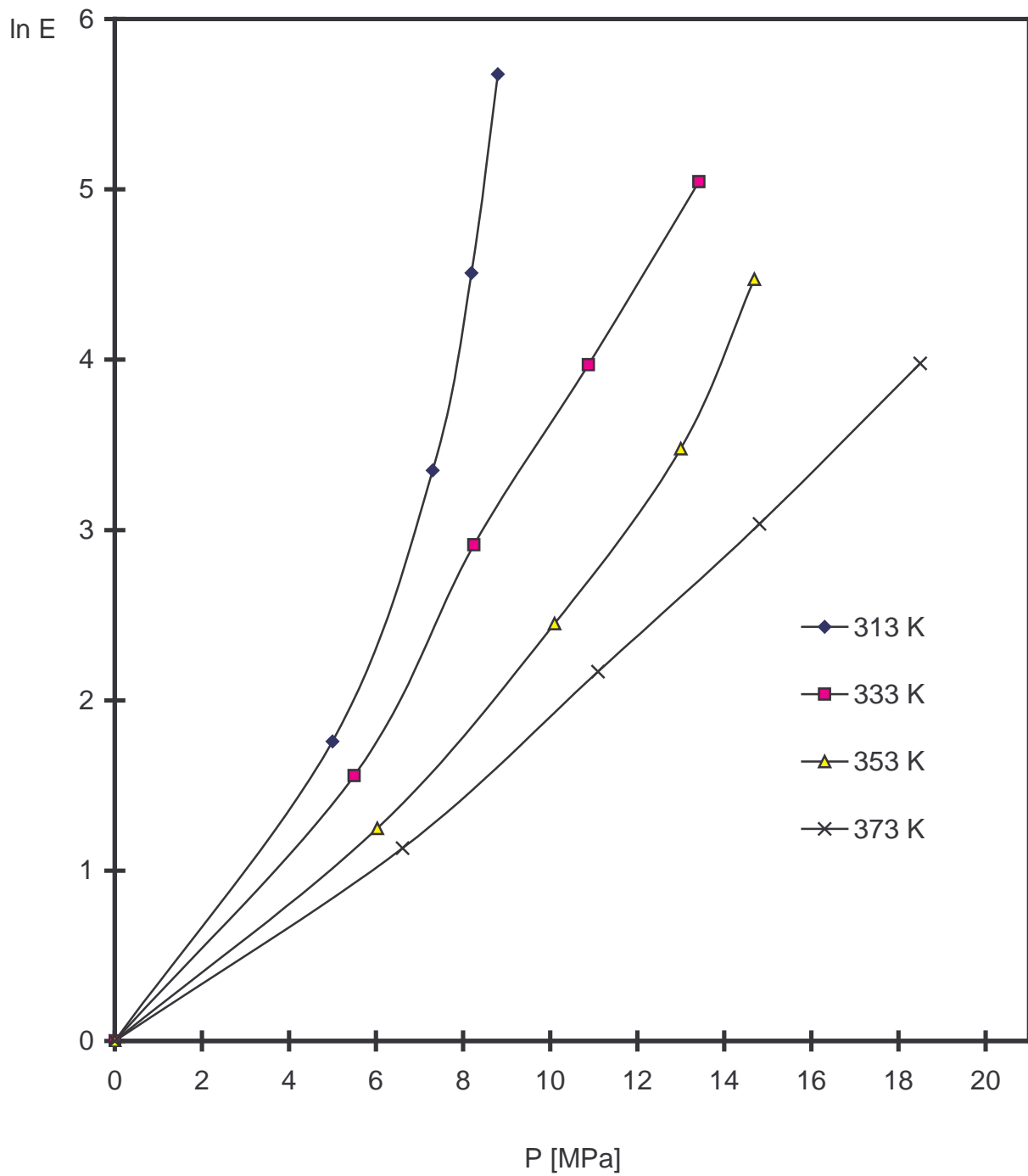


Abbildung17: Isothermen des Logarithmus des Enhancementfaktors als Funktion des Druckes im System Reserpin - Kohlendioxid

