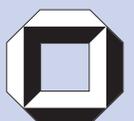


Ortrud Aschenbrenner

---

**Untersuchungen zu  
Phasengleichgewichten  
und Transportvorgängen  
gelöster Metallverbindungen  
in überkritischem  
Kohlendioxid**

---





Ortrud Aschenbrenner

**Untersuchungen zu Phasengleichgewichten und  
Transportvorgängen gelöster Metallverbindungen  
in überkritischem Kohlendioxid**



# **Untersuchungen zu Phasengleichgewichten und Transportvorgängen gelöster Metallverbindungen in überkritischem Kohlendioxid**

von  
Ortrud Aschenbrenner



---

universitätsverlag karlsruhe

Dissertation, Universität Karlsruhe (TH)  
Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik,  
Tag der mündlichen Prüfung: 29.10.2007

## **Impressum**

Universitätsverlag Karlsruhe  
c/o Universitätsbibliothek  
Straße am Forum 2  
D-76131 Karlsruhe  
www.uvka.de



Dieses Werk ist unter folgender Creative Commons-Lizenz  
lizenziert: <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/de/>

Universitätsverlag Karlsruhe 2008  
Print on Demand

ISBN: 978-3-86644-195-8





# **Untersuchungen zu Phasengleichgewichten und Transportvorgängen gelöster Metallverbindungen in überkritischem Kohlendioxid**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

**Doktors der Ingenieurwissenschaften  
(Dr.-Ing.)**

der Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik  
der Universität Karlsruhe (TH)  
genehmigte

**Dissertation**

von

Dipl.-Ing. Ortrud Aschenbrenner  
geboren in Böblingen

Referent: Prof. Dr.-Ing. Karlheinz Schaber

Korreferent: Prof. Dr. Eckhard Dinjus

Tag des Kolloquiums: 29. Oktober 2007



## Danksagung

Zu allererst möchte ich mich bei Herrn Prof. K. Schaber herzlich bedanken für sein Interesse an meiner Arbeit und die fruchtbaren Diskussionen, die mir stets neue Motivation gaben. Bei Herrn Prof. E. Dinjus bedanke ich mich für die Möglichkeit, die Arbeit im Institut für Technische Chemie, Bereich Chemisch-Physikalische Verfahren, im Forschungszentrum Karlsruhe durchzuführen. Dank geht auch an Herrn Dr. Nicolaus Dahmen für das große Vertrauen, das er in mich hatte, und die Freiheit und Verantwortung, die er mir überließ.

Besonders danke ich Stephen Kemper, der im Rahmen seiner Diplomarbeit einen wichtigen Beitrag zu dieser Arbeit geleistet hat und mir eine große Hilfe war.

Achim Schüle von der Universität Stuttgart danke ich für die Monolithproben. Bei Sebastian Steigerwald bedanke ich mich für die BET-Messungen. Dank geht auch an Annette Janssen für die Einführung in die IR-Spektroskopie. Allen Mitarbeitern der mechanischen Werkstatt und der Elektrowerkstatt danke ich für die Unterstützung beim Bau der neuen Apparatur.

Allen Projektpartnern danke ich für die hervorragende Atmosphäre und gute Zusammenarbeit. Ganz besonderer Dank geht an Dr. Ulrich Fehrenbacher und Prof. Thomas Hirth für die Möglichkeit, einige Monate im Fraunhofer-ICT zu arbeiten. Den dortigen Kollegen Ulrich Fehrenbacher, Steffen Unser, Ralf Goldberg, Jürgen Graf, Detlef Rückert, Rainer Schweppe, Otto Grosshardt und Rüdiger Klotz danke ich für die herzliche Aufnahme und gute Atmosphäre „auf dem Berg“.

Ganz besonders herzlich bedanken möchte ich mich bei Pia Griesheimer für stete und wertvolle Unterstützung in allen möglichen und unmöglichen technischen, organisatorischen und sozialen Problemen. Herzlicher Dank auch an Piotr Makarczyk für hervorragende Zusammenarbeit beim Aufbau der Apparatur und für die erfolgreiche Umwandlung einer Ingenieurin in eine halbe Chemikerin.

Cezar Ionescu, Sebastian Steigerwald, Guram Khelashvili und Silke Behrens danke ich für die gute Kooperation bei Benutzung der Apparatur und des UV/Vis-Spektrometers. Besonders bedanken möchte ich mich auch bei Andrea Kögel für unschätzbare wertvolle Gespräche.

Herzlich danken möchte ich Piotr Makarczyk, Danuta Seredynska, Gökçen Akgül, Stephan Flicker, Silke Hermann, Franziska Spieler, Andreas Brinkmann, Pedro D'Jesus, Fatima Mesri, Daniel Richter, Ann-Kathrin Andresen, Johannes Pfeiffer, Alexander Oberhof, Michael Leibold, Maria Debu, Jakub Sypien, Kacper Cerny, Erika Ember, Cezar Ionescu, Alain Dominguez, Andrzej Krupka, Gerd Ullrich und allen anderen für gute Stimmung und wunderbare Atmosphäre in Büro, Labor und darüber hinaus. Danke allen Mitarbeitern des Instituts für nette Worte auf dem Flur. Außerdem danke an alle im Hintergrund, die durch ihre Arbeit einen reibungslosen Ablauf des Institutsbetriebs ermöglichten.

Zu guter Letzt herzlichen Dank an Anne, Gökçen, Danuta, Pedro, Nawel und Pia für wahre Freundschaft, an alle anderen Freunde, die mich in meiner Zeit in Karlsruhe kürzer oder länger begleitet haben, und an meine Familie.



# Inhalt

Symbolverzeichnis.....	iv
I EINLEITUNG.....	1
1 Motivation und Zielsetzung.....	1
2 Auswahl geeigneter Vorläuferverbindungen.....	5
2.1 SFRD-Prozess in der Literatur.....	5
2.2 Kriterien für die Auswahl geeigneter Vorläuferverbindungen.....	7
2.3 Gruppen von literaturbekannten Metallkomplexen.....	8
2.4 Bewertung und Auswahl.....	10
3 Grundlagen.....	12
3.1 Metallorganische Verbindungen.....	12
3.1.1 Allgemeine Eigenschaften.....	12
3.1.2 Beta-Diketonate.....	13
3.1.3 Cyclopentadienyle.....	14
3.1.4 Weitere Liganden.....	15
3.2 Überkritisches Kohlendioxid.....	16
3.3 Löslichkeit in überkritischen Fluiden.....	18
3.4 Beladung poröser Trägermaterialien.....	20
4 Stand der Forschung.....	23
4.1 Löslichkeit metallorganischer Verbindungen in Kohlendioxid.....	23
4.2 Transportprozesse in überkritischem Kohlendioxid.....	24
4.3 Fazit.....	25
II EXPERIMENTELLER TEIL.....	26
5 Experimentelle Ermittlung der Löslichkeit.....	26
5.1 Übersicht über die untersuchten Substanzen.....	26
5.2 Löslichkeitsmessung mit dynamischer Methode.....	28
5.2.1 Apparatur und Versuchsdurchführung.....	28
5.2.2 Voruntersuchungen zur Sättigung.....	32
5.3 Löslichkeitsmessung mittels Kreislaufführung.....	33

5.3.1	Apparatur und Versuchsdurchführung.....	33
5.3.2	UV/Vis-Spektroskopie für die quantitative Analyse.....	37
5.4	Fehlerbetrachtung.....	40
5.4.1	Dynamisch-gravimetrische Apparatur.....	40
5.4.2	Apparatur mit Kreislaufführung.....	42
5.5	Validierung mit Naphthalin als Referenzsubstanz.....	43
6	Experimentelle Ermittlung der Beladungskinetik.....	45
6.1	Mögliche Methoden zur Messung der Beladungskinetik.....	45
6.2	Vorstellung einer neuen Methode zur Messung der Beladungskinetik.....	47
6.3	Entwicklung und Optimierung der Messmethode.....	50
6.4	Verwendete Materialien.....	52
6.5	Quantitative Analyse mittels online-UV/Vis-Spektroskopie.....	53
6.6	Auswertung der Versuche.....	55
6.7	Fehlerbetrachtung.....	58
III	ERGEBNISSE UND DISKUSSION.....	60
7	Löslichkeit von Metallverbindungen in überkritischem CO <sub>2</sub> .....	60
7.1	Stabilität der metallorganischen Verbindungen.....	60
7.2	Löslichkeit von Pt(cod)(me) <sub>2</sub> in CO <sub>2</sub> .....	61
7.3	Einfluss der Liganden auf die Löslichkeit von Metallverbindungen.....	64
7.4	Einfluss des Zentralatoms auf die Löslichkeit von Metallverbindungen....	70
7.5	Modelle zur Beschreibung der Löslichkeit.....	81
7.5.1	Modellierung der Löslichkeit von Pt(cod)(me) <sub>2</sub> in CO <sub>2</sub> .....	81
7.5.2	Korrelation der Löslichkeiten mit Moleküleigenschaften.....	85
8	Beladung von Trägermaterialien mit Pt(cod)(me) <sub>2</sub> in CO <sub>2</sub> .....	92
8.1	Zuverlässigkeit der Messmethode.....	92
8.2	Einfluss des Trägermaterials auf den Beladungsverlauf.....	96
8.3	Einfluss der Konzentration auf den Beladungsverlauf.....	99
8.4	Einfluss der Temperatur auf den Beladungsverlauf.....	102
8.5	Beladungsgleichgewicht.....	104
8.6	Beladungskinetik.....	110
9	Schlussfolgerungen und Ausblick.....	121
IV	LITERATUR.....	125

---

V ANHANG.....	130
A. Verweilzeit des Fluids in der Sättigungszelle.....	130
B. Ermittlung des Volumens der Probenschleife.....	131
C. Experimentell ermittelte Dichte von CO <sub>2</sub> .....	133
D. Ermittlung des Volumens der Kreislaufapparatur.....	134
D.1 Löslichkeitsmessungen.....	134
D.2 Beladungsmessungen.....	135
E. Geometrie der verwendeten Trägermaterialien.....	136
F. Abschätzung der Volumenänderung durch das Trägermaterial.....	137
G. IR-Spektren der untersuchten Metallverbindungen.....	138
H. Löslichkeitsdaten für Pt(cod)(me) <sub>2</sub> in CO <sub>2</sub> .....	146
I. Modellierung der Adsorptionskinetik mit MATLAB.....	147

## Symbolverzeichnis

### Lateinische Buchstaben

$a$	K	Modellparameter
$A$	-	Absorption von Licht
$a_{BET}$	$\text{m}^2 \text{kg}^{-1}$	Spezifische Oberfläche
$b$	-	Modellparameter
$B$	$\text{kg kg}^{-1}$	Beladung
$c$	$\text{kg m}^{-3}$	Massenkonzentration
$c$	-	Modellparameter
$c^*$	$\text{kg m}^{-3}$	Konzentration bei Beladungsversuch ohne Trägermaterial
$c_0$	$\text{kg m}^{-3}$	Massenkonzentration bei Versuchsbeginn
$c_a$	$\text{kg m}^{-3}$	Berechnete Anfangskonzentration
$c_e$	$\text{kg m}^{-3}$	Berechnete Endkonzentration
$c_{Gerade}$	-	Achsenabschnitt der Kalibriergeraden
$c_m$	$\text{mol m}^{-3}$	Molare Konzentration
$c_v = 2,9979 \cdot 10^8$	$\text{m s}^{-1}$	Lichtgeschwindigkeit
$d$	m	Optische Schichtdicke
$d$	m	Mittlerer Moleküldurchmesser
$E$	J	Energie
$h = 6,626 \cdot 10^{-34}$	J s	Plancksches Wirkungsquantum
$\Delta H$	$\text{J mol}^{-1}$	Lösungsenthalpie
$k$	-	Modellparameter
$k_{\text{ads}}$	$\text{m}^3 \text{kg}^{-1} \text{s}^{-1}$	Geschwindigkeitskoeffizient für die Adsorption bezüglich $c$
$k_{\text{ads}}$	$\text{s}^{-1}$	Geschwindigkeitskoeffizient für die Adsorption bezüglich $x$
$k_{\text{des}}$	$\text{s}^{-1}$	Geschwindigkeitskoeffizient für die Desorption
$m$	kg	Masse
$M$	$\text{kg mol}^{-1}$	Molare Masse
$m_0$	kg	Einwaage Substanz

$M_{\text{Atom}}$	u	Atommasse
$m_{\text{Gerade}}$	-	Steigung der Kalibriergeraden
$m_{\text{Korrektur}}$	kg	Massenkorrekturwert
$m_{\text{Träger}}$	kg	Masse des Trägermaterials
$N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$	$\text{mol}^{-1}$	Avogadro-Zahl
$p$	Pa	Druck
$p_c$	Pa	Kritischer Druck
$Q$	$\text{kg kg}^{-1}$	Beladungskapazität
$R = 8,314$	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	Allgemeine Gaskonstante
$S$	$\text{mol mol}^{-1}$	Löslichkeit
$S_c$	$\text{kg m}^{-3}$	Löslichkeit
$t$	s	Zeit
$T$	K	Temperatur
$t_a$	s	Modellparameter
$T_c$	K	Kritische Temperatur
$t_e$	s	Modellparameter
$T_{\text{melt}}$	$^{\circ}\text{C}$	Schmelztemperatur
$T_{\text{Pumpe}}$	K	Temperatur in der Spritzenpumpe
$T_{\text{SZ}}$	K	Temperatur in der Sättigungszelle
$t_T$	s	Totzeit
$V$	$\text{m}^3$	Volumen
$V_{\text{App}}$	$\text{m}^3$	Apparaturvolumen
$V_{\text{App},0}$	$\text{m}^3$	Apparaturvolumen ohne Beladungszelle
$V_{\text{MK}}$	$\text{m}^3$	Volumen des Messkolbens
$V_{\text{PS}}$	$\text{m}^3$	Volumen der Probenschleife
$x$	$\text{mol mol}^{-1}$	Stoffmengenanteil
$x_0$	$\text{mol mol}^{-1}$	Stoffmengenanteil bei Versuchsbeginn
$z_{\text{Lig}}$	-	Zahl der Liganden

### Griechische Buchstaben

$\alpha$	$K^{-1}$	Wärmeausdehnungskoeffizient
$\varepsilon$	$m^2 kg^{-1}$	Massenbezogener dekadischer Extinktionskoeffizient
$\varepsilon_m$	$m^2 mol^{-1}$	Molarer dekadischer Extinktionskoeffizient
$\delta$	$Pa^{0,5}$	Löslichkeitsparameter
$\lambda$	m	Wellenlänge
$\rho$	$kg m^{-3}$	Dichte
$\theta$	-	Bedeckungsgrad

### Abkürzungen

acac	Acetylacetonat
cod	Cyclooctadien
cp	Cyclopentadienyl
CVD	Chemical Vapor Deposition
F	Überkritischer Zustand
G	Gasförmiger Zustand
IR	Infrarot
irr	Irreversibel
L	Flüssiger Zustand
LCEP	Lower critical end point
me	Methyl
PEMFC	Proton Exchange Membrane Fuel Cell
PVD	Physical Vapor Deposition
rev	Reversibel
S	Fester Zustand
SFRD	Supercritical Fluid Reactive Deposition
thd	Tetramethylheptandionat
UCEP	Upper critical end point
UV/Vis	Ultraviolett und sichtbares Licht

# I EINLEITUNG

## 1 Motivation und Zielsetzung

Funktionelle Beschichtungen mit Edelmetallen spielen in verschiedenen industriellen Zweigen eine große Rolle. So werden für die Abgasreinigung in Kraftfahrzeugen nach heutigem Stand der Technik Katalysatoren benötigt, die Platin, Palladium oder Rhodium enthalten. Diese Edelmetalle katalysieren die Umsetzung der im Abgas enthaltenen Schadstoffe Kohlenmonoxid (CO), Kohlenwasserstoffe ( $C_mH_n$ ) und Stickoxide ( $NO_x$ ) zu Kohlendioxid ( $CO_2$ ), Wasser ( $H_2O$ ) und Stickstoff ( $N_2$ ) (Ullmann 2002, Koltsakis 1997, Heck 2001). Die Metalle werden hierfür in der Regel auf einen porösen monolithischen Träger mit Wabenstruktur aufgebracht, wobei nach Möglichkeit die große innere Oberfläche des Trägers erhalten bleiben soll, um eine effektive Katalyse zu erreichen.

Auch in der Technik der Brennstoffzellen werden Metallbeschichtungen eingesetzt. Der nach heutigem Stand aussichtsreichste Brennstoffzellentyp für zukünftige mobile Anwendungen der Brennstoffzelle, z.B. in Kraftfahrzeugen, ist die sogenannte PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell), an der seit einigen Jahren verstärkt geforscht wird (Bernay 2002, Stone 2002). Dabei kommen als Energieträger sowohl Wasserstoff als auch Methanol in Frage. Als protonenleitende Membran zwischen der Anoden- und der Kathodenkatalysatorschicht dienen in diesem Brennstoffzellentyp Polymermembranen. Die Membranen werden mit Platin und Ruthenium beschichtet und zwischen den porösen Kohlenstoffelektroden verpresst (Bernay 2002, Chang 2002, Ullmann 2002). Die Metalle dienen hierbei als Katalysator für die elektrochemischen Reaktionen. Für eine größtmögliche Effizienz der Brennstoffzelle müssen die katalytisch aktiven Metalle möglichst fein auf der Membran verteilt sein.

Ein weiteres großes Anwendungsfeld für funktionelle Beschichtungen liegt im Bereich der Elektronik. Um auf isolierenden Materialien elektrisch leitende Kontakte zu erhalten, werden diese Materialien häufig mit leitfähigen Metallen wie Kupfer, Silber oder Gold beschichtet. Zusätzliche Beschichtungen mit anderen Metallen ermöglichen die Einstellung erwünschter Eigenschaften wie zum Beispiel Festigkeit oder Korrosionsbeständigkeit. Für die Herstellung von Leiterplatten beispielsweise werden dünne Beschichtungen aus Kupfer, Nickel und Gold verwendet (Ullmann 2002). Auch in speziellen Anwendungen wie zum Beispiel Wellenleitern, medizinischen Sonden oder magnetischen Beschichtungen werden dünne Metallfilme aus Kupfer, Silber, Eisen, Nickel oder Cobalt eingesetzt. Derartige Beschichtungen im Bereich der Elektronik müssen im allgemeinen gleichmäßig und frei von Verunreinigungen sein sowie eine gute Haftung auf dem Untergrund aufweisen.

In allen erwähnten Anwendungsbereichen werden an die funktionellen Beschichtungen hohe Anforderungen gestellt. In der Regel sind eine gleichmäßige Schichtdicke sowie eine gute Haftung der Beschichtung auf dem Untergrundmaterial Voraussetzung. Die Reinheit des metallischen Films ist ebenfalls von Bedeutung. Bei einer Beschichtung aus verschiedenen Metallen spielt weiterhin die Verteilung der Komponenten in der Schicht eine wichtige Rolle. Für eine optimale Funktion und hohe Wirtschaftlichkeit ist außerdem eine möglichst geringe Schichtdicke anzustreben, die im Idealfall nur wenige Nanometer beträgt.

Zum Aufbringen von dünnen Metallschichten auf feste Trägermaterialien werden in der Industrie bisher verschiedene Verfahren verwendet. Am weitesten verbreitet sind elektrochemische Beschichtungsverfahren. Hierbei kann unterschieden werden zwischen elektrolytischer Galvanisierung, chemischer Galvanisierung und Tauchverfahren (Ullmann 2002). Die elektrolytische Galvanisierung wird am häufigsten verwendet. Dabei wird in einer Elektrolysezelle das abzuscheidende Metall in Form von Ionen in einer meist wässrigen Elektrolytlösung vorgelegt. Als Kathode dient das zu beschichtende Trägermaterial. Beim Anlegen eines elektrischen Stroms werden die Metallionen an der Kathode elektrochemisch umgesetzt, und es entsteht ein Metallfilm auf dem Träger. Für die chemische Galvanisierung wird im Gegensatz dazu kein elektrischer Strom verwendet. Statt dessen wird die Umsetzung der Metallionen durch Zusatz eines Reagenzes herbeigeführt, und die Bildung des Metalls erfolgt direkt aus der Lösung. Eine Vorbehandlung des Trägermaterials stellt hierbei sicher, dass die Abscheidung selektiv auf dem Träger erfolgt. Auch beim Tauchverfahren läuft die Umsetzung der Metallionen direkt in der Lösung ab. Bei diesem Verfahren wird ein Trägermaterial, das ein Metall enthält, in eine Elektrolytlösung getaucht, die Ionen eines edleren Metalls enthält. Das unedlere Metall auf dem Träger geht in ionischer Form in Lösung, während das edlere Metall aus der Lösung auf dem Träger abgeschieden wird. Je nach Art des Trägermaterials und des gewünschten Metalls sind die beschriebenen Beschichtungsverfahren mehr oder weniger gut geeignet. Allen ist jedoch gemeinsam, dass Verbindungen des Metalls in meist wässriger Lösung eingesetzt werden. Die hierbei anfallenden Mengen an salzbelasteten Flüssigabfällen stellen einen großen Nachteil dieser Verfahren dar.

Eine weitere verbreitete Methode, die diesen Nachteil vermeidet, ist die Abscheidung der Metalle aus der Gasphase. Hierzu gehören die Verfahren PVD (Physical Vapor Deposition) und CVD (Chemical Vapor Deposition) (Tjong 2004, Gonsalves 2000, Ullmann 2002). Zu PVD zählen das Sputtern sowie das Aufdampfen von Metallen. Dabei sind extreme Bedingungen notwendig, wie Hochvakuum und sehr hohe Temperaturen. Beim CVD-Verfahren wird der Dampfdruck von organischen oder anorganischen Vorläuferverbindungen des Metalls ausgenutzt. Die Verbindungen werden verdampft und auf dem Träger abgeschieden. Die Umsetzung zum Metall kann dabei beispielsweise durch thermische Zersetzung oder durch Reaktion mit zugefügten Substanzen erfolgen. Auch bei diesem Verfahren ist eine Prozesstemperatur von meist mehreren hundert Grad Celsius notwendig (Choy 2003). Die bei der Abscheidung aus der Gasphase erforderlichen Prozessbedingungen stellen hohe Anforderungen an die apparative Technik dar, was diese Verfahren sehr aufwendig macht.

Eine Alternative zu den herkömmlichen Verfahren stellt die reduktive Abscheidung von Metallen aus überkritischen Fluiden dar, die sogenannte SFRD (Supercritical Fluid Reactive Deposition) (Watkins 1999). Bei diesem Verfahren wird eine metallorganische Verbindung bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur in einem überkritischen Fluid gelöst. Die gelöste Vorläufersubstanz wird durch thermische Zersetzung oder mittels einem zugesetzten Reduktionsmittel zum Metall umgesetzt und direkt aus der homogenen Phase auf der Feststoffoberfläche des Trägermaterials abgeschieden. Etwaige bei der Reaktion entstehende Nebenprodukte sowie nicht umgesetztes Edukt bleiben im Fluid gelöst und können abtransportiert werden. Nach Abtrennung dieser Substanzen vom reinen Fluid durch eine Druckabsenkung bis zur Phasentrennung können das reine Fluid sowie das nicht umgesetzte Edukt in den Prozess zurückgeführt werden.

Wie beim Verfahren der CVD entstehen bei diesem Prozess keine metallbelasteten Flüssigabfälle. Ein Vorteil der SFRD gegenüber der CVD liegt in der höheren erreichbaren Konzentration an Vorläufersubstanz in der Fluidphase. Überkritische Fluide wirken als Lösungsmittel für zahlreiche Verbindungen, wobei das Lösungsvermögen durch Variation von Druck und Temperatur in weiten Bereichen einstellbar ist. Weiterhin begünstigen die gegenüber Gasen nur leicht erhöhte Viskosität und die in der Größenordnung von Flüssigkeiten liegende Diffusivität in überkritischen Fluiden den Stofftransport. Die Oberflächenspannung von überkritischen Fluiden ist sehr gering, so dass auch Poren mit geringem Durchmesser für das Fluid zugänglich sind. Da überkritische Fluide sehr gut mit Gasen mischbar sind, kann beispielsweise Wasserstoff ( $H_2$ ) als Reduktionsmittel verwendet werden. Die Abtrennung der festen Produkte sowie eventuell entstehender flüssiger Nebenprodukte kann durch die bei Druckabsenkung von selbst auftretende Phasentrennung technisch einfach erfolgen. Das reine Fluid sowie nicht umgesetztes Edukt können danach in den Prozess zurückgeführt werden.

Die Verwendung von Kohlendioxid als Fluid für den SFRD-Prozess ist aus verschiedenen Gründen besonders vorteilhaft. Überkritisches  $CO_2$  hat ein Lösungsvermögen für zahlreiche unpolare bis mäßig polare Substanzen. Aufgrund der moderaten kritischen Daten des  $CO_2$  (31 °C, 7,4 MPa) kann bei relativ milden Prozessbedingungen gearbeitet werden. Insbesondere die niedrige kritische Temperatur von 31 °C ermöglicht auch die Beschichtung von temperaturempfindlichen Trägermaterialien, wie z.B. PEMFC-Membranen für Brennstoffzellen. Weitere Vorteile von  $CO_2$  sind seine Unbrennbarkeit, seine nur geringe Giftigkeit und seine Umweltneutralität (Cooper 2001).

Der Prozess der Reaktivabscheidung lässt sich durch mehrere Teilschritte beschreiben. Zunächst wird die Vorläufersubstanz in dem Fluid gelöst. Anschließend erfolgt die Diffusion der gelösten Substanz zur Trägeroberfläche und gegebenenfalls in die Porenstruktur des Trägers. Das Trägermaterial wird dabei mit der Substanz beladen, die zum Teil an der Oberfläche adsorbiert wird. Bei Kontakt mit dem Reduktionsmittel wird die Vorläufersubstanz zum Metall umgesetzt. Es folgen Partikelbildung und Partikelwachstum als weitere Teilschritte. Entstehende Nebenprodukte können ebenfalls Adsorptions- und Diffusionsprozessen unterliegen. Die einzelnen Teilschritte laufen größtenteils parallel ab. So treten beispielsweise gleichzeitig Diffusion, Adsorption und Reaktion auf. Der Gesamtprozess

ist daher sehr komplex und wird durch viele Faktoren wie Druck, Temperatur, Art und Konzentration der Vorläufersubstanz, Art und Struktur des Trägermaterials und andere beeinflusst.

Für eine industrielle Anwendung des Prozesses ist es notwendig, den Einfluss der genannten Faktoren auf den Prozessverlauf sowie auf die Produkteigenschaften, d.h. insbesondere auf die Dicke und Struktur der gebildeten Metallbeschichtung, zu kennen. Ein tieferes Verständnis des Prozesses ist hierfür essentiell. Um den komplexen Gesamtprozess besser verstehen zu können, ist es dabei hilfreich, zunächst die Einzelprozesse näher zu untersuchen. So können Grundlagen für eine Prozessoptimierung gewonnen werden.

Die vorliegende Arbeit ist in ein Verbundforschungsprojekt\* eingebunden, in dem die Reaktivabscheidung von Metallen aus überkritischen Fluiden mit dem SFRD-Verfahren zur Herstellung von funktionsoptimierten Katalysatoren untersucht wurde. In dem Projekt wurden dabei einerseits Trägermaterialien für die Autoabgaskatalyse und zum anderen PEMFC-Membranen für Brennstoffzellen mit Metallen beschichtet und die katalytische Aktivität der Katalysatoren nachgewiesen. Weiterhin wurden im Projekt für ein besseres Prozessverständnis Grundlagenuntersuchungen zum SFRD-Verfahren durchgeführt. Die vorliegende Arbeit ist Teil dieser Grundlagenuntersuchungen. Sie befasst sich mit den Teilprozessen der Auflösung der metallorganischen Vorläufersubstanz in überkritischem CO<sub>2</sub> sowie der Beladung des Trägermaterials mit der gelösten Metallverbindung. Im Vordergrund der Arbeit stehen daher Untersuchungen zur Löslichkeit von metallorganischen Komplexverbindungen und zur Beladung von porösen Trägermaterialien mit gelösten Metallverbindungen in überkritischem CO<sub>2</sub>. Dabei sind sowohl die thermodynamischen und kinetischen Grundlagen als auch die technische Anwendbarkeit von Interesse.

Ein wichtiger Aspekt ist die Auswahl geeigneter Vorläufersubstanzen für die Abscheidung. In dieser Arbeit werden zunächst Kriterien diskutiert und anhand von Literaturdaten die Eignung verschiedener Stoffgruppen abgeschätzt. Es folgt eine systematische Untersuchung der Löslichkeit ausgewählter Metallverbindungen in überkritischem CO<sub>2</sub>. Ziel dieser Untersuchung ist es, die Einflüsse der chemischen Struktur auf die Löslichkeit zu ermitteln, um nach Möglichkeit aus der Struktur von Verbindungen auf deren Löslichkeit in CO<sub>2</sub> schließen zu können. Damit wird gleichzeitig die Grundlage für ein gezieltes Design von Metallverbindungen für Prozesse in überkritischem CO<sub>2</sub> geschaffen. Weiterhin werden in dieser Arbeit Untersuchungen zur Beladung von Trägermaterialien mit Metallverbindungen in überkritischem CO<sub>2</sub> vorgestellt. Dabei wird der Einfluss verschiedener Prozessparameter insbesondere auf die Beladungskinetik diskutiert. Die Ergebnisse sollen das Verständnis von Beladungsvorgängen in überkritischen Fluiden fördern und die Grundlage für eine Optimierung des SFRD-Prozesses bilden.

\* „Reaktivabscheidung von Metallen aus überkritischen Fluiden zur Herstellung von funktionsoptimierten Katalysatoren“, gefördert vom Land Baden-Württemberg, Az. 23-720.431-1.8/1 (2002-2005)

## 2 Auswahl geeigneter Vorläuferverbindungen

### 2.1 SFRD-Prozess in der Literatur

Das SFRD-Verfahren ist bereits seit einigen Jahren Gegenstand der Forschung. Im folgenden soll ein Überblick über die bisher in der Literatur bekannten Ergebnisse gegeben werden.

Prinzipiell sind für die Abscheidung von Metallen auf Trägermaterialien in überkritischem  $\text{CO}_2$  verschiedene Vorgehensweisen möglich. So kann die Zersetzung entweder direkt aus der überkritischen Phase oder nach dem Entspannen in einem separaten Verfahrensschritt erfolgen. Die Zersetzung selbst kann entweder thermisch durch Anwendung einer hohen Temperatur ablaufen, oder es wird ein Reduktionsmittel verwendet. Die thermische Zersetzung führt im Vergleich zur reduktiven Zersetzung zu einer geringeren Kristallinität der entstandenen Metallpartikel (Watkins 1995). Zudem ergeben sich bei thermischer Zersetzung Verunreinigungen im Metallfilm, die zum Teil auch aus dem Metalloxid bestehen (Cabanas 2002, Blackburn 2000). Je niedriger die Substrattemperatur ist, desto geringer wird dabei der Anteil an Verunreinigungen im Film (Hansen 1992). Bei der Reduktion mit  $\text{H}_2$  ergeben sich reine und gleichmäßige Metallfilme (Long 2000). Der Anteil an Verunreinigungen wird durch den Einsatz von  $\text{H}_2$  minimiert, da die Liganden vollständig zu unreaktiven Spezies umgesetzt werden und eine Oxidation des Metalls zum Oxid verhindert wird (Cabanas 2002, Blackburn 2000). Allerdings ist die Haftung der Beschichtung auf dem Trägermaterial bei der thermischen Zersetzung größer als bei der reduktiven Zersetzung (Blackburn 2000). Wird die Reduktion erst nach dem Entspannen durchgeführt, so ergibt sich eine kleinere Partikelgröße (Watkins 1995).

Die reduktive Zersetzung kann mit unterschiedlichen Reduktionsmitteln erfolgen. Am weitesten verbreitet für das SFRD-Verfahren ist die Verwendung von  $\text{H}_2$ . Gegenüber anderen Reduktionsmitteln bietet  $\text{H}_2$  den Vorteil der Ungiftigkeit und der vollständigen Mischbarkeit mit überkritischem  $\text{CO}_2$  (Long 2000) und stellt damit das bevorzugte Reduktionsmittel dar. Alternativ können beispielsweise Alkohole wie Methanol, Ethanol, 1-Propanol oder 1-Butanol als Reduktionsmittel verwendet werden (Cabanas 2003). Die Reinheit der dabei erhaltenen Metallfilme ist ähnlich hoch wie bei  $\text{H}_2$  als Reduktionsmittel. Allerdings ist bei Verwendung von Alkoholen eine etwas höhere Temperatur für die Zersetzung erforderlich. Bei Einsatz von sekundären Alkoholen wie 2-Propanol und 2-Butanol kann aufgrund von sterischer Hinderung die reduktive Zersetzung der Metallverbindung erheblich erschwert werden (Cabanas 2003).

Die Abscheidung von Platin und Palladium mit dem SFRD-Verfahren ist auf verschiedenen Materialien möglich (Watkins 1999, Blackburn 2000). Bei Verwendung von porösen Trägern werden auch die Poren mit dem Metall beschichtet (Watkins 1999). Verwendung von Polymermaterialien als Träger führt aufgrund der Löslichkeit des überkritischen  $\text{CO}_2$  im

Polymer zu einer homogenen Verteilung von Metallpartikeln im Inneren des Polymers (Watkins 1995). Auch eine Beschichtung von Glas ist möglich (Long 2000). Die beste Haftung der Beschichtung wird für Polymere erreicht (Blackburn 2000).

Neben Platin und Palladium können auch Beschichtungen aus Gold und Rhodium erhalten werden (Long 2000). Auch die Abscheidung von Kupfer und Nickel ist mit diesem Verfahren möglich (Cabanas 2002, Blackburn 2001a).

Der Ablauf der Zersetzung ist von der Art des abzuscheidenden Metalls abhängig. Die Abscheidung von Platin und von Palladium mit  $H_2$  erfolgt autokatalytisch (Watkins 1995, Blackburn 2000). Bei Reduktion mit  $H_2$  werden die Liganden vollständig zu den gesättigten Spezies umgesetzt (Blackburn 2000, Blackburn 2001a).

Das Ergebnis der Abscheidung ist durch die Wahl der Prozessbedingungen steuerbar. So lässt sich eine homogene Abscheidung im gesamten Trägermaterial dann realisieren, wenn die Zersetzungsreaktion langsam verläuft im Vergleich zum Stofftransport (Watkins 1995). In diesem Fall kommt es zu einer Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts, bevor der Vorläuferkomplex zum Metall umgesetzt wird. Umgekehrt erhält man eine selektive Beschichtung der äußeren Oberfläche des Trägers, wenn die Zersetzungsreaktion sehr schnell verläuft. Die Korngröße der abgeschiedenen Partikel hängt vom verwendeten Vorläuferkomplex ab (Blackburn 2000). Die Dicke der Beschichtung kann durch die Konzentration an Komplex gesteuert werden. Eine zu hohe Konzentration an Komplex führt jedoch zu einer Nukleation in der fluiden Phase und dadurch zu einer schlechten Qualität der Beschichtung (Blackburn 2000).

Eine Schwierigkeit des Verfahrens liegt darin, dass die Abscheidung selektiv auf dem Trägermaterial und nicht an unerwünschten Stellen wie beispielsweise der Reaktorwand erfolgen soll. Einige Metalle wie Gold, Rhodium oder Kupfer scheiden sich bevorzugt auf Metallflächen ab (Long 2000, Cabanas 2002). Dies kann ausgenutzt werden, indem das Trägermaterial vor oder während des Prozesses mit einem leicht abzuscheidenden Metall, z.B. Palladium, in geringer Konzentration vorbeschichtet wird (Blackburn 2001a).

Alternativ kann auch ein Reaktor verwendet werden, bei dem die Reaktorwände auf einer niedrigeren Temperatur gehalten werden und nur das Trägermaterial auf die Temperatur beheizt wird, die für den Ablauf der reduktiven Zersetzung erforderlich ist (Cabanas 2002, Blackburn 2001a). Somit wird eine gezielte Abscheidung auf dem Träger realisiert.

Eine weitere Möglichkeit, um die Zersetzungsreaktion lokal auf die Poren eines Trägermaterials zu beschränken, wird von Fernandes et al. zur Untersuchung des Stofftransports und des Filmwachstums beschrieben (Fernandes 2001). Hierbei werden in einem speziellen Reaktor der gelöste Vorläuferkomplex und der Wasserstoff getrennt von gegenüberliegenden Seiten dem Trägermaterial zugeführt. Bei geeigneter Steuerung der Diffusionsgeschwindigkeit findet der Kontakt von Vorläuferkomplex und  $H_2$  erst in den Poren statt. Eine unerwünschte Reduktion des Komplexes außerhalb des Trägers ist damit nicht möglich. Diese Methode ist allerdings beschränkt auf wasserstoffdurchlässige Metalle, wie z.B. Palladium, und Trägermaterialien mit einem durchgehenden Porensystem.

## 2.2 Kriterien für die Auswahl geeigneter Vorläuferverbindungen

Für den SFRD-Prozess werden Metallverbindungen als Vorläufersubstanzen eingesetzt, aus denen nach der Zersetzung auf dem Trägermaterial das reine Metall erhalten wird. Hierfür können entweder Metallsalze, in denen das Metall in ionischer Form vorliegt, oder metallorganische Komplexverbindungen verwendet werden. Metallorganische Komplexverbindungen bestehen aus einem Metallatom als Zentralatom und einem oder mehreren Liganden, die das Zentralatom umgeben und mit diesem eine Einheit bilden. Die Liganden können organische oder anorganische Moleküle oder auch Ionen sein. Je nach der Natur der Liganden ist die Bindung zwischen Liganden und Zentralatom mehr oder weniger polar, und der mögliche Bindungscharakter reicht von kovalent bis ionisch.

Die Bindungen zwischen Liganden und Zentralatom sowie die Art der Liganden und des Zentralatoms selbst beeinflussen die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Komplexes. Diese Eigenschaften sind von Bedeutung für die Eignung eines Komplexes für den SFRD-Prozess. Um geeignete Vorläuferkomplexe zu finden, müssen daher sowohl das Zentralatom als auch die Liganden berücksichtigt werden. Die Art des Zentralatoms ist dabei in der Regel durch die geplante Anwendung des Prozesses und das hierfür erforderliche Metall bereits vorgegeben. Variationen sind lediglich noch in der Oxidationsstufe möglich, in der das Metall in der Komplexverbindung vorliegt. Um so wichtiger ist dafür die Wahl geeigneter Liganden, die in Verbindung mit dem Zentralatom die Eigenschaften des gesamten Komplexes wesentlich beeinflussen.

An eine geeignete Vorläufersubstanz für den SFRD-Prozess werden einige Anforderungen gestellt. Zunächst muss sich die Substanz in einem akzeptablen Temperaturbereich mit dem gewünschten Reduktionsmittel (z.B.  $H_2$ ) zum reinen Metall reduzieren lassen. Eine Zersetzbarkeit bei moderaten Temperaturen wird von Long et al. als das Hauptkriterium für die Auswahl geeigneter Substanzen betrachtet (Long 2000). Eine weitere, ebenso wichtige Bedingung ist eine ausreichende Löslichkeit der Vorläufersubstanz im überkritischen  $CO_2$  (Morley 2002). Neben diesen beiden Hauptkriterien der Löslichkeit und der Zersetzbarkeit sind jedoch noch weitere Eigenschaften von Bedeutung. So sollte die Vorläufersubstanz eine ausreichende chemische Stabilität gegenüber  $CO_2$  und atmosphärischer Luft sowie thermische Stabilität aufweisen, um eine Zersetzung noch vor Erreichen der Prozessbedingungen auszuschließen und die Handhabbarkeit der Substanz zu gewährleisten (Shah 2001). Weiterhin ist eine möglichst geringe Toxizität der Substanz wie auch der organischen Zersetzungsprodukte wünschenswert (Popov 1996). Zur Vermeidung einer Verunreinigung des entstehenden Metallfilms durch die Nebenprodukte der Reduktion sollte die Umsetzung möglichst vollständig erfolgen und die Nebenprodukte gut im überkritischen  $CO_2$  löslich sein, um rasch abtransportiert werden zu können. Etwaige dennoch verbleibende Reste an Nebenprodukt auf der Metallbeschichtung dürfen die Funktion der Beschichtung in keiner Weise beeinträchtigen. Schließlich spielen im Hinblick auf die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens auch der Preis und die Verfügbarkeit der Vorläuferverbindung eine große Rolle.

Die bedeutendsten der genannten Kriterien sind die Löslichkeit im überkritischen CO<sub>2</sub> und die Zersetzbarkeit mit dem gewünschten Reduktionsmittel. Daher wird im folgenden ein Überblick über Literatur gegeben, die sich einerseits mit der reduktiven Zersetzung von metallorganischen Substanzen, andererseits mit der Löslichkeit derartiger Substanzen in überkritischem CO<sub>2</sub> befasst.

### 2.3 Gruppen von literaturbekannten Metallkomplexen

Aus der Literatur sind bereits zahlreiche metallorganische Substanzen bekannt, die in Verbindung mit überkritischem CO<sub>2</sub> oder in Verbindung mit einer reduktiven Abscheidung mit H<sub>2</sub> verwendet werden können. Diese Metallkomplexe lassen sich nach ihren Liganden in verschiedene Gruppen einteilen, die im folgenden näher betrachtet werden.

Organometallische Komplexe, in denen das Metallzentrum an ein oder mehrere Kohlenstoff-Atome der Liganden gebunden ist, werden zum Teil bereits erfolgreich für die reduktive Abscheidung in überkritischen Fluiden eingesetzt. So wird unter anderem die erfolgreiche Abscheidung von Platin, Palladium, Nickel oder Iridium in überkritischem CO<sub>2</sub> durch Reduktion mit H<sub>2</sub> aus Vorläufersubstanzen beschrieben, die Liganden wie Cyclooctadien, Methyl oder Cyclopentadienyl enthalten (Watkins 1999, Watkins 1995, Blackburn 2001a, Shah 2001). Diese Verbindungen sind in der Regel gut reduzierbar. Die Reduktion kann bei Temperaturen unter 100 °C erfolgen (Shah 2001) und führt zu einer hohen Reinheit des Metalls sowie zu vollständig gesättigten Kohlenwasserstoffen als Nebenprodukte (Long 2000). Die Löslichkeit solcher Verbindungen in überkritischem CO<sub>2</sub> ist sehr unterschiedlich. Je nach Metall und Liganden reicht die Löslichkeit von sehr gut über mäßig löslich bis völlig unlöslich (Kreher 1998).

Metallkomplexe mit  $\beta$ -Diketonat-Liganden, bei denen die Liganden über Sauerstoffatome an das Metallzentrum gebunden sind, können ebenfalls für die Reaktivabscheidung in überkritischem CO<sub>2</sub> eingesetzt werden (Blackburn 2001a, Blackburn 2000, Shah 2001). Bei Reduktion mit H<sub>2</sub> ergeben diese Verbindungen in der Regel ebenfalls sehr reine Metallpartikel und vollständig umgesetzte Liganden (Blackburn 2000). Die Zersetzung mit H<sub>2</sub> ist dabei je nach Metall bereits bei Temperaturen unter 100 °C möglich (Shah 2001). Die zum Teil gute Löslichkeit dieser Verbindungen in überkritischem CO<sub>2</sub> wird auch häufig bei Extraktionen von Schwermetallen aus wässrigen Lösungen genutzt. Dabei wird der reine Ligand in überkritischem CO<sub>2</sub> gelöst und diese Lösung mit dem metallbelasteten Wasser in Kontakt gebracht. Es erfolgt eine Komplexierung der Metallionen im Wasser, und die entstehenden Komplexe werden mit dem CO<sub>2</sub> ausgetragen und können aufgefangen werden (Erkey 2000). Die Löslichkeit dieser Komplexe hängt unter anderem von der Art des Metalls ab (Saito 1990).

Ähnlich wie die  $\beta$ -Diketonate werden auch Dithiocarbamate häufig in der Extraktion von Metallen verwendet. Hierbei handelt es sich um Metallkomplexe, deren Liganden über

Schwefel-Atome an das Metallzentrum koordiniert sind. Der Aufbau dieser Verbindungen ist ähnlich den Diketonaten. Wie diese sind auch die Dithiocarbamate meist ausreichend löslich in überkritischem CO<sub>2</sub> (Erkey 2000, Wang 1994, Wai 1996).

Neben den Diketonaten und Dithiocarbamaten werden auch andere Liganden in überkritischem CO<sub>2</sub> beschrieben, die über Sauerstoff- oder Schwefel-Atome an das Metallzentrum koordiniert sind. Hierzu gehören beispielsweise Dithiole (Yazdi 1996), Thioglykolate (Wolf 1999) und diverse Organophosphor-Liganden (Smart 1997), die ebenfalls zur Extraktion eingesetzt werden und mit verschiedenen Metallen stabile, gut in CO<sub>2</sub> lösliche Komplexe bilden.