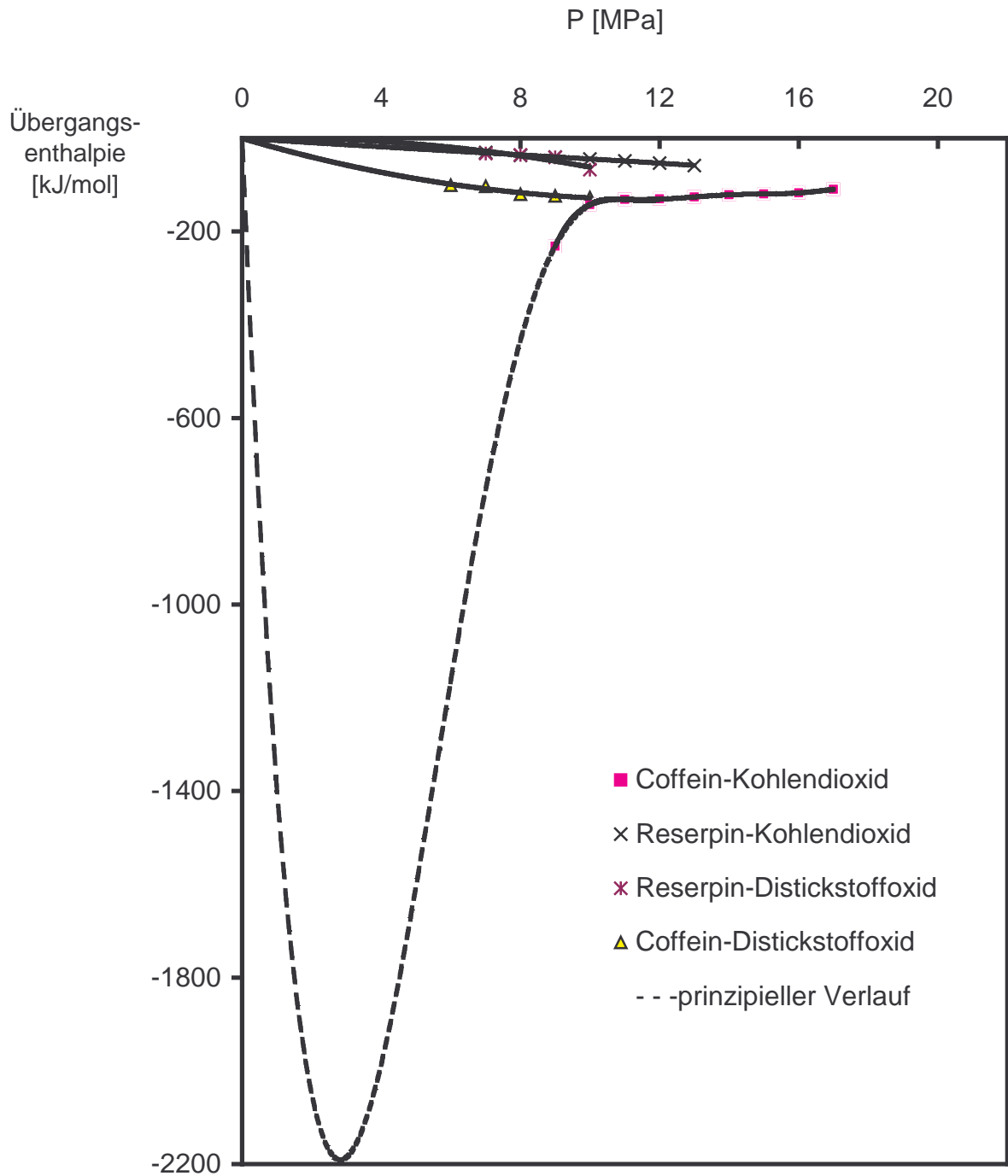


Abbildung 18: Übergangsenthalpie des Alkaloids in den Solvent als Funktion des Druckes für alle vier Alkaloid-Gas-Systeme

5.4.3. Übergangsentropie des Alkaloids in den Solvent

ΔS ist die Übergangsentropie, wenn ein Mol des reinen Alkaloids sublimiert und sich im komprimierten Gas bei konstanter Solventdichte auflöst.

Aus der Temperaturabhängigkeit des Logarithmus des Molenbruches von in dem komprimierten Gas gelöstem Alkaloid bei konstanter Solventdichte oder bei konstantem Druck lassen sich nach Gleichung (21) die Übergangsentropien berechnen:

$$\frac{d \lg y}{d \lg T} = \frac{\Delta S}{R} \quad (21)$$

In dieser Arbeit ist die isochore Übergangsentropie bestimmt worden. Die Werte der berechneten Übergangsentropie als Funktion der Solventdichte sind alle positiv und in Tabelle 10 für die vier untersuchten Systeme angegeben. Die größten Werte erreicht die Übergangsentropie im System Coffein-Kohlendioxid.

Die isochore Übergangsentropien sind in Abbildung 19 als Funktion der Solventdichte für alle vier Alkaloid-Gas-Systeme dargestellt. Die Kurven der Übergangsenthalpie der untersuchten Alkaloid-Solvent-Systeme beginnen mit großen positiven Werten bei kleinen Dichten und nehmen schnell in dem gesamten Dichtebereich ab. Beim Coffein-Distickstoffoxid-System scheint die Kurve bei größeren Dichten gegen einen Wert von 75 kJ/(mol*K) zu streben. Beim System Coffein-Kohlendioxid scheint die Kurve bei größeren Dichten gegen einen Wert von 85 kJ/(mol*K) zu streben. Bei den Systemen, die Reserpin enthalten, ist aus dem sichtbaren Verlauf der Kurven zu erwarten, daß sie bei größeren Dichten gegen einen Wert von 17 kJ/(mol*K) streben.

Die Kurven der Übergangsentropie haben umgekehrten Verlauf wie die Kurven der inneren Übergangsenergie, da die Übergangsentropie mit der Übergangsenergie bei konstanter Dichte durch die folgende Gleichung verbunden ist:

$$\Delta S = -\Delta U * \left[\frac{d\left(\frac{1}{T}\right)}{d \ln E} * \frac{d \ln y}{d \ln T} \right] \quad (22)$$

Die Unsicherheit bei der Bestimmung der Übergangsenthalpien beträgt bis zu $\pm 46\%$.

Tabelle 10: Übergangsentropie des Alkaloids in den Solvent, bezogen auf 1 Mol Alkaloid, als Funktion der Dichte

Solventdichte	ΔS	System
mol/l	kJ/(mol*K)	
5,0	115,81	Coffein-CO ₂
7,5	105,07	
10,0	103,71	
12,5	88,74	
2,5	98,66	Coffein-N ₂ O
5,0	82,44	
7,5	78,29	
2,5	52,08	Reserpin-CO ₂
5,0	34,30	
7,5	32,73	
10,0	18,09	
2,5	49,25	Reserpin-N ₂ O
5,0	33,94	
7,5	27,36	
10,0	17,16	