Auch Amine und andere Liganden mit koordinierenden Stickstoff-Atomen können als Liganden für Metallkomplexe verwendet werden. Die Reduktion von Amin-Komplexen mit H<sub>2</sub> in überkritischem CO<sub>2</sub> führt zur Bildung des reinen Metalls (Morley 2002). Komplexe wie  $\beta$ -Diiminate, die von der Struktur her den  $\beta$ -Diketonaten ähnlich sind, lassen sich ebenfalls in überkritischem CO<sub>2</sub> lösen und zum Metall zersetzen (Schaumburg 2003).

In homogen katalysierten Reaktionen in überkritischem CO<sub>2</sub> werden häufig Metallkomplexe mit Phosphinliganden als Katalysatoren eingesetzt. Dabei erfolgt die Koordination zwischen Ligand und Metall über Phosphor-Atome. Je nach Wahl der organischen Substituenten an den Phosphinliganden können solche Komplexe sehr gut in überkritischem CO<sub>2</sub> löslich sein (Shezad 1999).

Der Ersatz von H-Atomen durch F-Atome in allen vorgenannten Liganden führt in der Regel zur Erhöhung der Löslichkeit des Liganden sowie des Metallkomplexes in überkritischem CO<sub>2</sub> (Laintz 1991, Lagalante 1995, Morita 1998). Daher werden häufig auch entsprechende fluorierte Verbindungen für Anwendungen in CO<sub>2</sub> verwendet. Fluor-substituierte  $\beta$ -Diketonate beispielsweise können für die reduktive Abscheidung in überkritischem CO<sub>2</sub> eingesetzt und mit H<sub>2</sub> zum reinen Metall reduziert werden (Blackburn 2001a, Blackburn 2000, Morley 2002).

Ein weiterer Ligand, der im Zusammenhang mit überkritischem CO<sub>2</sub> beschrieben wird, ist der Carbonyl-Ligand. Metall-Carbonyl-Komplexe werden häufig als Katalysator für homogene Reaktionen in überkritischem CO<sub>2</sub> eingesetzt (Jessop 1999). Die Löslichkeit dieser Verbindungen in CO<sub>2</sub> ist im allgemeinen gut (Kreher 1998).

Ionische Verbindungen wie Metallacetate, Metallhalogenide und Metallnitrate werden verwendet, um aus organischer oder wässriger Lösung durch Reduktion Metallpartikel herzustellen (Bönnemann 1998, Bönnemann 2000, Ji 1999, Ohde 2001, Rothe 1998, Sun 1999). Für eine nennenswerte Löslichkeit in überkritischem CO<sub>2</sub> sind in derartigen Verbindungen jedoch zusätzliche Liganden wie beispielsweise fluorierte Phosphine erforderlich (Carroll 1998, Morita 1998).

### 2.4 Bewertung und Auswahl

Die beschriebenen Gruppen von Metallkomplexen sollen nun mittels der bereits diskutierten Kriterien hinsichtlich ihrer Eignung für den SFRD-Prozess bewertet werden.

Die reduktive Zersetzbarkeit sowie die Löslichkeit in überkritischem CO<sub>2</sub> stellen die beiden wichtigsten Kriterien dar. Von den beschriebenen Verbindungsklassen ist zum Teil nur jeweils eine dieser beiden Eigenschaften bekannt. Lediglich diejenigen Verbindungen, die bereits erfolgreich für eine Reaktivabscheidung in überkritischem CO<sub>2</sub> verwendet wurden, erfüllen definitiv beide Kriterien. Hierzu zählen  $\beta$ -Diketonate, verschiedene organometallische Verbindungen sowie fluorierte Spezies dieser Verbindungstypen. Ionische Verbindungen wie Metallhalogenide oder -acetate sind zwar zum Metall reduzierbar, aber ihre Löslichkeit in überkritischem CO<sub>2</sub> ist aufgrund der hohen Polarität der Verbindungen voraussichtlich nicht ausreichend für den SFRD-Prozess. Eine hohe Löslichkeit in überkritischem CO<sub>2</sub> ist hingegen von Metallcarbonylen und von Phosphin-Komplexen bekannt. Beide Verbindungsgruppen werden allerdings häufig als Katalysatoren für Hydrierungsreaktionen eingesetzt, wo sie die Umsetzung von organischen Stoffen mit H<sub>2</sub> fördern (Jessop 1999). Sie werden sich daher nur schwer mit H<sub>2</sub> zum Metall umsetzen lassen und sind daher für den SFRD-Prozess ebenfalls nicht geeignet.

Hinsichtlich der Stabilität der Metallverbindungen ergeben sich große Unterschiede zwischen den Verbindungsklassen. Während beispielsweise  $\beta$ -Diketonate und Dithiocarbamate meist chemisch und thermisch sehr stabil sind, gibt es viele organometallische Verbindungen, die unter Ausschluss von Sauerstoff gehandhabt werden müssen, da sie sich sonst zersetzen. Auch Reaktionen von überkritischem CO<sub>2</sub> mit Metallverbindungen sind möglich. So wird beispielsweise eine Umsetzung von Amin-Komplexen mit CO<sub>2</sub> zu Carbamaten beschrieben (Jessop 1999). Allerdings ist die Stabilität von Metallverbindungen sowohl vom Metall als auch von der genauen Ligandstruktur abhängig und damit auch innerhalb der einzelnen Ligandgruppen sehr unterschiedlich, so dass sich für fast jeden Ligandtyp auch Metallverbindungen mit ausreichender Stabilität finden lassen werden.

Beim Kriterium der Toxizität sind zum einen die Metallverbindung selbst und zum anderen die bei der Reaktion entstehenden Nebenprodukte zu berücksichtigen. Bei den Metallkomplexen wird die Toxizität in der Regel vor allem durch die Art des Metalls beeinflusst und ist weitgehend unabhängig von der Art der Liganden. Die entstehenden Nebenprodukte sind abhängig von den eingesetzten Liganden, wobei jedoch auch hier keine allgemeinen Vor- und Nachteile einzelner Ligandgruppen ersichtlich sind.

Im Zusammenhang mit den beim SFRD-Prozess gebildeten Nebenprodukten stehen auch die dadurch eventuell entstehenden Verunreinigungen der Metallpartikel. So können beispielsweise bei Verwendung von fluorhaltigen Komplexen Fluor-Verunreinigungen auftreten (Hansen 1992). Prinzipiell sind solche Verunreinigungen bei allen Komplextypen möglich. Wichtig ist jedoch vor allem, dass eine eventuelle Verunreinigung die Funktion des Metalls, d.h. die elektrische Leitfähigkeit oder die katalytische Wirksamkeit, in keiner Weise

beeinträchtigt. Für metallische Katalysatoren ist bekannt, dass vor allem Schwefelverbindungen zu einer Deaktivierung führen können (Ullmann 2002). Daher ist es ratsam, schwefelhaltige Metallverbindungen wie Dithiocarbamate oder Dithiole als Vorläufersubstanzen für den SFRD-Prozess auszuschließen.

Aufgrund all dieser Überlegungen erscheinen Vorläuferverbindungen aus den Gruppen der organometallischen Komplexe sowie der  $\beta$ -Diketonate am geeignetsten für den SFRD-Prozess. Für beide Ligandgruppen gibt es eine ausreichende Anzahl kommerziell verfügbarer Verbindungen mit verschiedensten Metallzentren. Fluorierte Verbindungen sind dabei meist erheblich teurer als ihre nichtfluorierten Analoga. Trotz ihrer hervorragenden Löslichkeit in überkritischem  $\text{CO}_2$  soll daher zunächst auf die Verwendung von fluorierten Komplexen verzichtet werden. Somit beschränkt sich die Auswahl der Vorläuferkomplexe auf kommerziell erhältliche, nichtfluorierte Verbindungen aus den Gruppen der  $\beta$ -Diketonate und der organometallischen Komplexe. Für die Untersuchungen in dieser Arbeit werden dabei insbesondere Acetylacetonate, Tetramethylheptandionate, Cyclopentadienyle und Verbindungen mit Liganden wie Cyclooctadien oder Methyl berücksichtigt.

## 3 Grundlagen

### 3.1 Metallorganische Verbindungen

#### 3.1.1 Allgemeine Eigenschaften

Wie bereits in Kapitel 2.2 erwähnt, bestehen metallorganische Verbindungen in der Regel aus einem Metallatom oder -ion als Zentralatom, das von Liganden umgeben ist, die mehr oder weniger stark an das Zentralatom koordiniert sind. Hier sollen zunächst einige allgemeine Eigenschaften solcher Verbindungen beschrieben werden.

Die Tatsache, dass Übergangsmetalle eine Vielzahl von Metallkomplexen bilden können, lässt sich auf ihre Elektronenstruktur zurückführen. Übergangsmetalle besitzen eine nur teilweise besetzte d-Schale, die für Bindungen mit elektronenreichen Liganden zur Verfügung gestellt werden kann. Als elektronenreiche Liganden kommen dabei vor allem Liganden mit freien Elektronenpaaren oder mit Mehrfachbindungen in Frage. Derartige Liganden besitzen  $\pi$ -Orbitale, die für eine Bindung zur Verfügung stehen. Dabei bildet sich durch Wechselwirkung zwischen den  $\pi$ -Orbitalen der Liganden und den d-Orbitalen des Metalls eine sogenannte  $\pi$ -Bindung aus.

Die Stärke und Polarität dieser Metall-Ligand-Bindung im Metallkomplex hängt erheblich von der genauen Elektronenverteilung in der Verbindung und damit von den Elektronenstrukturen von Metall und Liganden ab. Dementsprechend sind für die Metall-Ligand-Bindung in Metallkomplexen alle Zwischenstufen von kovalent bis ionisch möglich. Durch die Elektronenverteilung im Komplex und durch den daraus resultierenden Bindungscharakter werden die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Verbindung beeinflusst. Hierzu zählen beispielsweise die Molekülgeometrie, die Kristallstruktur, die magnetischen Eigenschaften, die Schmelztemperatur, die Löslichkeit, die Reaktivität und die Stabilität gegenüber Sauerstoff oder Wasser.

Eine wichtige Regel zur Beurteilung der Stabilität von Übergangsmetallverbindungen ist die sogenannte 18-Elektronen-Regel. Sie drückt aus, dass der Elektronenzustand eines Edelgases mit voll besetzten s-, p- und d-Schalen angestrebt wird. Metallkomplexe, die insgesamt 18 Valenzelektronen von Metall und Liganden besitzen, sind somit vergleichsweise stabil. Bei Metallkomplexen mit mehr oder weniger Valenzelektronen kann davon ausgegangen werden, dass sie leicht solche Reaktionen eingehen, die zur Erfüllung der 18-Elektronen-Regel führen.

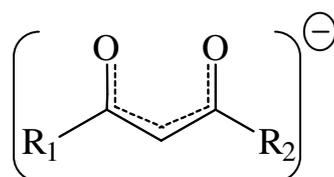
Wichtig bei der Betrachtung der Elektronenverteilung in der Metallverbindung ist neben der Gesamtzahl der Elektronen und der zur Verfügung stehenden Bindungsorbitale auch die Art der Besetzung der Orbitale durch die Elektronen. Es können aus der Elektronenstruktur mehr oder weniger viele ungepaarte Elektronen resultieren, wodurch unter anderem die

magnetischen Eigenschaften des Komplexes beeinflusst werden. Verbindungen mit ungepaarten Elektronen sind paramagnetisch. Je mehr ungepaarte Elektronen in der Verbindung auftreten, desto höher ist das magnetische Moment.

Die magnetischen Eigenschaften von Metallkomplexen können experimentell ermittelt werden, z.B. durch Messung der magnetischen Suszeptibilität oder durch Aufnahme von NMR-Spektren. Aus den Messergebnissen lassen sich Informationen über die Elektronenstruktur der Verbindungen ableiten. Ebenfalls experimentell zugänglich ist die Molekülgeometrie, die entweder durch Röntgendiffraktometrie des Feststoffes oder durch Elektronendiffraktometrie in der Gasphase erhalten werden kann. Daraus lassen sich Bindungslängen, Bindungswinkel sowie die relative Lage der Atome im Komplex ermitteln. Die geometrischen Daten lassen wiederum Rückschlüsse auf die Stärke und Polarität der Bindungen zu.

### 3.1.2 Beta-Diketonate

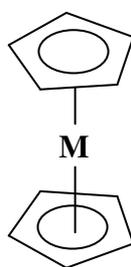
Bei  $\beta$ -Diketonat-Verbindungen von Übergangsmetallen handelt es sich um Chelat-Komplexe mit dem in **Abb. 3.1** dargestellten  $\beta$ -Diketonat-Liganden. Bekannte Vertreter der  $\beta$ -Diketonate sind die Acetylacetonate (acac) mit  $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$  und die Tetramethylheptandionate (thd) mit  $R_1 = R_2 = \text{C}(\text{CH}_3)_3$ . Das  $\beta$ -Diketonat-Anion weist ein konjugiertes  $\pi$ -Bindungssystem auf, das zur Stabilisierung des Ions führt. Die Bindung an ein positives Metallion erfolgt in der Regel durch die beiden Sauerstoffatome. Daraus resultieren stabile neutrale Metallkomplexe, deren Metall-Ligand-Bindung einen erheblich kovalenten Charakter haben kann. Die Zahl der Liganden, die ein Komplexmolekül enthält, ergibt sich dabei aus der Oxidationsstufe des Metalls. Dreiwertige  $\beta$ -Diketonat-Komplexe weisen meist eine oktaedrische Molekülstruktur auf. Zweiwertige  $\beta$ -Diketonate liegen häufig im festen Zustand als Oligomere vor, sofern keine sterische Hinderung auftritt. So findet man bei den zweiwertigen Acetylacetonaten von Nickel, Cobalt und Zink trimere und tetramere Verbindungen, die jeweils durch Sauerstoffatome verbrückt sind (Fackler 1966, Cotton 1961). Die entsprechenden Tetramethylheptandionate liegen jedoch als Monomere vor, da die sperrigen  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppen eine Bildung von Oligomeren verhindern (Cotton 1961). Beta-Diketonat-Verbindungen sind in der Regel bis zu hohen Temperaturen im festen Zustand stabil und zersetzen sich dann meist ohne zu schmelzen.



**Abb. 3.1:** Der  $\beta$ -Diketonat-Ligand. Für Acetylacetonat (acac) ist  $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$  und für Tetramethylheptandionat (thd) ist  $R_1 = R_2 = \text{C}(\text{CH}_3)_3$ .

### 3.1.3 Cyclopentadienyle

Bis(cyclopentadienyl)-Verbindungen der Übergangsmetalle liegen in der Regel in einer Sandwich-Struktur wie in **Abb. 3.2** vor. Sie werden auch Metallocene genannt. Der bekannteste Vertreter dieser Gruppe ist das Ferrocen. Formal entstehen diese Verbindungen aus einem zweifach geladenen Metallkation und zwei je einfach negativ geladenen Cyclopentadienyl-Anionen. Die Metall-Ligand-Bindung in Metallocenen hat jedoch meist einen relativ kovalenten Charakter. Alle Kohlenstoffatome des Cyclopentadienyl-Rings tragen dabei gleichermaßen zur Bindung bei. Die Cyclopentadienyl-Ringe sind annähernd planar, und das Komplexmolekül ist annähernd symmetrisch. Die genaue Geometrie ist allerdings von der Elektronenverteilung im Molekül abhängig.



**Abb. 3.2:** Struktur von Bis(cyclopentadienyl)-Metallverbindungen  $M(cp)_2$ .

Ferrocen ( $Fe(cp)_2$ ) ist das stabilste Metallocen, da es die 18-Elektronen-Regel erfüllt. Ähnlich stabil sind die anderen Metallocene der Fe-Gruppe, d.h. Ruthenocen und Osmocen. Die Metallocene von Vanadium, Chrom, Mangan, Cobalt und Nickel haben demgegenüber Elektronen zu viel oder zu wenig und daher eine relativ hohe Reaktivität. Insbesondere sind die meisten Metallocene nicht stabil gegenüber Sauerstoff, was hinsichtlich ihrer Handhabung eine inerte Schutzgasatmosphäre erforderlich macht. Die Metallocene von Vanadium, Chrom, Mangan, Cobalt und Nickel haben ungepaarte Elektronen und sind damit paramagnetisch.

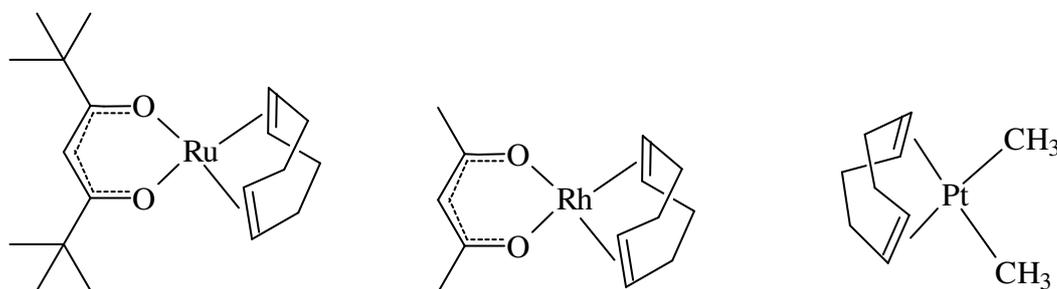
Die Schmelztemperaturen der verschiedenen Metallocene der gleichen Periode unterscheiden sich kaum. Lediglich die Metallocene der schwereren Elemente Ruthenium und Osmium haben deutlich höhere Schmelztemperaturen. Spektroskopische Untersuchungen zeigen, dass die Ligandenumgebung in den Metallocenen praktisch identisch und unabhängig von der Art des Metalls ist (Xu 2003). Auch die Sandwich-Struktur des Moleküls zeigt für die verschiedenen Metalle nur geringfügige Abweichungen in der Planarität der Ringe, in der Symmetrie und im Abstand von Metall und Liganden.

Einen Sonderfall stellt das Manganocen ( $Mn(cp)_2$ ) dar. Die Verbindung liegt in festem Zustand bis zu einer Temperatur von 159 °C in Form von Polymerketten vor, wobei  $Mn(cp)$ -Gruppen jeweils durch einen Cyclopentadienyl-Liganden verbrückt werden (Bünder 1978). Die Metall-Ligand-Bindungen im Manganocen sind im Gegensatz zu den oben beschriebenen

Metallocenen eher als ionisch zu betrachten. Daraus resultieren besondere Eigenschaften des Manganocens wie sein Antiferromagnetismus oder seine Reaktivität mit Wasser (Wilkinson 1956). Bei Temperaturen oberhalb von 159 °C sowie im flüssigen und gasförmigen Zustand hat Manganocen eine Sandwich-Struktur und zeigt dann ähnliche physikalische und chemische Eigenschaften wie die übrigen Metallocene der gleichen Struktur.

### 3.1.4 Weitere Liganden

Neben den  $\beta$ -Diketonat-Verbindungen und den Cyclopentadienylen werden in dieser Arbeit einige weitere Verbindungen berücksichtigt, die zum einen das Cyclooctadien-Molekül und zum anderen die Methylgruppe als Liganden enthalten (**Abb. 3.3**). Cyclooctadien ist hierbei ein neutraler Ligand, der keine zusätzliche Ladung in das Komplexmolekül einbringt, jedoch durch die beiden Doppelbindungen in der Lage ist, mit den vorhandenen  $\pi$ -Orbitalen an das Metallzentrum zu koordinieren. Die Methylgruppe als Ligand kommt häufig bei Metallen der Platin-Gruppe vor (Platin, Palladium, Rhodium, Ruthenium). Das Kohlenstoffatom ist dabei in der Regel kovalent an das Metall gebunden.



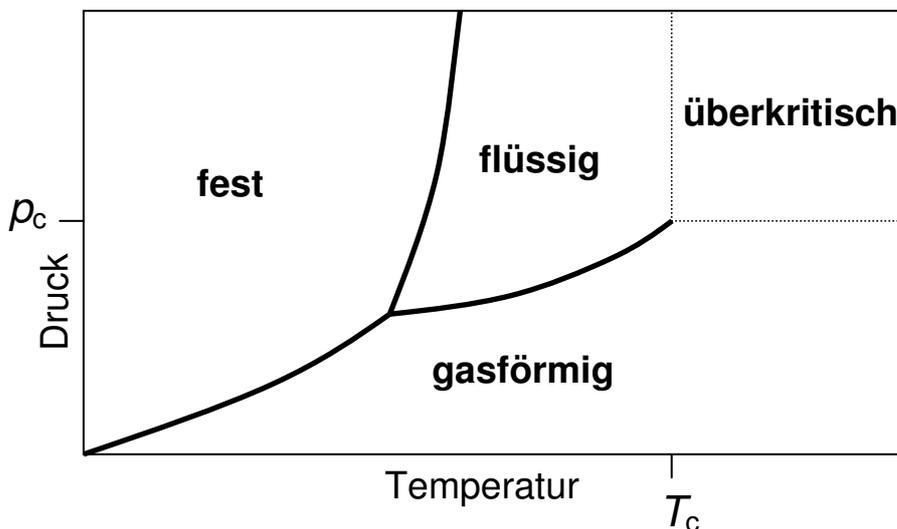
**Abb. 3.3:** Molekülstrukturen von Metallkomplexen mit den Liganden Cyclooctadien (cod) und Methyl (me). Links:  $\text{Ru}(\text{thd})_2(\text{cod})$ ; Mitte:  $\text{Rh}(\text{acac})(\text{cod})$ ; rechts:  $\text{Pt}(\text{cod})(\text{me})_2$ .

In den hier untersuchten Verbindungen treten weder Cyclooctadien noch Methyl als alleiniger Ligand auf, sondern jeweils in Verbindung mit anderen Liganden. Derartige Komplexe mit gemischten Liganden nennt man heteroleptisch. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften solcher Verbindungen werden durch alle beteiligten Liganden mehr oder weniger stark beeinflusst.

## 3.2 Überkritisches Kohlendioxid

Überkritisches  $\text{CO}_2$  besitzt besondere Eigenschaften, die seine Eignung als alternatives Lösungsmittel für verschiedene Substanzen bewirken. Im folgenden werden einige grundlegende Eigenschaften von überkritischen Fluiden allgemein und von  $\text{CO}_2$  im besonderen näher erläutert.