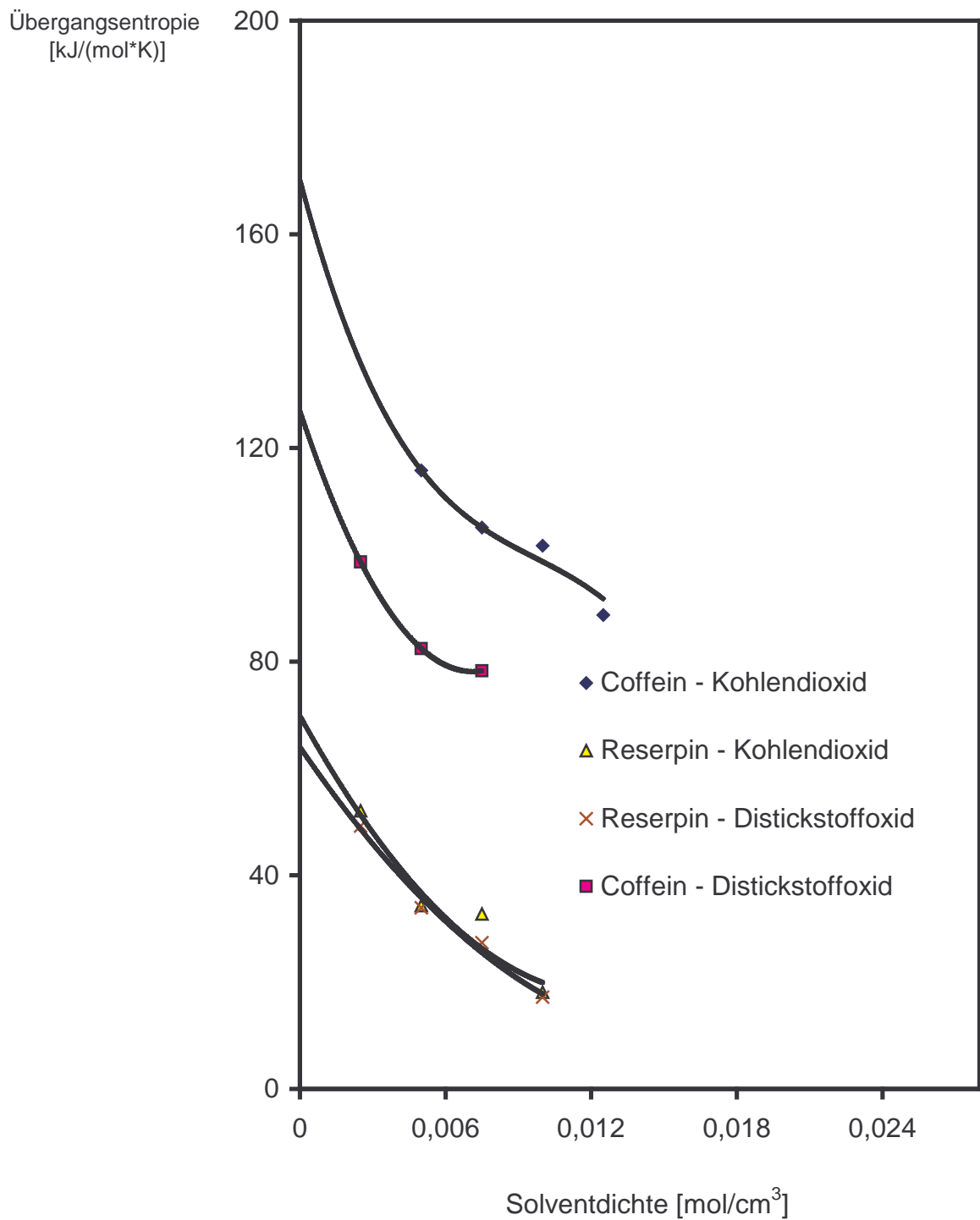


Abbildung 19:Übergangsentropie des Alkaloids in den Solvent für alle vier Alkaloid-Gas- Systeme als Funktion der Solventdichte

6. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden die Lösungsmittleigenschaften von Kohlendioxid und von Distickstoffoxid am Beispiel von den Alkaloiden Coffein und Reserpin untersucht.

Die beiden Alkaloide haben pharmazeutische Bedeutung und die genaue Kenntnis ihres Löslichkeitsverhaltens in komprimierten Gasen ist eine Grundlage für eine Optimierung der Extraktion dieser Stoffe in technischen Prozessen. Die beiden komprimierten Gase wurden wegen ihrer unterschiedlichen Polaritäten als Lösungsmittel ausgewählt.

Die Messungen wurden im Temperaturbereich von 313 bis 373 K und bei Drücken bis nahezu 22 MPa durchgeführt. Die Solventdichten lagen zwischen 2,5 und 12,5 mol/l.

Die Bestimmung der Konzentration an gelöstem Alkaloid in der Fluidphase erfolgte spektroskopisch mittels UV-Lichtabsorption bei 273 nm für die Coffein-Systeme und 267 nm für die Reserpin-Systeme. Die Konzentrationen, die dabei gemessen werden konnten, waren größer als $2,8 \cdot 10^{-7}$ mol/l.

Um die Zusammensetzung der Systeme im Gleichgewicht zu untersuchen, wurde eine Apparatur entwickelt, die im Kern aus einer optischen Zelle mit verstellbaren Saphirfenstern (optische Weglänge: bis 22 mm) besteht. An der Zelle wurden ein Dosierventil und ein Drucksensor montiert. Die Meßapparatur wurde aus Edelstahl (Werkstoffnummer 1.4571) angefertigt.

Die optische Zelle wurde mit temperaturgeeigneten Kunststoffverschraubungen direkt im Meßraum eines UV-Spektrometers montiert.

Das Rühren in der Zelle erfolgte mit einem mit Teflon überzogenen Magneten, der von einem äußeren Magneten in Bewegung gesetzt wurde.

Die Thermostatisierung erfolgte mit einem Halbrundschlauch, der um die gesamte Apparatur gewickelt wurde. Die Temperatur wurde mit einem NiCr-Ni-Mantelthermoelement auf $\pm 0,2$ K genau gemessen. Das Thermoelement befand sich in einem Sackloch in dem Körper der Zelle.

Der Druck wurde mittels eines temperaturkompensierten kapazitiven Drucksensors gemessen. Die Genauigkeit des Drucksensors beträgt $\pm 1\%$, was bei 40 MPa einem Druck von $\pm 0,4$ MPa entspricht.

Durch Löslichkeitsmessungen an dem weitgehend bekannten System Coffein-Kohlendioxid wurde die Eignung der Meßapparatur überprüft.

Die Sublimationsdampfdichten der reinen Alkaloide wurden in Abhängigkeit von der Temperatur mit aus der Literatur entnommenen zweiparametrischen Gleichungen berechnet.

Die Löslichkeit der Alkaloide in den Solventen wurde in Abhängigkeit von der Temperatur und der Solventdichte gemessen. Alle Systeme zeigten die für diese Abhängigkeiten zu erwarteten Verläufe.

Die experimentell gefundenen Konzentrationen lagen zwischen $4,65 \cdot 10^{-6}$ und $1,04 \cdot 10^{-3}$ mol/l für das System Coffein-Kohlendioxid, zwischen $2,8 \cdot 10^{-7}$ mol/l und $5,48 \cdot 10^{-5}$ mol/l für das System Coffein-Distickstoffoxid, zwischen $3,29 \cdot 10^{-7}$ und $2,63 \cdot 10^{-5}$ mol/l für das System Reserpin-Kohlendioxid und zwischen $7,69 \cdot 10^{-7}$ und $3,35 \cdot 10^{-5}$ mol/l für das System Reserpin-Distickstoffoxid.

Die Enhancementfaktoren ergeben sich durch Division der Sättigungskonzentration des Alkaloids durch den Sublimationsdampfdruck des reinen Alkaloids bei der entsprechenden Temperatur. Die in dieser Arbeit berechneten Enhancementfaktoren erreichten Werte bis zu 10^6 und wurden in Abhängigkeit von der Temperatur, dem Druck und der Dichte für alle studierten Systeme tabellarisch angegeben.

Nach der Methode von Ebeling wurde der zweite gemischte Wechselwirkungsvirialkoeffizient B_{12} aus der Dichteabhängigkeit der Enhancementfaktoren bestimmt. Der zweite gemischte Wechselwirkungsvirialkoeffizient B_{12} wurde nach der Methode von Lentz aus der Dichteabhängigkeit des inversen Produktes des Enhancementfaktors und des molaren Solventvolumens bestimmt. Die bestimmte Werte des zweiten gemischten Wechselwirkungsvirialkoeffizienten B_{12} lagen im System Coffein-Kohlendioxid zwischen -859 cm³/mol und -591 cm³/mol für Ebeling und zwischen -1578 cm³/mol und -980 cm³/mol für Lentz; im System Coffein-Distickstoffoxid zwischen -1719 cm³/mol und -1025 cm³/mol für Ebeling und zwischen -2812 cm³/mol und -1212 cm³/mol für Lentz; im System Reserpin-Kohlendioxid zwischen -290 cm³/mol und -160 cm³/mol für Ebeling und zwischen -317 cm³/mol und -173 cm³/mol für Lentz; im System Reserpin-Distickstoffoxid zwischen -498 cm³/mol und -254 cm³/mol für Ebeling und zwischen -610 cm³/mol und -272 cm³/mol für Lentz. Die Ergebnisse der beiden Methoden weichen in manchen Fällen voneinander um den Faktor 1,84 ab. Die nach den beiden Methoden bestimmten Werte des zweiten gemischten Wechselwirkungsvirialkoeffizienten B_{12} zeigen im Gegensatz zu den beiden Coffein-Systemen bei den beiden Reserpin-Systemen eine gute Übereinstimmung.

Die Übergangsenergie des Alkaloids in den Solvent wurde aus der Temperaturabhängigkeit der Enhancementfaktoren bei konstanter Solventdichte berechnet und als Funktion der Dichte dargestellt. Alle Systeme zeigten die zu erwartenden Verläufe für diese Abhängigkeit. Die berechneten Übergangsenergie erreicht Werte von -74 kJ/mol bis -64 kJ/mol für das Coffein-Kohlendioxid-System, von -78 kJ/mol bis -71 kJ/mol für das Coffein-

Distickstoffoxid-System, von -28 kJ/mol bis -10 kJ/mol für das Reserpin-Kohlendioxid-System und von -29 kJ/mol bis -18 kJ/mol für das Reserpin-Distickstoffoxid-System.

Die isobare Übergangsenthalpie des Alkaloids in den Solvent wurde für alle untersuchten Systeme berechnet und in Abhängigkeit vom Druck graphisch dargestellt. Die dabei berechneten Werte lagen für das System Coffein-Kohlendioxid zwischen -232 kJ/mol und -110 kJ/mol, für das System Coffein-Distickstoffoxid zwischen -101 kJ/mol und -124 kJ/mol, für das System Reserpin-Kohlendioxid zwischen -30 kJ/mol und -58 kJ/mol, und für das System Reserpin-Distickstoffoxid zwischen -33 kJ/mol und -67 kJ/mol.