In **Abb. 3.4** ist schematisch das Phasendiagramm eines reinen Stoffes dargestellt. Am Ende der Dampfdruckkurve, der Phasengrenzlinie zwischen flüssigem und gasförmigem Zustand, liegt der kritische Punkt, der durch den kritischen Druck  $p_c$  und die kritische Temperatur  $T_c$  definiert ist. Für Kohlendioxid liegt der kritische Punkt bei  $T_c = 31\text{ °C}$  und  $p_c = 7,4\text{ MPa}$  (NIST 2005). Bei Temperaturen oberhalb der kritischen Temperatur und Drücken oberhalb des kritischen Drucks liegt das Fluid im überkritischen Zustand vor. In diesem Bereich tritt keine Phasengrenze mehr auf. Viele physikalische Eigenschaften des überkritischen Fluids liegen in ihrer Größenordnung zwischen denen eines Gases und einer Flüssigkeit. Hierzu gehören beispielsweise Dichte, Viskosität, Wärmeleitfähigkeit, Diffusionsvermögen oder Wärmekapazität (Baiker 1999). Dabei ist in der Regel die Viskosität des überkritischen Fluids wesentlich niedriger als in Flüssigkeiten, während Dichte und Diffusionskoeffizienten wesentlich höher als in Gasen liegen. Die Kombination dieser Eigenschaften kann den Stofftransport in überkritischen Fluiden im Vergleich zu Flüssigkeiten oder Gasen erheblich begünstigen.

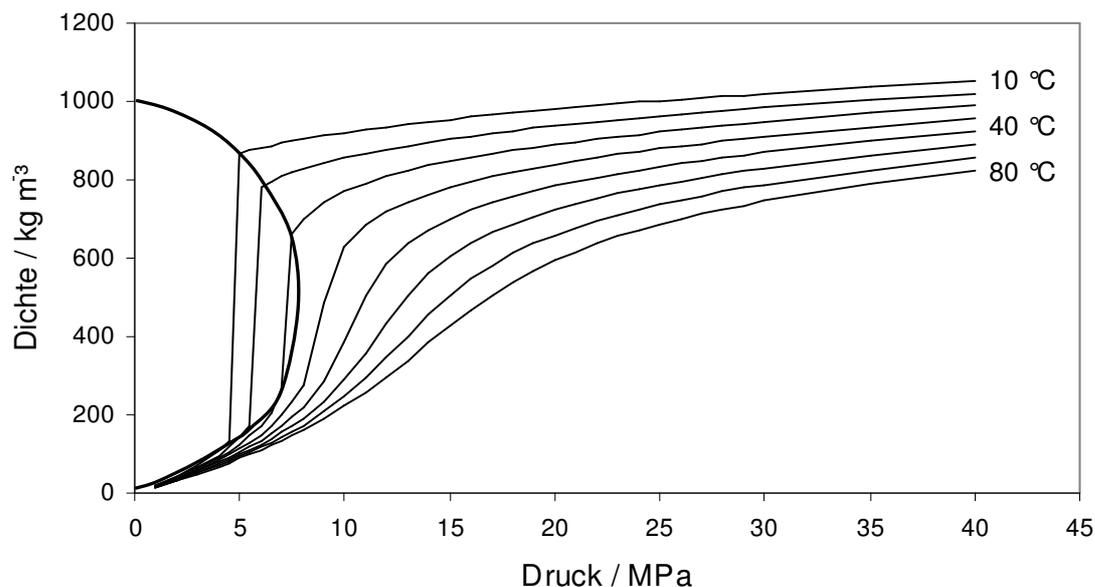


**Abb. 3.4:** Schematisches Phasendiagramm eines reinen Stoffes.

Von Interesse ist vor allem das Gebiet in der Nähe des kritischen Punktes. Dort können durch relativ kleine Änderungen von Druck oder Temperatur teilweise sehr große Änderungen der physikalischen Eigenschaften des Fluids erhalten werden. **Abb. 3.5** zeigt als Beispiel das

Verhalten der Dichte in der Nähe des kritischen Punkts. Abhängig von Druck und Temperatur variiert die Dichte des überkritischen Fluids kontinuierlich zwischen niedrigen Werten, wie sie für Gase typisch sind, und hohen Werten, wie sie für Flüssigkeiten typisch sind.

Das Lösungsvermögen von Fluiden steht in engem Zusammenhang mit der Dichte des Fluids (Chrastil 1982). Aus der flüssigkeitsähnlichen Dichte von überkritischen Fluiden in der Nähe des kritischen Punkts resultiert daher das zum Teil gute Lösungsvermögen für Feststoffe. Für die Löslichkeit spielen außerdem weitere Faktoren wie die Polarität von Lösungsmittel und gelöstem Stoff eine wichtige Rolle. Als unpolare Verbindung ist  $\text{CO}_2$  in erster Linie ein Lösungsmittel für wenig polare Substanzen. Die Dielektrizitätskonstante von  $\text{CO}_2$  liegt je nach Druck und Temperatur etwa im Bereich von 1,0 bis 2,0 (Fedotov 1997). Damit kann man näherungsweise annehmen, dass  $\text{CO}_2$  ähnliche Lösungsmitelegenschaften wie n-Hexan aufweist (Darr 1999). Allerdings besitzt  $\text{CO}_2$  im Gegensatz zu den Alkanen zwar kein Dipolmoment, dafür jedoch ein Quadrupolmoment. Da das C-Atom eine positive Partialladung trägt, kann  $\text{CO}_2$  als schwache Lewis-Säure bzw. Elektronenakzeptor wirken, wodurch auch eine Wechselwirkung mit polaren Substanzen möglich ist (Raveendran 2003). Daher lassen sich auch viele polare Verbindungen in  $\text{CO}_2$  lösen (Fedotov 1997).



**Abb. 3.5: Dichte von  $\text{CO}_2$  in Abhängigkeit von Druck und Temperatur in der Nähe des kritischen Punkts. Die Phasengrenzlinie ist als dickere Linie eingezeichnet. Daten aus Span 1996.**

### 3.3 Löslichkeit in überkritischen Fluiden

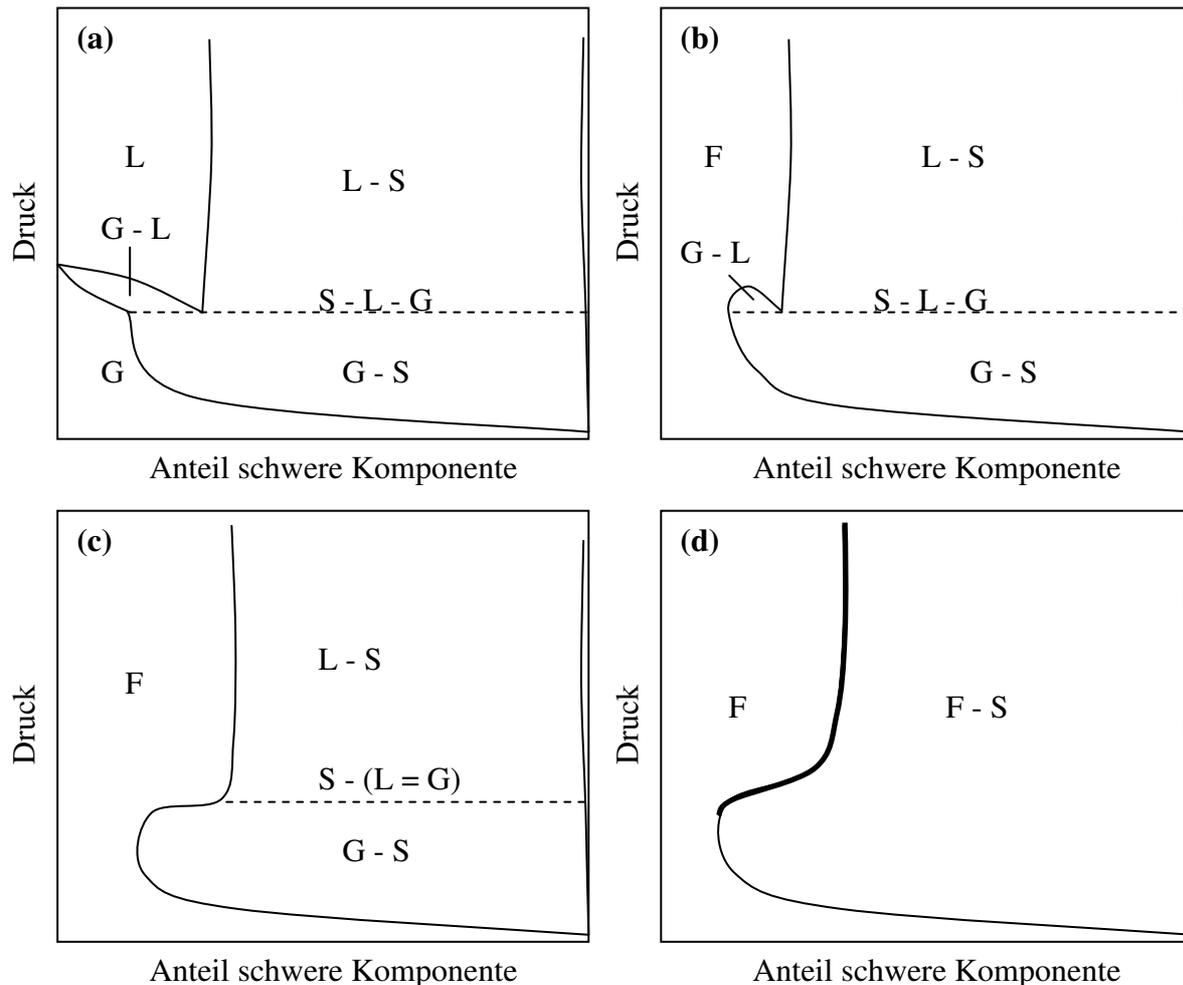
Unter dem Begriff der „Löslichkeit“ einer festen Substanz in einem Lösungsmittel wird die Konzentration der Substanz in der gesättigten Lösung verstanden. Dabei steht die reine Substanz als feste Phase mit der gesättigten Lösung als fluide Phase im thermodynamischen Gleichgewicht. Im folgenden werden einige Eigenschaften derartiger Fest-Fluid-Phasengleichgewichte erläutert.

Ein in einem reinen überkritischen Fluid gelöster Stoff beeinflusst das thermodynamische Verhalten der Mischung. So können die kritische Temperatur und der kritische Druck der Mischung erheblich von den Werten des reinen Fluids abweichen. Im Falle von Feststoffen ist der Anteil des gelösten Stoffs in der überkritischen Phase allerdings in der Regel so gering, dass der kritische Punkt der Mischung annähernd mit dem kritischen Punkt des reinen Fluids übereinstimmt. Bei den meisten Feststoffen kann außerdem eine Auflösung von Fluid im Feststoff ausgeschlossen werden, so dass die feste Phase nur als Reinstoff vorliegt. Ausnahmen hierzu sind beispielsweise Polymere, die  $\text{CO}_2$  aufnehmen können, aber auch Metallverbindungen mit fluorierten Liganden.

Zur Beschreibung des Zweistoffsystems müssen dreidimensionale Phasendiagramme verwendet werden. **Abb. 3.6** zeigt für ein solches Phasendiagramm Schnitte bei verschiedenen Temperaturen.

In **Abb. 3.6a** liegt die Temperatur zunächst noch unter der kritischen Temperatur  $T_{C1}$  der leichten Komponente. Die Bereiche des Gas-Feststoff-Gleichgewichts bei niedrigen Drücken und des Flüssig-Feststoff-Gleichgewichts bei höheren Drücken sind getrennt durch die Dreiphasenlinie S-L-G. Bei Erhöhung der Temperatur etwas über die kritische Temperatur  $T_{C1}$  verringert sich das Zweiphasengebiet G-L (**Abb. 3.6b**) und schrumpft bei weiterer Erhöhung der Temperatur schließlich zu einem Punkt, der mit dem Ende der S-L-G-Linie zusammenfällt (**Abb. 3.6c**). Dieser Punkt stellt den unteren kritischen Endpunkt LCEP (lower critical end point) der Mischung dar. Ab dieser Temperatur  $T_{LCEP}$  liegen nur noch überkritische und feste Phase vor. Wird die Temperatur weiter erhöht, so tritt etwas unterhalb der Schmelztemperatur der schweren Komponente erneut eine Dreiphasenlinie S-L-G auf, die bei weiterer Temperaturerhöhung zu einem erneuten Zweiphasengebiet G-L führt. Der zugehörige kritische Punkt ist der obere kritische Endpunkt UCEP (upper critical end point) der Mischung.

Bei einer experimentellen Ermittlung der Löslichkeit wird in der Regel der Bereich der Fest-Fluid-Phasengrenzlinie, der in **Abb. 3.6d** dick markiert ist, als Löslichkeitsisotherme erhalten. Voraussetzung für korrekte Löslichkeitsergebnisse ist, dass die Mischung tatsächlich nur in der überkritischen und festen Phase vorliegt. Die Temperatur muss daher zwischen dem unteren und dem oberen kritischen Endpunkt liegen. Aus **Abb. 3.6d** ist ersichtlich, dass die Löslichkeit in der Nähe des unteren kritischen Endpunkts zunächst mit dem Druck stark ansteigt, während sie bei weiterer Druckerhöhung schließlich einen kaum veränderlichen Wert erreicht.



**Abb. 3.6: Schnitte konstanter Temperatur für ein schematisches Phasendiagramm eines Zweistoffsystems mit einer festen Komponente. (a)  $T < T_{C1}$ ; (b)  $T_{C1} < T < T_{LCEP}$ ; (c)  $T = T_{LCEP}$ ; (d)  $T > T_{LCEP}$ . Die dick markierte Linie stellt den Bereich dar, der in der Regel bei Löslichkeitsmessungen erhalten wird.**

Die Löslichkeit einer Substanz in einem überkritischen Fluid hängt im wesentlichen von zwei Faktoren ab. Dies ist zum einen der Dampfdruck der Substanz und zum anderen die Dichte des Fluids bei den relevanten Bedingungen. Ein höherer Dampfdruck führt zu einer Erhöhung der Konzentration der Substanz in der fluiden Phase und damit zu einer höheren Löslichkeit. Eine Erhöhung der Fluidichte führt ebenfalls zu einer höheren Löslichkeit, indem eine stärkere Wechselwirkung zwischen den Molekülen des gelösten Stoffs und den Lösungsmittelmolekülen ermöglicht wird.

Beim Auflösen einer festen Substanz A in einem Lösungsmittel B müssen zunächst die Kohäsionskräfte zwischen den Feststoffmolekülen A überwunden werden, um die Moleküle aus der Kristallstruktur zu lösen. Die freien Moleküle A werden dann von einem Cluster aus Lösungsmittelmolekülen B umgeben. Es bildet sich aufgrund der Kohäsionskräfte zwischen den Molekülen des gelösten Stoffs A und des Lösungsmittels B ein Assoziat  $AB_k$ . Beim Auflösen der Kristallstruktur des Feststoffs ist zunächst Energie aufzuwenden. Der zu überwindende Energiebetrag ist die Gitterenergie. Bei der Assoziation des gelösten Stoffs mit

Lösungsmittelmolekülen wird wiederum Energie frei, die Solvatationsenergie. Die Summe beider Energien stellt die Gesamtenergie des Lösungsvorgangs oder auch Lösungsenergie dar. Für die Auflösung molekularer, nichtionischer Verbindungen in einem unpolaren Lösungsmittel ist in der Regel der Betrag der Gitterenergie größer als der Betrag der Solvatationsenergie, und der gesamte Lösungsvorgang ist somit endotherm. Die Lösungsenthalpie liegt dann meist in der gleichen Größenordnung wie die Schmelzenthalpie der festen Substanz.

Eine besonders gute Löslichkeit tritt dann auf, wenn die Kohäsionskräfte zwischen A und B, zwischen A und A sowie zwischen B und B ähnlich sind. Dies ist dann der Fall, wenn die Polarität der Verbindungen A und B in etwa gleich ist. Für Metallkomplexe im unpolaren Lösungsmittel  $\text{CO}_2$  bedeutet dies, dass die Löslichkeit des Komplexes umso höher ist, je unpolarer er nach außen wirkt. Die Liganden spielen dabei eine wichtige Rolle. Sie sorgen für eine Abschirmung der positiven Ladung des Metallzentrums gegenüber der unpolaren  $\text{CO}_2$ -Umgebung und beeinflussen die Ladungsverteilung im Komplexmolekül. Es ist zu erwarten, dass eine bessere Ladungsverteilung im gesamten Komplexmolekül und eine bessere Abschirmung des positiv geladenen Metallzentrums zu einer besseren Löslichkeit führt.

#### **3.4 Beladung poröser Trägermaterialien**

Beim Vorgang der Beladung eines Trägermaterials wird eine zunächst gelöst vorliegende Substanz durch Diffusions- und Adsorptionsprozesse der umgebenden Lösung entzogen und auf der Oberfläche oder in den Poren des Trägermaterials angelagert. Der Wert der Beladung gibt die Menge an Substanz an, die sich auf einer definierten Menge an Trägermaterial befindet. Die Beladung soll hier im Gegensatz zur reinen Adsorption, die nur die Substanzmoleküle auf der Oberfläche des Trägermaterials beinhaltet, auch diejenigen Moleküle umfassen, die sich durch Diffusion in die Poren des Trägermaterials zwar noch in der fluiden Phase befinden, jedoch dem Fluid in der Umgebung des Trägermaterials entzogen sind.

Die Triebkraft für die Beladung eines Trägermaterials mit einer Substanz ist die Minimierung der potentiellen Energie sowohl der Substanzmoleküle als auch der Oberflächenmoleküle des Trägermaterials durch Adsorption der Substanz auf der Trägeroberfläche. Solange keine Reaktion der Substanzmoleküle mit den Oberflächenmolekülen des Trägers stattfindet, sind hierfür Van der Waals-Wechselwirkungskräfte maßgeblich. Der Adsorptionsvorgang ist in diesem Fall reversibel. Die Adsorptionenthalpie ist meist negativ und von der bereits adsorbierten Menge an Substanz abhängig.

Abhängig von der Art der adsorbierenden Substanz kann in der Regel für jedes Trägermaterial maximal eine gewisse Substanzmenge adsorbiert werden. Diese sogenannte Beladungskapazität  $Q$  ist eine charakteristische Größe des jeweiligen Trägermaterials. Bei bekannter Beladungskapazität kann die adsorbierte Substanzmenge auch durch den

Bedeckungsgrad  $\theta$  ausgedrückt werden, der den Anteil an adsorbierter Substanzmenge  $B$  bezogen auf die Beladungskapazität angibt:

$$\theta = \frac{B}{Q} \quad (3.1)$$

Wird ein Trägermaterial mit einer adsorbierenden Substanz in Kontakt gebracht, dann kann sich die Oberflächenbeladung des Trägers so lange erhöhen, bis das chemische Potential der auf der Trägeroberfläche adsorbierten Substanz mit dem chemischen Potential der Substanz in der fluiden Umgebung identisch ist. Dieses thermodynamische Gleichgewicht zwischen einer fluiden Phase mit bestimmter Substanzkonzentration und einem Trägermaterial mit bestimmter Substanzbeladung kann durch Adsorptionsisothermen beschrieben werden, die die Beladung in Abhängigkeit der Substanzkonzentration angeben. Adsorptionsisothermen sind außer von Druck und Temperatur auch von der adsorbierenden Substanz und vom Trägermaterial sowie dessen Eigenschaften wie spezifische Oberfläche, Porenvolumen, Porenradienverteilung u.ä. abhängig.

Zur Beschreibung von Adsorptionsisothermen existieren diverse halbempirische Modelle, die auf einfachen Annahmen basieren. Einige dieser Modelle sollen im folgenden kurz vorgestellt werden. Allen hier vorgestellten Modellen ist die Annahme gemeinsam, dass die Adsorption nur direkt auf der Trägeroberfläche erfolgen kann und somit auf eine einzige Molekülschicht beschränkt ist.

Das einfachste Modell nach Langmuir beruht auf der Gleichsetzung der Beträge der Geschwindigkeiten von Adsorption und Desorption im Gleichgewicht, wobei die Geschwindigkeitskoeffizienten für Adsorption und Desorption als unabhängig von der Oberflächenbeladung angenommen werden. Dies ist gleichbedeutend mit der Annahme einer konstanten Adsorptionsenthalpie. Es ergibt sich daraus als Gleichung für die Adsorptionsisotherme der folgende Zusammenhang zwischen der Substanzkonzentration  $x$  in der fluiden Phase und der adsorbierten Substanzmenge  $B$ :

$$B = \frac{Q K x}{1 + K x} \quad (3.2)$$

Dabei ist  $K$  das Verhältnis der Geschwindigkeitskoeffizienten für Adsorption und Desorption:

$$K = \frac{k_{\text{ads}}}{k_{\text{des}}} \quad (3.3)$$

Das Modell nach Temkin geht von einer linearen Abhängigkeit der Adsorptionsenthalpie von der Konzentration aus. Es ergibt sich die folgende Isothermengleichung:

$$B = k_1 \ln(k_2 x) \quad (3.4)$$

Hierbei sind  $k_1$  und  $k_2$  Konstanten.

Das Modell nach Freundlich beruht auf einer logarithmischen Abhängigkeit der Adsorptionsenthalpie von der Konzentration. Die Gleichung der Adsorptionsisotherme ergibt sich dabei wie folgt:

$$B = k x^{1/n} \tag{3.5}$$

Die beiden Parameter  $k$  und  $n$  sind wiederum Konstanten.

Die Eignung der verschiedenen Modelle für die Beschreibung der Adsorption ist vom jeweiligen Stoffsystem abhängig und kann nur durch Korrelation der experimentellen Daten ermittelt werden.

## 4 Stand der Forschung

### 4.1 Löslichkeit metallorganischer Verbindungen in Kohlendioxid

Für zahlreiche metallorganische Verbindungen liegen Literaturdaten zur Löslichkeit in überkritischem CO<sub>2</sub> vor (Erkey 2000, Smart 1997, Darr 1999). Von vielen weiteren Verbindungen ist zumindest qualitativ bekannt, dass sie sich in überkritischem CO<sub>2</sub> lösen (Kreher 1998). Im folgenden wird ein Überblick über wichtige Erkenntnisse aus der Literatur gegeben.

Viele der in Kapitel 2.3 beschriebenen Gruppen von Metallkomplexen sind gut löslich in überkritischem CO<sub>2</sub>. Allerdings ist die Löslichkeit der Metallverbindungen in der Regel niedriger als die Löslichkeit der freien Liganden (Erkey 2000, Smart 1997). Der Zusatz geringer Mengen eines organischen Lösungsmittels zum überkritischen CO<sub>2</sub> kann die Löslichkeit von Metallverbindungen wesentlich erhöhen (Roggeman 2001).