Die Übergangsentropie des Alkaloids in den Solvent wurde für alle vier Systeme bei konstanter Solventdichte berechnet und in Abhängigkeit von der Solventdichte graphisch dargestellt. Die berechnete Werte lagen für das System Coffein-Kohlendioxid zwischen 116 kJ/(mol*K) und 89 kJ/(mol*K), für das System Coffein-Distickstoffoxid zwischen 99 kJ/(mol*K) und 78 kJ/(mol*K), für das System Reserpin-Kohlendioxid zwischen 52 kJ/(mol*K) und 18 kJ/(mol*K) und für das System Reserpin-Distickstoffoxid zwischen 49 kJ/(mol*K) und 17 kJ/(mol*K).

7. Verwendete Formelzeichen

Formelzeichen	Einheit	Bedeutung
A		Extinktion
a		Konstante in der Gleichung der Temperaturabhängigkeit von m
b	cm ³ /mol	Konstante in Gleichung 12
b ₁		Konstante in der Gleichung der Temperaturabhängigkeit von m
B ₁₁	cm ³ /mol	zweiter Virialkoeffizient
B ₁₂	cm ³ /mol	zweiter gemischter Wechselwirkungsvirialkoeffizient
C	mol/l	Konzentration
C ₀	mol/l	Sublimationsdampfdichte
c ₁		Konstante in der Gleichung der Temperaturabhängigkeit von m
C ₁₁₁	cm ³ /mol	dritter Virialkoeffizient
C ₁₁₂	cm ³ /mol	gemischter Wechselwirkungsvirialkoeffizient
d	cm	optische Weglänge
d ₁		Konstante in der Gleichung der Temperaturabhängigkeit von m
D		Tangentesteigung
D ₁₁₁₂	cm ³ /mol	gemischter Wechselwirkungsvirialkoeffizient
f	MPa	Fugazität
ΔH	kJ/mol	Übergangsenthalpie
m		Konstante in Gleichung 12
P	MPa	Druck
p		Konstante in der Gleichung der Temperaturabhängigkeit von b
P ^s	MPa	Dampfdruck
q		Konstante in der Gleichung der Temperaturabhängigkeit von b
R	J/(K·mol)	Allgemeine Gaskonstante
r		Konstante in der Gleichung der Temperaturabhängigkeit

		keit von b
ΔS	$\text{kJ}/(\text{mol}\cdot\text{K})$	Übergangsentropie
T	K	Temperatur
ΔU	kJ/mol	Übergangsenergie
V	cm^3/mol	molares Volumen
y	$\text{mol}_{\text{Alkaloid}}/\text{mol}_{\text{solvent}}$	Molenbruch
g		Gas
s		Feststoff
Φ		Fugazitätskoeffizient
ϵ	$\text{l}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$	molarer Extinktionskoeffizient
ρ	mol/l	molare Solventdichte
NI		Normalliter

8. Literaturverzeichnis

- [1] J.B. Hannay, I. Hogarth, On the solubility of solids in gases, Proc. Roy. Soc., London, 29, 324 (1879)
- [2] E. H. Büchner, Flüssige Kohlensäure als Lösungsmittel, Z. Phys. Chem. 54, 665-688 (1906)
- [3] H. Braune, F. Strassmann, Über die Löslichkeit von Jod in gasförmige Kohlensäure, Z. Phys. Chem. A, 143, 225-243 (1929)
- [4] I. M. Müller, E. Schlittler, H. I. Bein, Reserpin, der sedative Wirkstoff aus Rauwolfia serpentina Benth., Experientia Vol. 8, 338 (1952)
- [5] A.H. Ewald, W. B. Jepson, J.S. Rowlinson, The solubility of solids in compressed gases, Discuss Faraday Soc 15, 238-243 (1953)
- [6] H. A. Rose, E. Lily, Crystallographic data for reserpine and 84. reserpine alcohol hydrate, Anal. Chem., 26, 1245-1246 (1954)
- [7] L. Dorfman, A. Furlenmeier, C. F. Huebner, Die Konstitution des Reserpins, Fasciculus, Vol. 37, No. 7, 59-61 (1954)
- [8] J. Eisenbrand, D. Pfeil, Beitrag zur Bestimmung des Coffeins in verschiedenen Lebensmitteln, Z. anal. Chem., Bd. 151, 242-258 (1956)
- [9] E.U. Franck, Zur Löslichkeit fester Stoffe in verdichteten Gasen, Z. physik. Chem. Neue Folge Bd. 6, Heft 5/6, 345-355 (1956)
- [10] H. Kaiser, H. Specker, Bewertung und Vergleich von Analysenverfahren, Z. Anal. Chem. 149, ½ Heft, 46-66 (1956)
- [11] Acta Cryst., 11, 453 (1958)
- [12] J. Couch, K. A. Kobe, Volumetric behaviour of N₂O, J. Chem. Eng. Data 6, 229 (1961)
- [13] Gmelin, Handbuch der anorganische Chemie, Verlag Chemie, Berlin (1963)
- [14] K. Zosel, DBP 1493190 (1964)
- [15] J. Holubek, O. Stroup, Spectral data and physical constants of alkaloids, Heyda & Sons Ltd., London, 227 (1965)
- [16] J. Chrastil, Solubility of solids and liquids in supercritical gases, J. Phys. Chem., 86, 3016-3021 (1982)
- [17] IUPAC, International thermodynamic tables of the fluid state: carbon dioxide, Pergamon Press, Oxford (1973)
- [18] The Merck Index, 9th ed, Merck&Co inc., Rahway USA (1976)