Eine große Bedeutung für die Löslichkeit von Metallkomplexen in überkritischem CO<sub>2</sub> haben die Liganden, die an das Metallzentrum koordiniert sind. Sie beeinflussen Moleküleigenschaften, die für die Löslichkeit relevant sind, wie zum Beispiel die Verteilung von Partialladungen im Komplexmolekül. Aus den bisher bekannten Forschungsergebnissen lassen sich einige generelle Aussagen zum Einfluss der Struktur der Liganden auf die Löslichkeit von Metallkomplexen ableiten. Demnach bewirken Liganden mit fluorierten Gruppen eine erheblich höhere Komplexlöslichkeit als ihre entsprechenden nichtfluorierten Analoga (Ashraf 1997, Erkey 2000, Lagalante 1995, Smart 1997, Wai 1996). Vorhandene längere Alkylketten oder verzweigte Alkylgruppen im Liganden erhöhen ebenfalls die Löslichkeit (Erkey 2000, Wai 1996), während Phenylgruppen zu einer Erniedrigung der Löslichkeit führen (Lagalante 1995, Smart 1997).

Durch Verwendung von Metallkomplexen mit identischem Metallzentrum und verschiedenen Liganden wurde der Einfluss der Ligandenstruktur auf die Löslichkeit von Metallkomplexen in überkritischem CO<sub>2</sub> systematisch untersucht. So ermittelten Lagalante et al. die Löslichkeit von Kupfer- und Chrom-Komplexen mit zahlreichen verschiedenen  $\beta$ -Diketonat-Liganden in CO<sub>2</sub> (Lagalante 1995). Wai et al. führten eine ähnliche systematische Untersuchung mit verschiedenen Dithiocarbamaten durch (Wai 1996). In beiden Fällen konnte die Löslichkeit mit einem aus der Ligandstruktur berechneten Parameter korreliert werden.

Auch das Zentralatom hat einen Einfluss auf die Löslichkeit des Komplexes. Bei einem Vergleich der Löslichkeit von Acetylacetonat-Komplexen verschiedener Metalle in überkritischem CO<sub>2</sub> konnten Saito et al. eine starke Abhängigkeit der Komplexlöslichkeit vom Zentralatom feststellen (Saito 1990). Die Löslichkeit von verschiedenen  $\beta$ -Diketonat-Komplexen mit drei verschiedenen Metallen als Zentralatom wurde von Andersen et al. untersucht (Andersen 2001). Sie fanden für alle untersuchten Metalle die gleiche Reihenfolge der Liganden, die eine zunehmende Löslichkeit des Komplexes in überkritischem CO<sub>2</sub>

bewirken. Hingegen ergab sich bei Wolf aus einem Vergleich verschiedener Metallkomplexe mit verschiedenen Metallen und Liganden, dass die Reihenfolge der Liganden, die zu zunehmender Komplexlöslichkeit führen, nicht allgemein angegeben werden kann, sondern erheblich von der Art des Metalls abhängt (Wolf 1999).

### **4.2 Transportprozesse in überkritischem Kohlendioxid**

Prozesse wie die Reaktivabscheidung von Metallen aus überkritischen Fluiden stellen komplexe Vorgänge dar. Um den Gesamtprozess verstehen zu können, sind unter anderem Kenntnisse über Diffusion, Adsorption und Partikelwachstum in überkritischen Fluiden erforderlich. Im folgenden soll ein Überblick über hierzu bekannte Forschungsergebnisse gegeben werden.

Shah et al. beschreiben das Wachstum von freien Platin-, Silber- und Iridium-Nanopartikeln in überkritischem CO<sub>2</sub>, die durch Reduktion von Vorläufersubstanzen mit H<sub>2</sub> erzeugt und durch fluorierte Liganden stabilisiert wurden (Shah 2001). Sie fanden, dass die Bildung der Kristallisationskeime (Nukleation) direkt von der Konzentration an Vorläufersubstanz abhängt, der Prozess des Partikelwachstums jedoch nahezu unabhängig von der Konzentration ist. Es zeigte sich weiterhin, dass der Wachstumsprozess hauptsächlich über Koagulationsprozesse und weniger über Kondensationsvorgänge stattfindet.

Um Grundlagen für den SFRD-Prozess zu gewinnen, führten Fernandes et al. eine Untersuchung des Stofftransports und des Filmwachstums bei der Beschichtung eines Trägermaterials mit Palladium in überkritischem CO<sub>2</sub> durch (Fernandes 2001). Dabei wurden ein im überkritischen CO<sub>2</sub> gelöster Palladium-Vorläuferkomplex sowie H<sub>2</sub> als Reduktionsmittel von entgegengesetzten Seiten an das poröse Trägermaterial herangeführt, so dass die Reaktion beider Komponenten zwangsläufig in den Poren erfolgen musste. Es zeigte sich, dass die Lage des entstandenen Metallfilms in den Poren sowie die Dicke des Films durch die Konzentrationen an Vorläuferkomplex und H<sub>2</sub> beeinflusst wurden. Mit einem Modell für die Diffusion von Komplex und H<sub>2</sub> in den Poren des Trägermaterials, die Entstehung des Palladium-Films und den Prozess des Filmwachstums konnten die Lage und Dicke des Metallfilms annähernd vorausberechnet werden.

Zur Diffusion von gelösten Substanzen in überkritischem CO<sub>2</sub> liegen bereits zahlreiche Daten in der Literatur vor (Suarez 1998, Yang 2000, Wawrzyniak 2001). Dabei handelt es sich meist um Daten für organische Flüssigkeiten oder organische Feststoffe. Diffusionskoeffizienten von metallorganischen Verbindungen wurden bisher kaum untersucht. Es zeigt sich jedoch beim Vergleich verschiedener experimenteller Daten, dass der Diffusionskoeffizient in überkritischem CO<sub>2</sub> mit zunehmendem molarem Volumen und zunehmender molarer Masse abnimmt (Suarez 1998). Der Diffusionskoeffizient ist daher für Metallkomplexe niedriger als für die freien Liganden, was experimentell an einem Kupferkomplex bestätigt werden konnte (Yang 2001).

Auch über die Adsorption verschiedener in überkritischem CO<sub>2</sub> gelöster Flüssigkeiten oder Feststoffe liegen bereits einige Ergebnisse in der Literatur vor. Die Adsorption von Naphthalin an einem Zeolithen in überkritischem CO<sub>2</sub> wurde beispielsweise von Gläser et al. ermittelt (Gläser 2003). Bei konstanter Temperatur und annähernd identischem Stoffmengenanteil an Naphthalin in CO<sub>2</sub> ergab sich unter überkritischen Bedingungen in etwa die gleiche Beladung des Zeolithen wie bei Atmosphärendruck. Ryu et al. untersuchten die Adsorption verschiedener organischer Substanzen an Aktivkohle in überkritischem CO<sub>2</sub> (Ryu 2000). Es ergab sich eine geringere Beladung des Trägermaterials bei Zunahme der Temperatur. Bei konstanter Temperatur und Konzentration nahm die Beladung mit zunehmendem Druck bzw. zunehmender Dichte des Fluids ab. Eine Abnahme der Beladung mit zunehmendem Druck wurde auch von Iwai et al. bei der Adsorption von Dimethylnaphthalin an einem Zeolithen in überkritischem CO<sub>2</sub> gefunden (Iwai 2003). Die Adsorption eines Metallkomplexes in überkritischem CO<sub>2</sub> wurde von Zhang et al. ermittelt (Zhang 2005a). Sie untersuchten die Adsorption einer Ruthenium-Verbindung auf einem porösen Gel. Dabei nahm die Beladung mit zunehmender Komplexkonzentration zu. Der kinetische Verlauf der Beladung konnte ebenfalls ermittelt werden. Es zeigte sich, dass die Adsorption sehr schnell erfolgt.

### 4.3 Fazit

Über den Einfluss der Ligandenstruktur auf die Löslichkeit von Metallverbindungen in überkritischem CO<sub>2</sub> liegen mittlerweile diverse Forschungsergebnisse vor. Der Einfluss des Metallzentrums auf die Löslichkeit wurde bisher allerdings kaum untersucht. In thermodynamischen Modellen zur Berechnung der Löslichkeit wird der Einfluss des Zentralatoms üblicherweise vernachlässigt (Lagalante 1995, Wai 1996, Roggeman 2001). Bisherige Forschungsergebnisse zeigen jedoch, dass sich die Art des Metalls erheblich auf die Löslichkeit auswirken kann. In der vorliegenden Arbeit soll daher durch systematische Untersuchungen insbesondere der Einfluss des Zentralatoms auf die Löslichkeit von Metallkomplexen in CO<sub>2</sub> ermittelt werden.

Zu Transportvorgängen in überkritischem CO<sub>2</sub> wurden in den letzten Jahren verschiedene Untersuchungen vorgestellt. Über Prozesse der Diffusion und Adsorption gelöster Verbindungen in CO<sub>2</sub> liegen daher bereits einige Erkenntnisse vor. Insgesamt ist der Vorgang der Beladung von Metallkomplexen auf porösen Trägermaterialien in überkritischem CO<sub>2</sub> jedoch noch weitgehend unerforscht (Zhang 2006). Der Einfluss von relevanten Parametern wie Druck, Temperatur, Komplexkonzentration, Art des Metallkomplexes, Art des Trägermaterials und Porengeometrie auf die Beladungskinetik und auf die Gleichgewichtsbeladung ist eine größtenteils noch ungelöste Fragestellung. In der vorliegenden Arbeit sollen daher entsprechende Einflüsse auf die Beladung von Trägermaterialien mit Metallverbindungen in überkritischem CO<sub>2</sub> näher untersucht werden.

## II EXPERIMENTELLER TEIL

### 5 Experimentelle Ermittlung der Löslichkeit

#### 5.1 Übersicht über die untersuchten Substanzen

In dieser Arbeit wurde die Löslichkeit verschiedener Metallverbindungen in überkritischem CO<sub>2</sub> im technisch relevanten Druckbereich zwischen 10 MPa und 30 MPa bei 60 °C untersucht. Die Löslichkeit der Verbindung Pt(cod)(me)<sub>2</sub> wurde im gleichen Druckbereich bei den Temperaturen 40 °C, 60 °C und 80 °C ermittelt.

In **Tab. 5.1** sind die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Metallverbindungen aufgelistet. Alle verwendeten Verbindungen wurden von kommerziellen Anbietern bezogen und ohne weitere Vorbehandlung verwendet.

Wie aus Tab. 5.1 ersichtlich, kann der Anteil an Verunreinigungen in einigen der Substanzen bis zu 5 % betragen. Es ist in diesen Fällen zu beachten, dass vorhandene Verunreinigungen die Löslichkeit der Substanzen und damit die Genauigkeit der Messergebnisse beeinflussen können. Dies gilt insbesondere für Verunreinigungen, die selbst in CO<sub>2</sub> löslich sind, wie beispielsweise Rückstände von organischen Lösungsmitteln, die zu einer Erhöhung der Substanzlöslichkeit in CO<sub>2</sub> führen können.

Um die Aufnahme von Luftfeuchtigkeit zu verhindern, wurden die Substanzen im Exsikkator über Kieselgel gelagert. Luftempfindliche Substanzen wurden unter inerter Argonatmosphäre aufbewahrt.

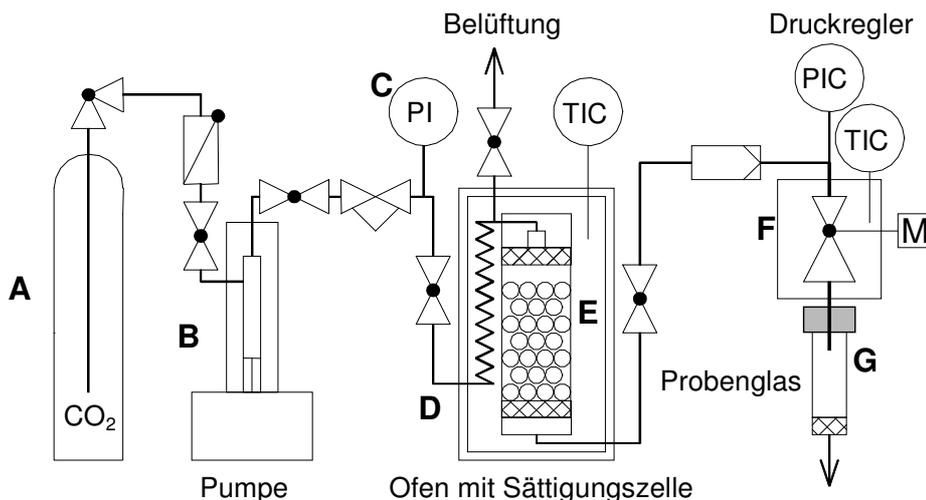
**Tab. 5.1: Untersuchte Metallverbindungen und verwendete Abkürzungen. Die Reinheit der Verbindungen ist in Klammern angegeben. Die Substanzen wurden von folgenden kommerziellen Anbietern bezogen: <sup>a</sup> Sigma-Aldrich, <sup>b</sup> Strem, <sup>c</sup> ABCR, <sup>d</sup> Merck.**

<b>Acetylacetonate</b>	<b>acac</b>
Silberacetylacetonat <sup>a</sup> (98 %)	Ag(acac)
Kupfer(II)acetylacetonat <sup>a</sup> (99,99 %)	Cu(acac) <sub>2</sub>
Nickel(II)acetylacetonat <sup>a</sup> (95 %)	Ni(acac) <sub>2</sub>
Palladium(II)acetylacetonat <sup>d</sup> (99 %)	Pd(acac) <sub>2</sub>
<b>Tetramethylheptanedionate</b>	<b>thd</b>
2,2,6,6-Tetramethyl-3,5-heptandionat Silber(I) <sup>b</sup> (99,9 %)	Ag(thd)
Tris(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptandionato)cobalt(III) <sup>b</sup> (99 %)	Co(thd) <sub>3</sub>
Tris(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptandionato)chrom(III) <sup>a</sup> (98 %)	Cr(thd) <sub>3</sub>
Bis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptandionato)kupfer(II) <sup>c</sup> (99 %)	Cu(thd) <sub>2</sub>
Tris(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptandionato)eisen(III) <sup>b</sup> (99 %)	Fe(thd) <sub>3</sub>
2,2,6,6-Tetramethyl-3,5-heptandionat Kalium <sup>b</sup> (95 %)	K(thd)
Tris(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptandionato)mangan(III) <sup>b</sup> (99 %)	Mn(thd) <sub>3</sub>
Bis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptandionato)nickel(II) <sup>b</sup> (98 %)	Ni(thd) <sub>2</sub>
2,2,6,6-Tetramethyl-3,5-heptandionat Rubidium <sup>b</sup> (99 %)	Rb(thd)
Tris(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptandionato)ruthenium(III) <sup>b</sup> (99 %)	Ru(thd) <sub>3</sub>
Tris(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptandionato)titan(III) <sup>b</sup> (99 %)	Ti(thd) <sub>3</sub>
Bis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptandionato)zink <sup>b</sup> (99 %)	Zn(thd) <sub>2</sub>
Tetrakis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptandionato)zirconium(IV) <sup>b</sup> (99 %)	Zr(thd) <sub>4</sub>
<b>Cyclopentadienyle</b>	<b>cp</b>
Bis(cyclopentadienyl)cobalt(II) <sup>b</sup> (98 %)	Co(cp) <sub>2</sub>
Bis(cyclopentadienyl)chrom <sup>b</sup> (95 %)	Cr(cp) <sub>2</sub>
Bis(cyclopentadienyl)eisen <sup>b</sup> (99 %)	Fe(cp) <sub>2</sub>
Bis(cyclopentadienyl)mangan <sup>b</sup> (98 %)	Mn(cp) <sub>2</sub>
Bis(cyclopentadienyl)nickel <sup>b</sup> (99 %)	Ni(cp) <sub>2</sub>
Bis(cyclopentadienyl)osmium <sup>b</sup> (99 %)	Os(cp) <sub>2</sub>
Bis(cyclopentadienyl)ruthenium <sup>b</sup> (99 %)	Ru(cp) <sub>2</sub>
Bis(cyclopentadienyl)vanadium <sup>b</sup> (95 %)	V(cp) <sub>2</sub>
<b>Komplexe mit Cyclooctadien (cod)</b>	<b>cod</b>
Dimethyl(1,5-cyclooctadien)platin(II) <sup>b</sup> (99 %)	Pt(cod)(me) <sub>2</sub>
(Acetylacetonato)(1,5-cyclooctadien)rhodium(I) <sup>a</sup> (99 %)	Rh(acac)(cod)
Bis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptandionato)(1,5-cyclooctadien)ruthenium(II) <sup>b</sup> (99 %)	Ru(thd) <sub>2</sub> (cod)

## 5.2 Löslichkeitsmessung mit dynamischer Methode

### 5.2.1 Apparatur und Versuchsdurchführung

Ein großer Teil der Löslichkeitsuntersuchungen wurde mit einer dynamisch-gravimetrischen Messmethode durchgeführt. Hierzu wurde eine Extraktionsapparatur verwendet, die für Löslichkeitsmessungen leicht modifiziert wurde. Der Aufbau der Apparatur ist in **Abb. 5.1** dargestellt. Die Apparatur besteht im wesentlichen aus CO<sub>2</sub>-Pumpe, Ofen mit Sättigungszelle, Rückdruckregler und Probenahme. Beim dynamisch-gravimetrischen Messprinzip wird das überkritische CO<sub>2</sub> kontinuierlich durch eine Sättigungszelle geleitet, die einen Überschuss der zu messenden Substanz enthält, so dass sich eine gesättigte Lösung bildet. Durch den Rückdruckregler wird der Druck im System konstant gehalten und die gesättigte überkritische Lösung auf Atmosphärendruck entspannt, wobei die gelöste Substanz über die Probenahme aufgefangen und ihre Menge gravimetrisch bestimmt wird. Der Versuchsaufbau wird im folgenden genauer beschrieben.



**Abb. 5.1:** Apparatur zur experimentellen Bestimmung der Löslichkeit von Feststoffen in überkritischem CO<sub>2</sub> mittels einer dynamisch-gravimetrischen Methode.

Zur Durchführung einer Messung wird zunächst eine bekannte Menge der zu messenden Substanz (0,5-1 g) in einer Sättigungszelle (E) vorgelegt. Die Sättigungszelle hat ein Volumen von 10 ml und wird vor Zugabe der Substanz zusätzlich bis etwa 80 % des Volumens mit Glasperlen ( $\varnothing$  0,25-0,50 mm, Carl Roth) gefüllt. Dies soll zum einen das Volumen der Zelle verringern, so dass die zur Gleichgewichtseinstellung benötigte Substanzmenge möglichst gering ist. Zum anderen sollen die Glasperlen für eine bessere Strömung und Durchmischung und damit für einen besseren Kontakt zwischen CO<sub>2</sub> und Substanz sorgen, um die Einstellung eines Lösungsgleichgewichts zu fördern. Nach Einfüllen der Substanz wird die Sättigungszelle in einen elektrisch beheizten Ofen (D, ISCO SFX 2-10) eingesetzt und auf Versuchstemperatur gebracht. Der Ofen enthält einen Aluminiumblock, der die

Sättigungszelle umschließt und eine gute Wärmeübertragung zwischen den elektrischen Heizelementen und der Sättigungszelle gewährleistet. Die Temperatur wird in dem Aluminiumblock mit einem Thermoelement Typ J (Fe-CuNi) gemessen. Die Regelung erfolgt über einen PID-Regler. Die maximale Betriebstemperatur des Ofens beträgt 150 °C.

Hochreines Kohlendioxid (Messer Griesheim 6.0 bzw. Linde SFC/SFE 5.3) wird einer Druckgasflasche mit Steigrohr (A) entnommen und in eine Spritzenpumpe (B, ISCO 100DX) befördert, die zu diesem Zweck mit einem Thermostaten (Huber Minichiller) konstant auf 10 °C gekühlt wird. Die Spritzenpumpe hat ein maximales Füllvolumen von 102,93 ml. Aus der Pumpe wird kontinuierlich CO<sub>2</sub> in die Apparatur gefördert, bis der gewünschte Druck erreicht ist. Der Druck wird dabei unabhängig voneinander an der Pumpe, dem Manometer (C) und dem Rückdruckregler (F, Jasco 880-81) gemessen. Sobald der gewünschte Druck erreicht ist, beginnt der Druckregler zu arbeiten, und der Druck wird konstant gehalten. Der maximale Betriebsdruck des Rückdruckreglers liegt bei 30 MPa.

An der Spritzenpumpe wird ein konstanter Volumenstrom von CO<sub>2</sub> bei 10 °C eingestellt. Dieser Volumenstrom muss so gering sein, dass eine Einstellung des Lösungsgleichgewichts in der Sättigungszelle möglich ist. Dies wird in Vorversuchen sichergestellt, die in Kapitel 5.2.2 näher beschrieben werden. Das CO<sub>2</sub> wird durch Kapillarwindungen vorgewärmt und tritt im überkritischen Zustand durch eine Fritte (10 µm) in die Sättigungszelle ein, wo es mit der Substanz in Kontakt kommt. Die Verweilzeit des Fluids in der Zelle beträgt einige Minuten (siehe Anhang A). Dies ist ausreichend, um das CO<sub>2</sub> bis zur Sättigung mit der gelösten Substanz zu beladen. Am Ausgang der Zelle liegt somit eine überkritische gesättigte Lösung der Substanz in CO<sub>2</sub> bei den jeweiligen Versuchsbedingungen vor. Die Durchströmung der Sättigungszelle erfolgt von oben nach unten. Um einen Austrag von ungelösten feinen Substanzpartikeln zu verhindern, befindet sich eine Fritte am Ausgang der Zelle (2 µm) und ein Filter am Ausgang des Ofens (5 µm).

Die überkritische Lösung gelangt nun zum Rückdruckregler. Um ein Ausfallen von Substanz durch Abfallen der Temperatur und damit eventuell der Sättigungskonzentration zu verhindern, ist die Kapillarstrecke zwischen Ofen und Druckregler sehr kurz gehalten und gegen Wärmeverluste isoliert. Der Druckregler selbst wird über einen Heizmantel auf die gleiche Temperatur beheizt wie der Ofen, sofern dadurch die maximale Betriebstemperatur des Druckreglers von 80 °C nicht überschritten wird.

Durch den kontinuierlichen Durchfluss an CO<sub>2</sub> durch die Apparatur wird am Druckregler kontinuierlich eine entsprechende Menge der überkritischen Lösung aus der Apparatur abgelassen und auf Atmosphärendruck entspannt. Die Entspannung erfolgt über ein kurzes Kapillarstück in ein angehängtes Probenglas (G), dessen Masse zuvor mit einer Waage (Sartorius Handy H110) ermittelt wird. Das Probenglas besteht aus einem Glasröhrchen mit einem Schraubdeckel mit Septum am oberen Ende und einer Fritte am unteren Ende. Durch die Entspannung trennt sich die überkritische Lösung in zwei Phasen. Die feste Substanz fällt aus und wird im Probenglas aufgefangen, während das gasförmige CO<sub>2</sub> in die Abluft entweicht.