- [19] International thermodynamic tables of the fluid state 3, Carbon dioxide 1 ed. xxviii, Angeis, Selby I Hrsg, (1976)
- [20] E. Stahl, W. Schilz, E. Schütz, E. Willing, Ein Schnellverfahren zur mikroanalytischen Beurteilung des Lösungsvermögens überkritischer Gasen, Angew. Chem. 90, 778-785 (1978)
- [21] G. Wilke, Extraktion mit überkritischen Gasen – ein Vorwort, Angew. Chem. 90/10, 747-748 (1978)
- [22] Properties of water and steam in SI-units, Springer-Verlag Berlin (1979)
- [23] E. Stahl, W. Schilz, Mikroanalytische Untersuchungen zur Löslichkeit von Naturstoffen in überkritischen Kohlendioxid, Talanta Vol. 26, 675-679, Pergamon Press Ltd (1979)
- [24] H. Lentz, Thermodynamische Eigenschaften binärer Mischungen im kritischen Bereich, Hochschulverlag- Stuttgart, ISBN 3-8107-2067-4 (1979)
- [25] G. Brunner, S. Peter, Zum Stand der Extraktion mit komprimierten Gasen, Chem.-Ing.-Tech. 53, 529-542 (1981)
- [26] E. Willing, Extraktion von Alkaloiden mit überkritischen Gasen, Dissertation, Saarbrücken (1981)
- [27] H. Netzer, K. Neugeboren, H. Bote, H. K. Cammenga, Zwei einfache, einander ergänzende Methoden zur Messung der Löslichkeit fester Stoffe in Flüssigkeiten, GIT Fachz. Lab. 26, 299-303 (1982)
- [28] Eigenschaften der Kohlensäure, Carbo Kohlensäurewerke GmbH&Co.Kg (1983)
- [29] H. J. Gähns, Applications of atmospheric gases in high pressure extraction, Ber. Bunsengens. Phys. Chem. 88, 894-897 (1984)
- [30] H. Ebeling, E. U. Franck, Spectroscopic determination of caffeine solubility in supercritical carbon dioxide, Ber. Bunsengens. Phys. Chem. 88, 862-865 (1984)
- [31] J. Vidal, Phase equilibria and density calculations for mixtures in the critical range with simple equations of state, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 88, 784-791, (1984)
- [32] U. K. Deiters, I. Swaid, Calculation of fluid-fluid and solid-fluid phase equilibria in binary mixtures at high pressures, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 88, 791-796 (1984)
- [33] Krupp Stahl AG, Nichtrostende Stähle, Druckschrift Nr. 4102, Bochum (1984)
- [34] J. M. Prausnitz, R. L. Cotterman, D. Dimitrelis, Supercritical-fluid extraction calculations for high-boiling petroleum fractions using propane. Application of continuous thermodynamics, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 88, 796-801 (1984)

- [35] H. Lentz, M. Gerig, J. Schulmeyer, Dynamic solubility measurements of coffeine in carbon dioxide and in carbon dioxide saturated with water, *Physica* 139 & 140 B, 70-72 (1986)
- [36] J. Hidalgo, P.P. Tejada, M. A. Muñoz, A. Maestre, Quantum yields and other spectrofluorimetric characteristics of some Rauwolfia alkaloids, *Pharm. Act. Helv.* 3 (1986)
- [37] J. Hidalgo, D. G. Arjona, E. Roldan, M. Sanchez, Fluorescence lifetimes of some Rauwolfia alkaloids, *J. of Molecular Structure* 143, 501-504 (1986)
- [38] Deutsches Arzneibuch, Deutscher Apotheker Verlag, 9. Ausgabe, Stuttgart (1986)
- [39] H. D. Ebeling, Löslichkeit von Feststoffen in hochkomprimierten, überkritischen Gasen – untersucht am Beispiel des Coffeins, Dissertation, Universität Karlsruhe (1987)
- [40] H. Lentz, Solubilities of solids in compressed gases, a new attempt to discribe and to calculate, *Proced. 11. AIRAPT Intern. Cof. Kiew* (1987)
- [41] H. Wagner, Drogen und ihre Inhaltsstoffe, Phramazeutische Biologie (1988)
- [42] J. R. Kim, H. Lentz, Solubilities and second cross-virial coefficients of coffeine in amonia, *Fluid Phase Equilibria* 41, 295-302 (1988)
- [43] J. Stöekigt, Alkaloidbiosynthese in Rauwolfia, *GIT Fachz. Lab.* 6, 608-615 (1988)
- [44] K. P. Johnston, G. J. McFann, D. G. Peck, R. M. Lemert, Desing and characterization of the molecular environment in supercritical fluids, *Fluid Phase Equilibria*, 52, 337-346 (1989)
- [45] M. L. Gygnarowicz, Equilibrium solubilities of β -carotene in supercritical carbon dioxide, *Fluid Phase Equilibria*, 59, 57-71 (1990)
- [46] R. M. Lemert, K. P. Johnston, Solubilities and selectivities in supercritical fluid mixtures near critical end points, *Fluid Phase Equilibria*, 59, 31-55 (1990)
- [47] P. Balbuena, E. Campanella, L. Gribaudo, Supercritical phase behaviour: Description of the solubility of binary solid mixtures in a supercritical solvent with a lattice gas model, *Fluid Phase Equilibria*, 62, 225-238 (1990)
- [48] H. Stahl, Das Löslichkeitsverhalten von drei Indolalkaloiden in komprimiertem CO₂, N₂O und NH₃, Disertation, Universität Siegen, ISDN 3-86111-244-2 (1992)
- [49] H. D. Cochran, S. Karaborni, P. T. Cummings, Solvation in supercritical water, *Fluid Phase Equilibria*, 71, 1-16 (1992)
- [50] G. Brunner, M. Johannsen, Solubilities of the xanthines coffeine, theophylline and theobromine in supercritical carbon dioxide, *Fluid Phase Equilibria*, 95, 215-226 (1994)
- [51] G. Brunner, Gas extraction, Steinkopff Gb. Darmstadt, ISBN 3-7985-0944-1 (1994)

- [52] X. Nanping, W. Zhaohui, D. Junhang, S. Jun, Estimation of solubility of solids in supercritical carbon dioxide, Chinese J. of Chem. Eng., 5(1) 29-37 (1997)
- [53] Messer, Gase hoher Reinheit, Auflage 3 (1997)
- [54] M. G. Baer, P. Mazzafera, M. D. A. Saldaña, R. S. Mohamed, Extraction of purine alkaloids from Mate (*Ilex Paraguariensis*) using supercritical CO₂, J. Agric. Food Chem. Vol.48, 3804-3808 (1999)
- [55] Shimadzu double-monochromator recording spectrophotometer, Shimadzu Corporation, Kyoto, Japan
- [56] Boehringer Ingelheim, Datenblätter Alkaloide, s.53

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. H. Lentz für die interessante Themenstellung und sein stetes, förderndes Interesse bei der Durchführung der Arbeit.

Herrn Prof. Dr. Meixner danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferates.

Ich möchte Herrn Dr. Mihm für die zahlreichen Diskussionen und unzählige wertvolle Tipps und Hinweise danken.

Bei allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe für Laboratoriums- und Verfahrenstechnik möchte ich mich für die geleistete Unterstützung und die angenehme Atmosphäre bedanken.

Den Mitarbeitern der mechanischen Werkstatt sei für die Hilfen beim Aufbau der Apparatur und für die schnelle Hilfe bei den Reparaturen gedankt.

Bei allen meinen Freunden möchte ich mich an dieser Stelle für die besondere Rücksichtnahme und Unterstützung während der Durchführung dieser Arbeit bedanken.