Für jede Messung wird das Probenglas mehrmals gegen ein neues ausgetauscht. Die Probengläser werden jeweils vor und nach der Messung gewogen. Zur Vermeidung von Gewichtsfehlern durch anhaftendes Wasser werden die Probengläser dabei im Exsikkator über Kieselgel aufbewahrt. Nach der Messung werden die Probengläser vor dem Wiegen jeweils zunächst für etwa 20 Minuten zur Abkühlung in den Exsikkator gestellt. Das Volumen an  $\text{CO}_2$ , das während der Einsatzzeit eines Probenglases von der Spritzenpumpe in die Apparatur gefördert wird, wird an der Pumpe direkt abgelesen. Mit Hilfe einer Zustandsgleichung für  $\text{CO}_2$  (Span 1996) kann aus dem Volumen  $V$  an der Spritzenpumpe bei  $10\text{ °C}$  auf das Volumen in der Sättigungszelle bei Versuchsbedingungen umgerechnet werden. Die Umrechnung erfolgt dabei über das Verhältnis der Dichten  $\rho$  des  $\text{CO}_2$  bei  $10\text{ °C}$  und Versuchstemperatur  $T$ . Mit der bekannten Substanzmasse  $m$  im Probenglas kann somit die Löslichkeit  $S_c$  der Substanz in  $\text{CO}_2$  bei den jeweiligen Versuchsbedingungen nach folgender Gleichung berechnet werden:

$$S_c = \frac{m \rho(T)}{V(10\text{°C}) \rho(10\text{°C})} \quad (5.1)$$

Der mehrmalige Austausch der Probengläser dient zum einen einer besseren Beurteilung der Richtigkeit des Messergebnisses durch die höhere Zahl an Messwerten. Zum anderen können dadurch kinetische Effekte der Auflösung erkannt werden. Die Berechnung der Löslichkeit erfolgt nur aus denjenigen Messwerten, bei denen sich nach einem anfänglichen Anstieg ein konstanter Wert für die Konzentration eingestellt hat. Zur Auswertung der Messung wird aus den abgeschiedenen Substanzmassen und den zugehörigen Volumina an  $\text{CO}_2$  von den verwendbaren Messwerten die Löslichkeit über eine Minimierung der Fehlerquadratsumme berechnet.

Sofern sich nach der Messung noch genügend Substanz in der Sättigungszelle befindet, kann eine weitere Messreihe bei einem höheren Druck erfolgen. Ist die Menge an Substanz in der Sättigungszelle nicht mehr ausreichend für eine Einstellung des Lösungsgleichgewichts, muss der Versuch beendet und die Zelle neu befüllt werden. Ist während einer Messung keine Sättigung mehr gegeben, so erkennt man dies an einer Abnahme der abgeschiedenen Substanzmasse in den Probengläsern.

Nach Ende des Versuchs wird zunächst das Fluid in der Apparatur über den Rückdruckregler bis auf Atmosphärendruck entspannt. Die bei der Entspannung ausfallende Substanzmenge wird zur Erstellung einer Massenbilanz ebenfalls in einem Probenglas aufgefangen und gewogen. Die Sättigungszelle wird aus der Apparatur genommen, für etwa eine Stunde in den Exsikkator gestellt und anschließend gewogen. Aus der Masse der Sättigungszelle vor und nach der Messung sowie den Massen an abgeschiedener Substanz in den verwendeten Probengläsern kann eine Massenbilanz erstellt werden. Die Massenbilanz liefert eine Aussage über die Genauigkeit des Messergebnisses.

Einige der untersuchten Substanzen sind empfindlich gegenüber Luftsauerstoff und Feuchtigkeit. In diesen Fällen erfolgt die Einwaage sowie das Befüllen der Sättigungszelle in einer Handschuhbox unter Argon. Beim Einbringen der Sättigungszelle in die Apparatur sowie beim Auffangen der Substanz in den Probengläsern ist allerdings ein gewisser

Luftkontakt unvermeidlich. Daher wird zum Teil nicht die eigentliche Substanz, sondern das Zersetzungsprodukt gewogen, was einen zusätzlichen Fehler im Messergebnis und in der Massenbilanz verursacht. Die Zersetzung der Substanz an Luft kann dabei meist an einer sichtbaren Farbänderung beobachtet werden. Bei einigen Substanzen verbleibt nach der Messung ein unlöslicher, zersetzter Rückstand in der Sättigungszelle. Auch hier ergibt sich aufgrund der eventuell unterschiedlichen molaren Massen von Rückstand und Originalsubstanz ein Fehler in der Massenbilanz.

Ein interessantes Phänomen ist es, dass die im Probenglas aufgefangene Substanz aufgrund der kleineren Partikelgröße in den meisten Fällen eine hellere Farbe zeigt als die Originalsubstanz. Daher werden bei einigen Substanzen mittels eines IR-Spektrometers (BioRad FTS 175C) IR-Spektren der Originalsubstanz sowie der Substanz nach dem Versuch aufgenommen und miteinander verglichen, um eine eventuelle chemische Veränderung feststellen zu können.

Die hier beschriebene Messmethode erlaubt eine direkte und unkomplizierte Messung der Löslichkeit von Feststoffen, ohne dass hierfür Voruntersuchungen notwendig sind. Durch einen entsprechend längeren zeitlichen Abstand zwischen dem Wechsel der Probengläser können auch niedrige Sättigungskonzentrationen noch gut gemessen werden. Allerdings ist mit dieser Apparatur eine Messung beliebig hoher Löslichkeiten nicht möglich. Bei zu hohen Sättigungskonzentrationen setzt sich die Apparatur im Bereich des Druckreglers mit der ausfallenden Substanz zu, was einen Druckanstieg und damit meist den Versuchsabbruch zur Folge hat. Ein weiterer Nachteil der Messmethode ist die relativ große Substanzmenge, die aufgrund der kontinuierlichen Fahrweise für eine Messung benötigt wird. Eine Rückgewinnung der Substanz nach der Messung ist zwar möglich, sofern die Substanz sich nicht bei Luftkontakt zersetzt. Die Ausbeute hierbei beträgt jedoch aufgrund der feinen Partikelgröße selten mehr als 70 %.

### 5.2.2 Voruntersuchungen zur Sättigung

Für die dynamisch-gravimetrische Messmethode, bei der die zu messende Substanz mit einem kontinuierlichen CO<sub>2</sub>-Strom in Kontakt kommt, muss sichergestellt sein, dass sich in der Sättigungszelle tatsächlich ein Gleichgewicht zwischen Feststoff und gesättigter überkritischer Lösung einstellt. Hierfür sind zunächst Voruntersuchungen erforderlich, in denen der optimale Volumenstrom an CO<sub>2</sub> ermittelt wird. Bei einem zu großen Volumenstrom ist die Verweilzeit des CO<sub>2</sub> in der Sättigungszelle so kurz, dass keine Sättigung erreicht wird. Dieser Fall muss unbedingt ausgeschlossen werden, da dann das Messergebnis nicht der Löslichkeit entspricht. Bei einem allzu kleinen Volumenstrom wird jedoch pro Zeiteinheit nur sehr wenig Substanzmasse im Probenglas abgeschieden, so dass für eine ausreichende Genauigkeit des Messergebnisses eine sehr lange Versuchsdauer erforderlich ist. Der optimale Wert für den Volumenstrom ist daher gerade klein genug, dass auf jeden Fall Sättigung gewährleistet ist.

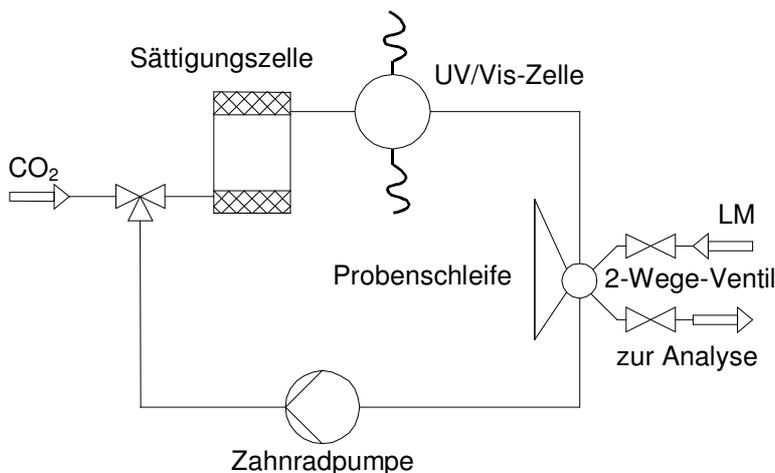
Um den für eine Sättigung maximal erlaubten Volumenstrom zu ermitteln, werden für eine Substanz bei konstantem Druck und konstanter Temperatur verschiedene Versuche unter Variation des CO<sub>2</sub>-Volumenstroms durchgeführt. Ausgehend von einem hohen Volumenstrom nimmt dabei die gemessene Substanzkonzentration mit abnehmendem Volumenstrom zunächst zu, solange keine Sättigung vorliegt. Sobald der Volumenstrom einen Wert erreicht hat, bei dem eine gesättigte Lösung entsteht, erfolgt bei weiterer Abnahme des Volumenstroms kein weiterer Anstieg der Konzentration. Die gemessene Substanzkonzentration ist dann vom Volumenstrom unabhängig, und es kann davon ausgegangen werden, dass Sättigung vorliegt. Mit der verwendeten Apparatur wurden für eine Cobalt-Phosphin-Verbindung bei 50 °C und 20 MPa für einen Volumenstrom von 0,31 ml min<sup>-1</sup> Sättigungsbedingungen erreicht (Dahmen 2005). Dies entspricht einem an der Spritzenpumpe eingestellten Volumenstrom von 0,25 ml min<sup>-1</sup> bei 10 °C.

Der erforderliche Volumenstrom kann vom Druck, von der Temperatur und von der Substanz selbst abhängen. Daher wurde das Vorliegen von Sättigung für verschiedene Substanzen und bei verschiedenen Bedingungen überprüft. Es zeigte sich, dass ein an der Pumpe bei 10 °C eingestellter Volumenstrom von 0,25 ml min<sup>-1</sup> für Naphthalin, Pt(cod)me<sub>2</sub> und Os(cp)<sub>2</sub> bei Temperaturen zwischen 55 °C und 60 °C sowie bei Drücken zwischen 10 MPa und 20 MPa ebenfalls zu Sättigungsbedingungen führt. Dieser Einstellung des Volumenstroms entspricht bei 60 °C und 10-30 MPa, den für die Löslichkeitsmessungen in dieser Arbeit hauptsächlich verwendeten Versuchsbedingungen, ein Volumenstrom in der Sättigungszelle von 0,3 ml min<sup>-1</sup> bis maximal 0,8 ml min<sup>-1</sup>. Da in einigen Versuchen festgestellt werden konnte, dass auch Volumenströme von mehr als 1-2 ml min<sup>-1</sup> noch zu Sättigung führen, erscheint die Annahme gerechtfertigt, dass mit der Einstellung von 0,25 ml min<sup>-1</sup> an der Spritzenpumpe über den gesamten verwendeten Druckbereich bei 60 °C für alle untersuchten Substanzen Sättigung angenommen werden kann.

## 5.3 Löslichkeitsmessung mittels Kreislaufführung

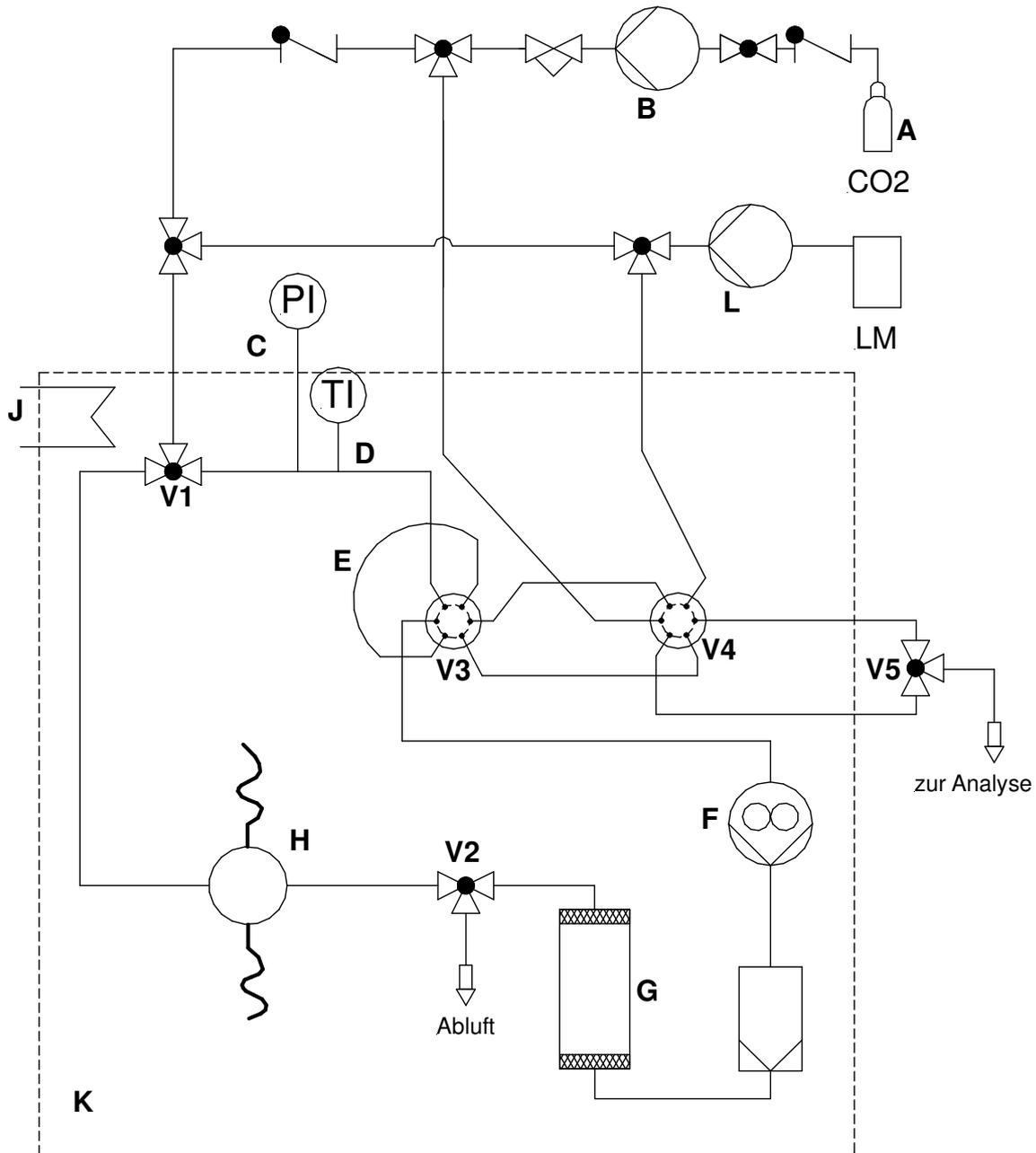
### 5.3.1 Apparatur und Versuchsdurchführung

Für eine ausführlichere Untersuchung der Löslichkeit von  $\text{Pt}(\text{cod})(\text{me})_2$  in einem großen Druck- und Temperaturbereich wurde eine zweite Apparatur aufgebaut, die mit einer anderen Messmethode arbeitet. Den schematischen Aufbau der Apparatur zeigt **Abb. 5.2**, das Fließbild ist in **Abb. 5.3** dargestellt.



**Abb. 5.2:** Schematische Darstellung der Apparatur zur experimentellen Bestimmung der Löslichkeit von Feststoffen in überkritischem CO<sub>2</sub> mittels Kreislaufführung und UV/Vis-Spektroskopie.

Die Apparatur besteht aus einem Kreislauf, der im wesentlichen eine Sättigungszelle, eine spektroskopische Hochdruckzelle, ein Probenahmesystem und eine Umwälzpumpe enthält. Eine für die Sättigung ausreichende Menge der zu messenden Substanz (0,5-1 g) wird in die Sättigungszelle (G, Suprex, 3 ml) eingefüllt. Fritten (2  $\mu\text{m}$ ) an beiden Enden der Zelle verhindern dabei einen Austrag von ungelöster Substanz. Die Sättigungszelle wird verschlossen und die gesamte Apparatur mittels einer Hydraulik-Hebebühne (Karl Kurt Juchheim) in ein Wasserbad (K, Volumen 45 l) gebracht, das mit einem Thermostaten (J, Haake N6) auf Versuchstemperatur beheizt wird. Zur Temperaturmessung befindet sich ein Thermoelement (D) Typ K (Ni-CrNi, Thermocoax) in einer Bohrung eines Stahlkörpers, der vom Fluid durchströmt wird. In diesem Stahlkörper befindet sich auch der Drucksensor (C, EBM Brosa). Die maximalen Betriebsbedingungen der Apparatur liegen bei einer Temperatur von 80 °C und einem Druck von 30 MPa.



**Abb. 5.3: Fließbild der Apparatur zur experimentellen Bestimmung der Löslichkeit von Feststoffen in überkritischem CO<sub>2</sub> mittels Kreislaufführung und UV/Vis-Spektroskopie.**

Mit Hilfe einer Spritzenpumpe (B, ISCO 260D) wird CO<sub>2</sub> über das Ventil V1 bis zum gewünschten Druck in die Apparatur gefördert. Die Pumpe wird zuvor mit hochreinem CO<sub>2</sub> aus einer Steigrohrflasche (A, Messer Griesheim 6.0) gefüllt und zur Befüllung mit einem Thermostaten (Haake DC50-K41) auf 10 °C gekühlt. Nach Erreichen des Versuchsdrucks in der Apparatur wird das Ventil V1 wieder geschlossen und die Zahnradpumpe (F, Ismatec Reglo-ZS, Pumpenkopf Micropump 1805 R) eingeschaltet. Dadurch wird eine Umwälzung des überkritischen Fluides durch den gesamten Kreislauf bewirkt. In der Sättigungszelle belädt sich das CO<sub>2</sub> dabei so lange mit der Substanz, bis Sättigung erreicht ist und in der

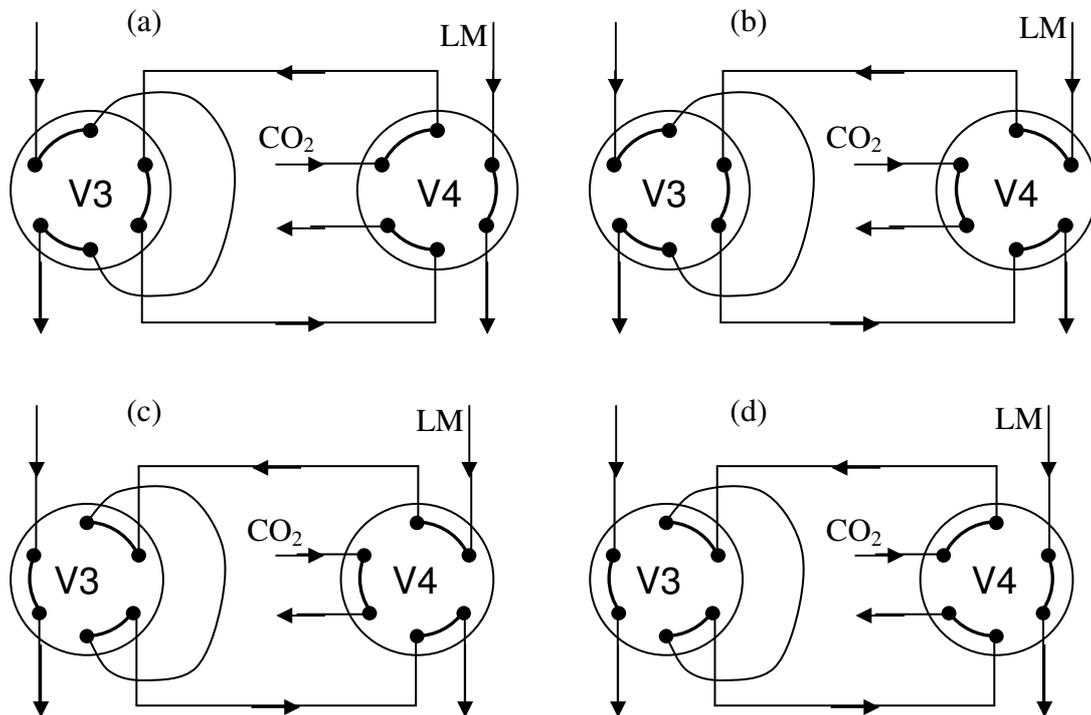
gesamten Apparatur eine homogene Konzentration vorliegt. Der Vorgang der Sättigung und Homogenisierung kann über eine Durchfluss-Sichtzelle für Spektroskopie (H, Sitec, 2 ml) beobachtet werden. Die Sichtzelle ist über Lichtwellenleiter mit einem UV/Vis-Spektrometer (Zeiss MCS 501 UV-NIR) verbunden. Dadurch kann die Zunahme der Konzentration an gelöster Substanz bis zur Sättigung online gemessen und aufgezeichnet werden.

Die Konzentrationsbestimmung nach erreichter Sättigung erfolgt mittels UV/Vis-Spektroskopie, wahlweise online oder offline nach Entnahme einer Probe aus dem Kreislaufstrom. Aufgrund von zusätzlich zu beachtenden Schwierigkeiten bei der Online-Spektroskopie (siehe Kapitel 6) wird für die Löslichkeitsmessungen nur die offline-analytische Methode der Probenahme verwendet. Zur Probenentnahme dienen zwei 2-Wege-Ventile (V3 und V4, Valco UW 6 Port), die in **Abb. 5.4** zur Veranschaulichung der verschiedenen Stellmöglichkeiten genauer dargestellt sind. Dem Ventil V3 ist eine Probenschleife (E) angeschlossen, deren Volumen genau ermittelt wurde (siehe Anhang B). Diese Probenschleife kann entweder in den Apparaturkreislauf integriert oder von ihm abgekoppelt sein. Für eine Probenentnahme ist die Probenschleife zunächst in den Kreislauf zugeschaltet (Ventilstellung wie in Abb. 5.4a), so dass die Probenschleife komplett mit der gesättigten überkritischen Lösung gefüllt wird. Die Kapillarleitung zwischen den Ventilen V3, V4 und V5 bis zum Auslass wird mittels einer HPLC-Pumpe (L, Latek P 402) mit einem geeigneten organischen Lösungsmittel gespült (Ventilstellung wie in Abb. 5.4b) und anschließend zum Füllen der Kapillare mit dem Lösungsmittel das Ventil V5 geschlossen. Das 2-Wege-Ventil V3 wird nun umgeschaltet, wodurch die Probenschleife aus dem Apparaturkreislauf abgekoppelt und an die lösungsmittelgefüllte Kapillare angekoppelt wird (Ventilstellung wie in Abb. 5.4c). Die Kapillare wird durch vorsichtiges Öffnen des Ventils V5 in einen Messkolben entspannt. Dabei entweicht das CO<sub>2</sub> als Gas, während die gelöste Substanz in der Probenschleife und in der Kapillare verbleibt. Mit Hilfe der HPLC-Pumpe wird nun Lösungsmittel durch die Kapillare gefördert, das die verbliebene Substanz löst und austrägt. Die Lösung wird in dem Messkolben aufgefangen. Nach Ende des Spülvorgangs wird der Messkolben bis zur Markierung mit Lösungsmittel aufgefüllt, gut durchmischt und die Konzentration der entstandenen Lösung mittels UV/Vis-Spektrometrie in der Küvette gemessen. Aus der Konzentration  $c$  der Substanz in n-Hexan und den bekannten Volumina des Messkolbens  $V_{MK}$  und der Probenschleife  $V_{PS}$  kann die Löslichkeit  $S_c$  der Substanz in CO<sub>2</sub> berechnet werden:

$$S_c = c \cdot \frac{V_{MK}}{V_{PS}} \quad (5.2)$$

Zur Kontrolle kann ein zweiter Messkolben mit weiterer Spüllösung gefüllt und die Konzentration gemessen werden, um sicherzustellen, dass die gesamte Substanzmenge aus der Probenschleife im ersten Messkolben aufgefangen wurde. Die Probenschleife wird anschließend mit CO<sub>2</sub> getrocknet (Ventilstellung wie in Abb. 5.4d) und durch Schließen des Ventils V5 auf den gleichen Druck des Kreislaufs gebracht, bevor sie durch Umschalten des 2-Wege-Ventils V3 erneut in den Kreislauf der Apparatur eingekoppelt wird (Ventilstellung wie in Abb. 5.4a). Zur Überprüfung des erhaltenen Löslichkeitswertes werden auf diese

Weise mindestens zwei Proben entnommen, bevor über das Ventil V1 ein höherer Druck eingestellt und die Messung bei neuen Bedingungen fortgesetzt wird.



**Abb. 5.4:** Veranschaulichung der verschiedenen möglichen Ventilstellungen der 2-Wege-Ventile V3 und V4. (a) Probenschleife an den Sättigungskreislauf gekoppelt und Spülsystem mit CO<sub>2</sub> durchströmt; (b) Probenschleife an den Sättigungskreislauf gekoppelt und Spülsystem mit Lösungsmittel durchströmt; (c) Probenschleife ans Spülsystem gekoppelt und mit Lösungsmittel durchströmt; (d) Probenschleife ans Spülsystem gekoppelt und mit CO<sub>2</sub> durchströmt.

Diese Messmethode hat den Vorteil, dass aufgrund der Kreislaufführung der überkritischen Lösung dem System bei jedem Messpunkt nur eine geringfügige Menge an Substanz über die Probenentnahme entnommen wird. Dadurch können mit einer relativ geringen Substanzmenge viele Messpunkte in einem großen Druckbereich erhalten werden. Durch das Entspannen der gelösten Substanz in ein Lösungsmittel bei der Probenahme wird eine Zusetzung der Apparatur mit Feststoff verhindert, wodurch die Messung auch hoher Löslichkeiten sehr gut möglich ist. Bei sehr geringen Löslichkeiten ist diese Messmethode allerdings weniger gut geeignet, da durch die hohe Verdünnung die spektrometrische Messung meist ungenau wird. Ein weiterer Nachteil dieser Methode ist der relativ hohe Aufwand für die Kalibrierung. Für jede Substanz muss zunächst ein geeignetes organisches Lösungsmittel gefunden und eine eigene Kalibrierkurve für die UV/Vis-Spektroskopie erstellt werden.

### 5.3.2 UV/Vis-Spektroskopie für die quantitative Analyse

Die Konzentrationsbestimmung mittels UV/Vis-Spektroskopie basiert auf der Tatsache, dass Moleküle Lichtenergie absorbieren können. Durch die eingestrahlte Energie werden Elektronen angeregt, die in einen energiereicheren Zustand übergehen. Von UV-Licht und sichtbarem Licht („Vis“) können in der Regel nur die relativ energiearmen  $\pi$ -Elektronen und nichtbindenden Elektronen angeregt werden. Für eine Analyse mittels UV/Vis-Spektroskopie sind daher prinzipiell alle Substanzen mit Mehrfachbindungen oder freien Elektronenpaaren geeignet.

Die absorbierte Energie wird vom Molekül für den Übergang des Elektrons in einen energetisch höheren Zustand verwendet. Da nur klar definierte Energiezustände möglich sind, ist hierfür auch immer ein definierter Energiebetrag  $E$  notwendig. Bei der betreffenden Wellenlänge  $\lambda$  des eingestrahlten Lichts, die nach dem Planckschen Gesetz

$$E = \frac{hc_\nu}{\lambda} \quad (5.3)$$

diesem Energiebetrag entspricht, tritt im Spektrum ein Absorptionsmaximum auf. Aufgrund von Dämpfungseffekten sowie Überlagerungen von anderen Formen der Energieumwandlung, wie zum Beispiel Anregung von Molekülschwingungen und -rotationen, ist der entstehende Peak relativ breit.

Die Absorptionsmaxima im UV/Vis-Spektrum einer Substanz werden hauptsächlich durch die im Molekül vorhandenen sogenannten chromophoren Atomgruppen vorgegeben, die  $\pi$ -Elektronen oder freie Elektronen enthalten und daher UV-Licht oder sichtbares Licht absorbieren können. Hierbei sind auch die jeweiligen Nachbaratome von Bedeutung. Freie Elektronenpaare der Nachbaratome treten mit den Elektronen der chromophoren Gruppe in Wechselwirkung und beeinflussen dadurch die Höhe und Lage des Absorptionsmaximums. Auch das Lösungsmittel kann Lage und Intensität des Absorptionsmaximums beeinflussen.

Mit Hilfe der UV/Vis-Spektroskopie lassen sich quantitative Analysen chromophorer Substanzen durchführen. Zur Ermittlung der Konzentration einer solchen Substanz wird die wellenlängenabhängige Absorption gemessen. Die Absorption  $A$  ist ein Maß für den Unterschied der Intensitäten  $I_0$  des eingestrahlten und  $I$  des durchgelassenen Lichts:

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (5.4)$$

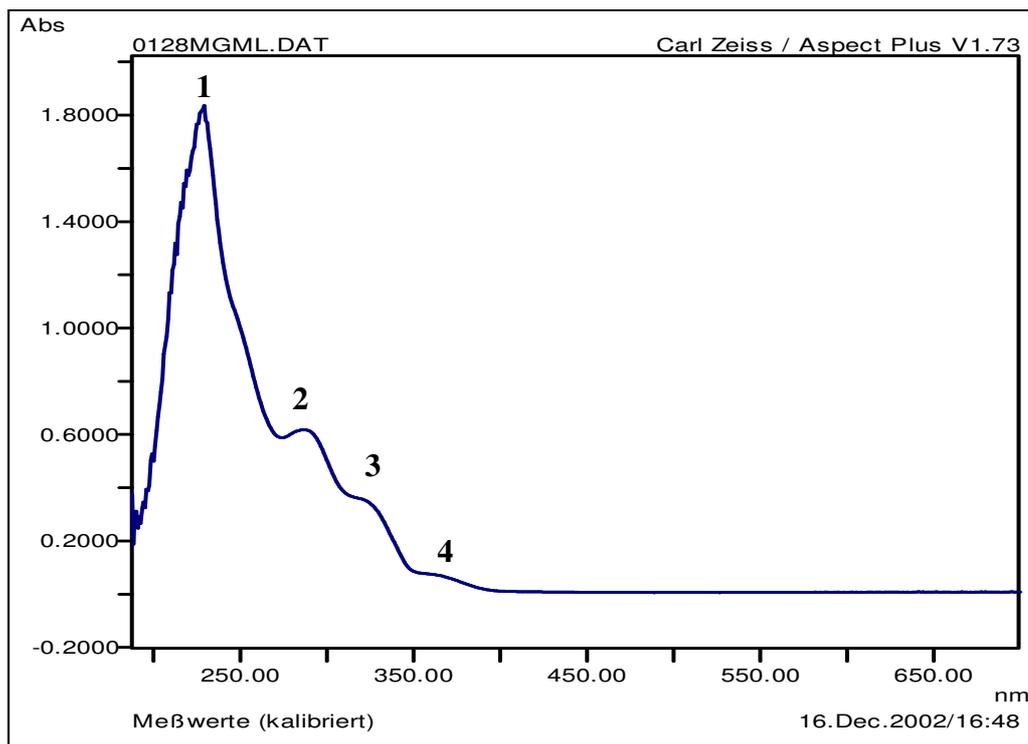
Die Absorption hängt nach dem Gesetz von Lambert-Beer von der molaren Konzentration  $c_m$  der Substanz, vom molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon_m$  und von der optischen Schichtdicke  $d$  ab:

$$A = \varepsilon_m c_m d \quad (5.5)$$

Ist der Extinktionskoeffizient aus Kalibriermessungen bekannt, so kann bei bekannter Schichtdicke der durchstrahlten Probe die Konzentration aus dem Absorptionsspektrum

ermittelt werden. Da der molare Extinktionskoeffizient sowohl von der Substanz als auch vom Lösungsmittel abhängig ist, muss für jede Substanz in Kombination mit jedem verwendeten Lösungsmittel eine eigene Kalibrierung erstellt werden.

Für die quantitative Analyse der Konzentration von  $\text{Pt}(\text{cod})(\text{me})_2$  mittels UV/Vis-Spektroskopie wird als Lösungsmittel n-Hexan verwendet. Zur Erstellung der Kalibrierkurve werden verschiedene Maßlösungen des Metallkomplexes in n-Hexan angesetzt. Für jede Lösung wird das UV/Vis-Spektrum aufgenommen. **Abb. 5.5** zeigt den Verlauf des Spektrums von  $\text{Pt}(\text{cod})(\text{me})_2$  in n-Hexan am Beispiel einer Konzentration von  $0,128 \text{ mg ml}^{-1}$ . Es treten mehrere Absorptionsmaxima auf (Nr. 1-4 in Abb. 5.5), die sich gegenseitig überlagern und daher zum Teil schwer zu identifizieren sind. Das Maximum Nr. 1 (220-240 nm) ist aufgrund seiner Lage am unteren Rand des Messbereichs des Spektrometers unscharf und verschiebt sich außerdem mit zunehmender Konzentration zu höheren Wellenlängen. Da eine genaue Lokalisierung der Maxima Nr. 3 und 4 (320 und 360 nm) schwierig ist, wird für die Analyse das Maximum Nr. 2 (288 nm) verwendet. Eine Integration über die Peakfläche ist aufgrund der überlagerten Maxima allerdings problematisch, so dass der Absolutwert der Absorption bei diesem Maximum verwendet wird.

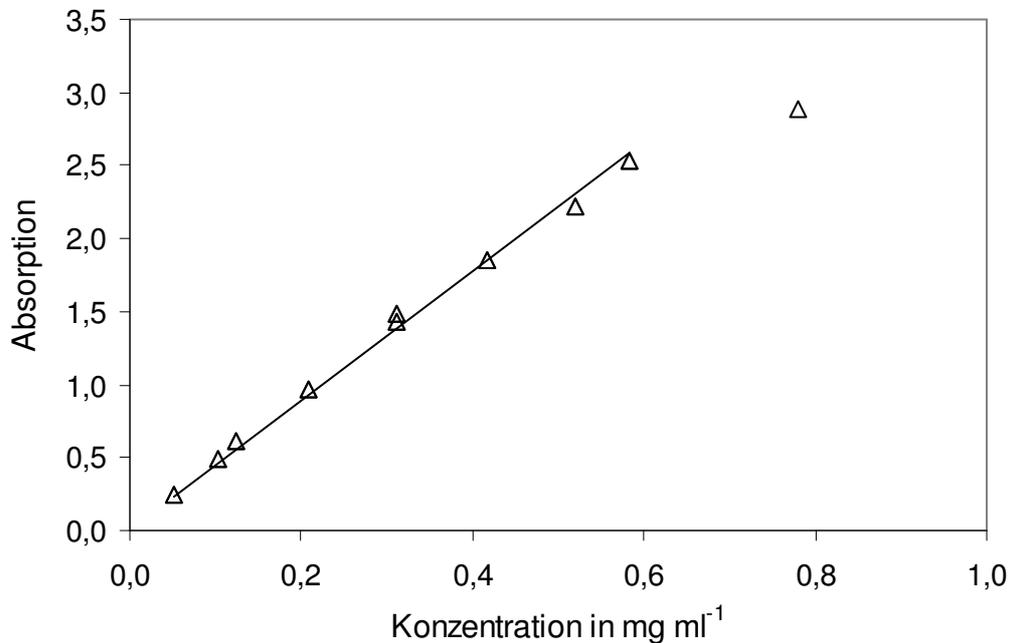


**Abb. 5.5:** UV/Vis-Spektrum für  $\text{Pt}(\text{cod})(\text{me})_2$  in n-Hexan bei einer Konzentration von  $0,128 \text{ mg ml}^{-1}$ . Die erkennbaren Peaks liegen bei den Wellenlängen 230 nm (1), 288 nm (2), 320 nm (3) und 360 nm (4).

Es wird aus jedem gemessenen Spektrum die Absorption bei diesem Maximum ermittelt und gegen die Konzentration der entsprechenden Lösung aufgetragen. Das Ergebnis ist in **Abb.**

5.6 dargestellt. Für Konzentrationen unter  $0,6 \text{ mg ml}^{-1}$  ergibt sich eine Gerade, aus deren Steigung nach dem Gesetz von Lambert-Beer der Extinktionskoeffizient für die Substanz ermittelt werden kann. Die Schichtdicke beträgt bei der verwendeten Küvette 10 mm. Mit der Geradensteigung von  $4,4264 \text{ ml mg}^{-1}$  und der molaren Masse von  $333 \text{ g mol}^{-1}$  für  $\text{Pt}(\text{cod})(\text{me})_2$  ergibt sich ein molarer Extinktionskoeffizient von  $147,5 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$ . Für höhere Konzentrationen als  $0,6 \text{ mg ml}^{-1}$  muss vor der UV/Vis-Analyse eine Verdünnung erfolgen. Mit Hilfe der erhaltenen Kalibrierkurve kann für eine beliebige Probe von  $\text{Pt}(\text{cod})(\text{me})_2$  in n-Hexan aus der Höhe  $A$  des Absorptionsmaximums die unbekannte Konzentration  $c$  nach folgender Gleichung berechnet werden:

$$c = \frac{A}{4,4264} \text{ mg ml}^{-1} \quad (5.6)$$



**Abb. 5.6:** Kalibrierkurve für die UV/Vis-Spektroskopie von  $\text{Pt}(\text{cod})(\text{me})_2$  in n-Hexan. Es ergibt sich für Konzentrationen bis maximal  $0,6 \text{ mg ml}^{-1}$  eine Gerade nach Lambert-Beer. Gleichung der Anpassungsgeraden:  $y = 4,4264 x$ .

## 5.4 Fehlerbetrachtung

### 5.4.1 Dynamisch-gravimetrische Apparatur

Bei der dynamisch-gravimetrischen Apparatur beträgt die Temperaturgenauigkeit für den Thermostaten der Spritzenpumpe, den Ofen sowie den Rückdruckregler jeweils  $\Delta T = \pm 0,5$  K. Der Druck kann am Rückdruckregler mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,05$  MPa eingestellt und an der Spritzenpumpe mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,02$  MPa gemessen werden. Die Druckkonstanz während eines Versuchs beträgt etwa  $\pm 0,07$  MPa (gemessen an der Spritzenpumpe), so dass die Genauigkeit des Drucks insgesamt mit  $\Delta p = \pm 0,09$  MPa angegeben werden kann. Der Volumenstrom an  $\text{CO}_2$  wird mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,3$  % konstant gehalten.

Die Löslichkeit wird nach Gleichung 5.1 aus der im Probenglas enthaltenen Substanzmasse  $m$ , dem von der Spritzenpumpe geförderten  $\text{CO}_2$ -Volumen  $V$  sowie den Dichten  $\rho$  des  $\text{CO}_2$  beim Druck  $p$  und den Temperaturen  $T_{\text{SZ}}$  in der Sättigungszelle und  $T_{\text{Pumpe}}$  in der Spritzenpumpe berechnet:

$$S_c = \frac{m \rho(T_{\text{SZ}}, p)}{V \rho(T_{\text{Pumpe}}, p)} \quad (5.7)$$

Der maximale relative Fehler der daraus berechneten Löslichkeit ergibt sich dann wie folgt:

$$\left| \frac{\Delta S_c}{S_c} \right| = \left| \frac{\Delta m}{m} \right| + \left| \frac{\Delta V}{V} \right| + \left| \frac{\Delta \rho(T_{\text{SZ}}, p)}{\rho(T_{\text{SZ}}, p)} \right| + \left| \frac{\Delta \rho(T_{\text{Pumpe}}, p)}{\rho(T_{\text{Pumpe}}, p)} \right| \quad (5.8)$$

Die Berechnung der  $\text{CO}_2$ -Dichten erfolgt aus dem Druck und der Temperatur über eine Zustandsgleichung mit einer relativen Genauigkeit von  $\pm 0,05$  % im betrachteten Druck- und Temperaturbereich (Span 1996). Aufgrund der fehlenden analytischen Abhängigkeit lässt sich keine direkte Beziehung zwischen dem relativen Fehler der berechneten Dichte und den relativen Fehlern von Druck und Temperatur angeben. Es kann jedoch ein größter möglicher Fehler abgeschätzt werden, indem für jede Dichte  $\rho(T, p)$  ein maximaler Wert  $\rho(T-\Delta T, p+\Delta p)$  und ein minimaler Wert  $\rho(T+\Delta T, p-\Delta p)$  berechnet wird. Um die Ungenauigkeit der Zustandsgleichung zu berücksichtigen, wird der so erhaltene maximale Wert der Dichte um 0,05 % erhöht und der minimale Wert um 0,05 % erniedrigt. Die Differenz zum ursprünglichen Wert  $\rho(T, p)$  stellt den maximalen Fehler der Dichte für die jeweiligen Bedingungen dar. Für die in dieser Arbeit verwendeten Versuchsbedingungen  $T_{\text{Pumpe}} = 10$  °C,  $T_{\text{SZ}} = 60$  °C und  $10 \text{ MPa} \leq p \leq 30 \text{ MPa}$  ergeben sich aus dieser Abschätzung mit  $\Delta p = \pm 0,09$  MPa und  $\Delta T = \pm 0,5$  K die folgenden maximalen relativen Fehler für die Dichte:

$$\left| \frac{\Delta \rho(T_{\text{Pumpe}}, p)}{\rho(T_{\text{Pumpe}}, p)} \right| \leq 0,005 \quad (5.9)$$

$$\left| \frac{\Delta\rho(T_{SZ}, p)}{\rho(T_{SZ}, p)} \right| \leq 0,03 \quad (5.10)$$

Das Volumen an CO<sub>2</sub> an der Spritzenpumpe wird mit einer Genauigkeit von  $\pm 10,0$  nl gemessen. Durch den manuellen Wechsel der Probengläser ergibt sich ein Fehler im gemessenen Volumen von etwa  $\pm 0,1$  ml. Der Gesamtfehler im Volumen beträgt somit  $\Delta V = \pm 0,1$  ml. Mit dem typischerweise für die Versuche verwendeten Wert  $V = 5,0$  ml erhält man daraus den folgenden relativen Fehler für das Volumen:

$$\left| \frac{\Delta V}{V} \right| = 0,02 \quad (5.11)$$

Für die Ermittlung des relativen Fehlers der Substanzmasse muss sowohl die Genauigkeit der Waage als auch der Substanzverlust berücksichtigt werden, der durch Ablagerung von ausfallendem Feststoff im Bereich des Rückdruckreglers oder durch Austrag von gelöstem Stoff mit dem gasförmigen CO<sub>2</sub> in die Abluft auftreten kann. Die Genauigkeit der Waage beträgt  $\pm 0,1$  mg. Zur Berechnung des durch Substanzverlust entstehenden Fehlers wird durch Rückwaage der Sättigungszelle nach jeder Versuchsreihe eine Massenbilanz erstellt. Die maximalen Fehler in der Massenbilanz und damit der maximale Substanzverlust liegen bei etwa 5 % (bezogen auf eine Ausgangsmasse von 0,5-1 g). Für den relativen Fehler der Masse  $m$  in den Probengläsern folgt damit:

$$\left| \frac{\Delta m}{m} \right| = 0,05 + \frac{0,1 \text{ mg}}{m} \quad (5.12)$$

Insgesamt ergibt sich somit abhängig von der Substanzmasse folgender maximaler Fehler für die Löslichkeit:

$$\left| \frac{\Delta S_c}{S_c} \right| = 0,11 + \frac{0,1 \text{ mg}}{m} \quad (5.13)$$

In **Tab. 5.2** sind die daraus berechneten relativen Fehler für verschiedene Substanzmassen angegeben. Um die Bedeutung dieses Ergebnisses zu veranschaulichen und eine Zuordnung der Fehler zu den in späteren Kapiteln vorgestellten Messergebnissen zu ermöglichen, sind die den jeweiligen Massen entsprechenden Größenordnungen der Löslichkeiten in mol Substanz je mol CO<sub>2</sub> ebenfalls in der Tabelle angegeben. Die Werte in Tab. 5.2 sind näherungsweise für alle in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen gültig.

Um die Richtigkeit der Messergebnisse sicherzustellen und kinetische Effekte der Auflösung auszuschließen, werden für jeden Messpunkt mindestens acht Proben genommen. Die Standardabweichung der Proben liegt zwischen 2 % und 15 % und stellt als statistischen Fehler einen zusätzlichen Beitrag zum Gesamtfehler dar.

**Tab. 5.2: Abschätzung des maximalen relativen Fehlers der Löslichkeit  $S_c$  für verschiedene in den Probengläsern enthaltene Massen  $m$  an Substanz und Größenordnung der zugehörigen Löslichkeiten.**

$m$ in mg	$\left  \frac{\Delta S_c}{S_c} \right $ in %	Größenordnung von $S$ in $10^{-5} \text{ mol mol}^{-1}$
0,5	31	1
5	13	10
50	11	100

### 5.4.2 Apparatur mit Kreislaufführung

Bei der Apparatur mit Kreislaufführung der überkritischen Lösung beträgt die Genauigkeit der Temperaturmessung  $\pm 0,5 \text{ K}$ . Der Druck wird mit  $\pm 0,1 \text{ MPa}$  Genauigkeit gemessen.

Die Löslichkeit  $S_c$  wird aus der Konzentration  $c$  der Substanz in n-Hexan und den bekannten Volumina des Messkolbens  $V_{\text{MK}}$  und der Probenschleife  $V_{\text{PS}}$  wie in Gleichung 5.2 berechnet:

$$S_c = c \cdot \frac{V_{\text{MK}}}{V_{\text{PS}}} \quad (5.14)$$

Der maximale relative Fehler in der Löslichkeit ergibt sich demnach aus folgender Gleichung:

$$\left| \frac{\Delta S_c}{S_c} \right| = \left| \frac{\Delta c}{c} \right| + \left| \frac{\Delta V_{\text{MK}}}{V_{\text{MK}}} \right| + \left| \frac{\Delta V_{\text{PS}}}{V_{\text{PS}}} \right| \quad (5.15)$$

Aus der Gleichung für die Berechnung der Konzentration aus der UV/Vis-Spektroskopie

$$c = \frac{A}{(\varepsilon d)} \quad (5.16)$$

ergibt sich der entsprechende Fehler für die Konzentration:

$$\left| \frac{\Delta c}{c} \right| = \left| \frac{\Delta A}{A} \right| + \left| \frac{\Delta(\varepsilon d)}{(\varepsilon d)} \right| \quad (5.17)$$

Der Fehler in der Absorption wird auf  $\Delta A = \pm 0,02$  geschätzt, der Fehler in der Steigung der Kalibrierkurve auf  $\Delta(\varepsilon d) = \pm 0,1$ . Mit den Werten  $(\varepsilon d) = 4,4264 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ ,  $V_{\text{MK}} = 10 \text{ ml}$ ,  $V_{\text{PS}} = 0,119 \text{ ml}$  und den Genauigkeiten  $\Delta V_{\text{MK}} = \pm 0,06 \text{ ml}$  und  $\Delta V_{\text{PS}} = \pm 0,004 \text{ ml}$  ergibt sich damit für einen typischen Wert für die Absorption von  $A = 0,3$  folgender relative Fehler für die Löslichkeit:

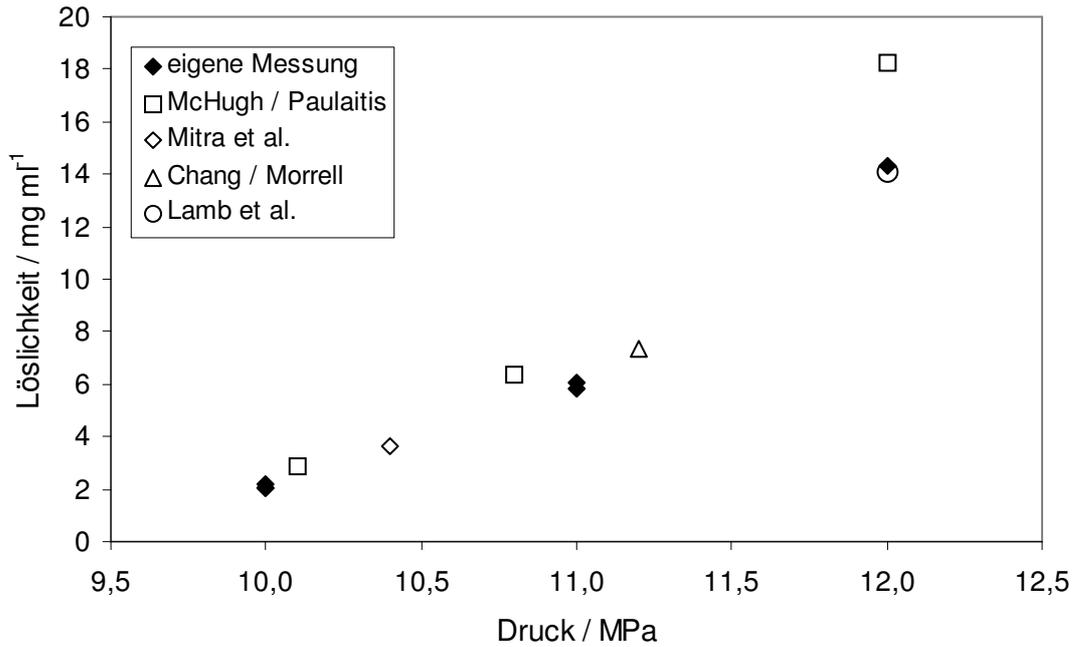
$$\frac{\Delta S_c}{S_c} = \pm 0,129 = \pm 12,9 \% \quad (5.18)$$

Insgesamt liegen die berechneten relativen Fehler zwischen etwa  $\pm 8 \%$  für hohe Konzentrationen und bis zu etwa  $\pm 80 \%$  für niedrige Konzentrationen. Für die Messung niedriger Substanzlöslichkeiten bis etwa  $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol mol}^{-1}$  ist daher eventuell die dynamisch-gravimetrische Messmethode besser geeignet.

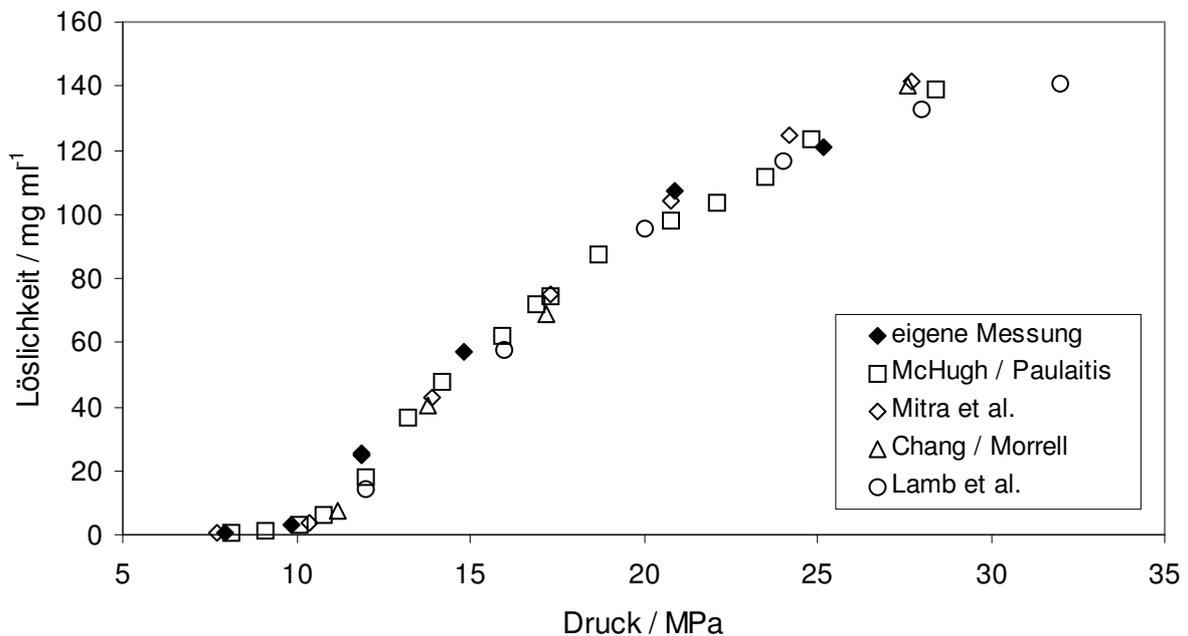
## 5.5 Validierung mit Naphthalin als Referenzsubstanz

Um die Verlässlichkeit der Messergebnisse zu verifizieren, wurden für beide Apparaturen Messungen der Löslichkeit von Naphthalin in überkritischem  $\text{CO}_2$  durchgeführt. Für die Löslichkeit von Naphthalin in  $\text{CO}_2$  steht eine ausreichende Menge an Literaturdaten zur Verfügung. **Abb. 5.7** zeigt die Ergebnisse der Löslichkeitsmessungen mit der dynamisch-gravimetrischen Apparatur im Vergleich mit Literaturwerten. Dargestellt ist die Löslichkeit von Naphthalin in  $\text{CO}_2$  bei  $55 \text{ }^\circ\text{C}$  in Abhängigkeit des Drucks. Die im Diagramm erkennbaren Abweichungen der Literaturwerte untereinander sind zum einen in unterschiedlichen Messmethoden, zum anderen in der relativ niedrigen Löslichkeit des Naphthalins in diesem Druckbereich begründet. Höhere Konzentrationen an Naphthalin konnten mit der verwendeten Apparatur aufgrund des technisch begrenzten Messbereichs nicht gemessen werden, da bei hohen Konzentrationen ausfallender Feststoff zur Zusetzung der Kapillaren im Bereich des Druckreglers führt. Im dargestellten Messbereich zeigen die eigenen Ergebnisse jedoch eine gute Übereinstimmung mit den Daten aus der Literatur.

Mit der Apparatur mit Kreislaufführung der überkritischen Lösung war es möglich, einen größeren Konzentrationsbereich zu vermessen. Die Ergebnisse für die Löslichkeit von Naphthalin in  $\text{CO}_2$  bei  $55 \text{ }^\circ\text{C}$  sind in **Abb. 5.8** zusammen mit den Literaturwerten aufgetragen. Die eigenen Messwerte stimmen im gesamten untersuchten Druckbereich sehr gut mit den Literaturdaten überein. Es kann somit davon ausgegangen werden, dass diese Apparatur mit der verwendeten Messmethode im gesamten Druckbereich richtige Ergebnisse für die Löslichkeitsdaten liefert.



**Abb. 5.7: Löslichkeit von Naphthalin in CO<sub>2</sub> bei 55 °C in Abhängigkeit des Drucks. Vergleich von Messergebnissen der dynamisch-gravimetrischen Apparatur mit Literaturdaten (McHugh / Paulaitis (McHugh 1980), Mitra et al. (Mitra 1988), Chang / Morrell (Chang 1985), Lamb et al. (Lamb 1986)).**



**Abb. 5.8: Löslichkeit von Naphthalin in CO<sub>2</sub> bei 55 °C in Abhängigkeit des Drucks. Vergleich von Messergebnissen der Apparatur mit Kreislaufführung mit Literaturdaten (McHugh / Paulaitis (McHugh 1980), Mitra et al. (Mitra 1988), Chang / Morrell (Chang 1985), Lamb et al. (Lamb 1986)).**

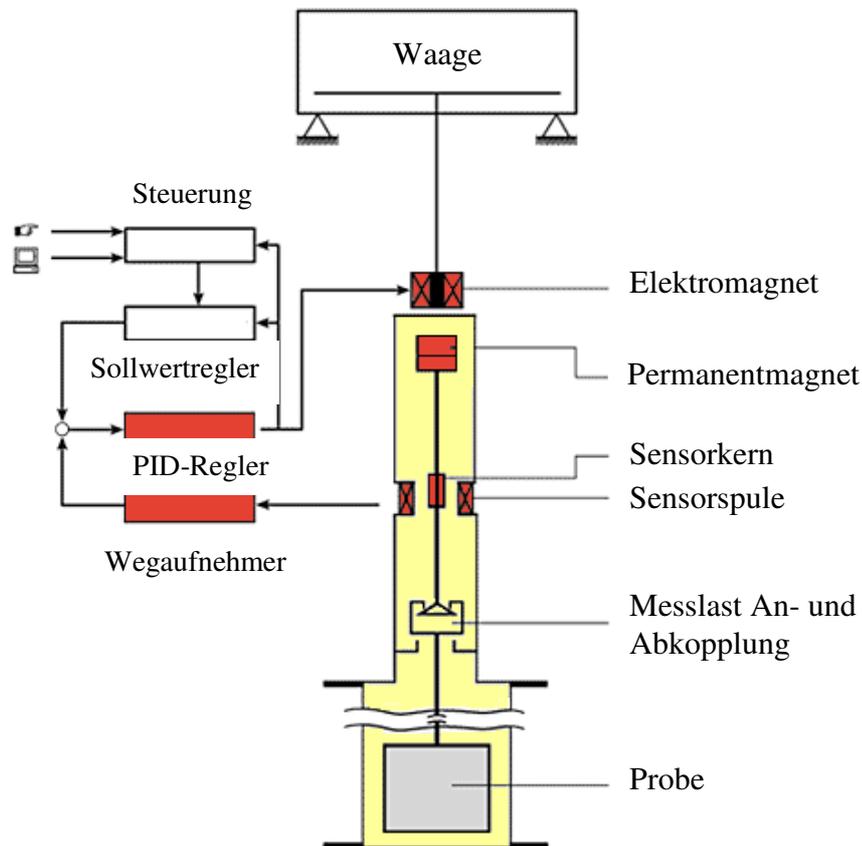
## 6 Experimentelle Ermittlung der Beladungskinetik

### 6.1 Mögliche Methoden zur Messung der Beladungskinetik

Um die Kinetik der Beladung eines Trägermaterials mit einer Substanz zu messen, gibt es grundsätzlich zwei Möglichkeiten: Es kann entweder die Zunahme der Substanzmenge auf dem Trägermaterial oder die Abnahme der Substanzmenge in der Umgebung des Trägermaterials gemessen werden. Die Zunahme der Substanzmenge auf dem Trägermaterial ist am besten durch gravimetrische Messung zugänglich. Die direkte Wägung des Trägermaterials während des Beladungsvorgangs ergibt den zeitlichen Verlauf der Massenzunahme und damit die Beladungskinetik. Diese Methode hat den Vorteil, dass störende Einflüsse außerhalb des Trägers wie zum Beispiel Diffusion nicht berücksichtigt werden müssen, da die Messung ohne Umwege direkt am Träger erfolgt. Wird statt der Zunahme der Substanzmenge auf dem Trägermaterial die Abnahme der Substanzmenge in der Umgebung gemessen, beispielsweise durch Messung der Substanzkonzentration in der fluiden Phase, dann ist die Beladungskinetik aus den Messergebnissen nur indirekt zugänglich. Die gemessene Abnahme der Konzentration lässt sich nicht automatisch gleichsetzen mit der Zunahme der Substanzmasse auf dem Trägermaterial, da auch Strömungs- und Diffusionseffekte berücksichtigt werden müssen. Die genauesten Messergebnisse lassen sich aus diesen Gründen mit der gravimetrischen Messmethode erwarten.

Da die gravimetrische Messmethode als die geeignetste Methode zur Ermittlung der Beladungskinetik von Trägermaterialien mit in überkritischem  $\text{CO}_2$  gelösten Metallverbindungen erschien, wurde zunächst versucht, Messungen an einer Magnetschwebewaage durchzuführen. Diese Art von Waage wurde von der Firma Rubotherm Präzisionsmesstechnik GmbH speziell für Adsorptionsuntersuchungen unter hohem Druck entwickelt. Waage und Messlast sind dabei räumlich getrennt und nur über eine Magnetkupplung verbunden. Dies ermöglicht die Anwendung auch bei hohen Drücken und Temperaturen. **Abb. 6.1** zeigt ein Schema dieser Apparatur. Der Probenbehälter mit dem Trägermaterial steht über einen Permanentmagneten mit einem außerhalb des Messraums befindlichen Elektromagneten in Verbindung, der mit der eigentlichen Waage gekoppelt ist. Mit dem Elektromagneten wird die Position der Messlast gesteuert. Durch eine Absetzvorrichtung kann die Messlast zur Nullpunktsbestimmung abgekoppelt werden.

Bei der Massenbestimmung bei höheren Drücken muss der Auftrieb der Probe berücksichtigt werden. Dieser ist von der Dichte des umgebenden Fluids abhängig. Die Magnetschwebewaage enthält einen zylinderförmigen Senkkörper aus Titan, der separat gewogen werden kann. Masse und Volumen des Senkkörpers werden vorab aus Kalibriermessungen im Vakuum ermittelt. Damit ist die Bestimmung der Fluidichte in der Apparatur während der Messung möglich. Das Ergebnis einer durchgeführten Dichtebestimmung für überkritisches  $\text{CO}_2$  ist im Anhang C angegeben.



**Abb. 6.1: Schematische Zeichnung der Magnetschwebewaage (Rubotherm 2004).**

Bisher wurde mit Magnetschwebewaagen nur die Adsorption von Gasen oder Flüssigkeiten experimentell untersucht. Für die Ermittlung der Beladungskinetik poröser Trägermaterialien mit gelöstem Metallkomplex in überkritischem  $\text{CO}_2$  sind daher zusätzliche Überlegungen erforderlich. Um die Beladungskinetik bei einer definierten Komplexkonzentration zu erhalten, sollte die überkritische Lösung möglichst bereits in dieser Konzentration vorliegen, sobald sie mit dem Trägermaterial in Kontakt kommt. Dies kann realisiert werden, indem in einem zunächst von der Magnetschwebewaage abgekoppelten System die vorgelegte Menge an Metallkomplex in  $\text{CO}_2$  aufgelöst wird und anschließend die überkritische Lösung über ein Ventil in die Hochdruckkammer der Magnetschwebewaage gelangt. Eine ähnliche Methode wurde von Dreisbach et al. für die Messung von Adsorptionsisothermen eines Gemischs aus Wasser und Ethanol an Aktivkohle verwendet (Dreisbach 2001).

Eine andere Möglichkeit ist es, den Metallkomplex direkt in der Hochdruckkammer der Magnetschwebewaage unterhalb des Probenbehälters, der das Trägermaterial enthält, vorzulegen und den anfänglichen Prozess der Auflösung und Homogenisierung rechnerisch in der Auswertung der Messergebnisse zu berücksichtigen. Diese Methode erfordert keinen zusätzlichen apparativen Aufwand, ist jedoch in der Auswertung erheblich anspruchsvoller.

Beide vorgestellten Methoden sind prinzipiell denkbar. Es wurde daher geplant, in ersten Versuchen zunächst den Metallkomplex direkt im Hochdruckteil der Magnetschwebewaage vorzulegen, da hierfür keinerlei Umbau der Apparatur erforderlich war. Während der

Durchführung der erforderlichen Kalibriermessungen im Vakuum und in Helium sowie während der Dichtemessung von reinem CO<sub>2</sub> zeigte sich jedoch ein unerwartetes Problem: Das Messsystem der Magnetschwebewaage ist äußerst empfindlich gegen jede Art von äußeren Einflüssen. Geringe mechanische Erschütterungen, Änderungen der Netzspannung oder Änderungen der Temperatur können die Elektronik und die Magnetkupplung aus dem Gleichgewicht bringen, was häufig zu einer Übersteuerung des Elektromagneten führt. Der Permanentmagnet wird dann so stark angezogen, dass er das Kupplungsgehäuse berührt. Eine Fortsetzung der Messung ist dann unmöglich, der Versuch muss abgebrochen werden.

Eine Lösung dieses Problems kann nur von Herstellerseite erfolgen und war im Rahmen der vorliegenden Arbeit in absehbarer Zeit nicht in Sicht. Nach mehreren derartigen technisch bedingten Ausfällen wurde daher nach einer alternativen Möglichkeit gesucht, um die Kinetik der Beladung von Trägermaterialien mit Metallverbindungen in überkritischem CO<sub>2</sub> zu ermitteln. Die Versuche an der Magnetschwebewaage wurden nicht fortgeführt. Im folgenden wird die neu entwickelte alternative Messmethode vorgestellt.

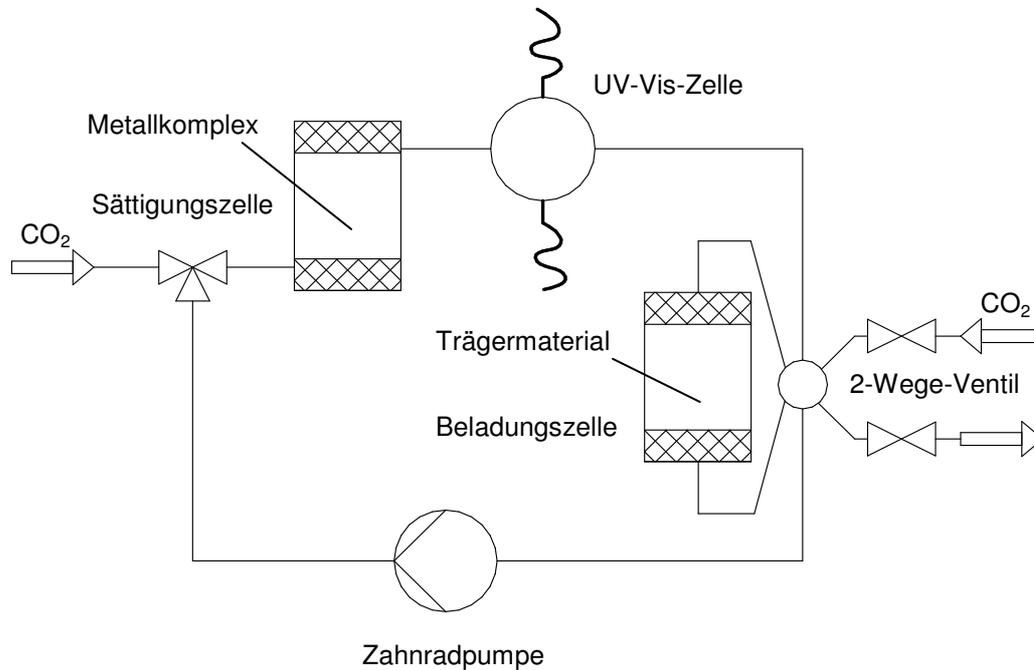
### 6.2 Vorstellung einer neuen Methode zur Messung der Beladungskinetik

Da eine gravimetrische Messung der Beladung des Trägermaterials mittels Magnetschwebewaage nicht möglich war, wurde eine alternative Messmethode zur Ermittlung der Beladungskinetik entwickelt. Hierbei sollte anstelle der Zunahme der Substanzmasse auf dem Trägermaterial die Abnahme der Substanzkonzentration in der Apparatur gemessen werden. Die Herstellung der homogenen Lösung mit definierter Konzentration sollte dabei möglichst unabhängig von der Beladungsmessung erfolgen. Das Trägermaterial sollte dann erst nach vollständiger Auflösung der Substanz im Fluid mit der Lösung in Kontakt kommen, um einen definierten Startzeitpunkt für die Beladungskinetik zu erhalten.

Alle genannten Anforderungen konnten durch eine Modifikation der für die Löslichkeitsmessungen aufgebauten Apparatur mit Kreislaufführung (Abb. 5.3) erfüllt werden. Der erforderliche Umbau der Apparatur konnte dabei so gestaltet werden, dass ein Wechsel zwischen Messung der Löslichkeit und Messung der Beladungskinetik durch Austausch weniger Apparaturteile ohne großen Aufwand jederzeit möglich ist. **Abb. 6.2** zeigt das vereinfachte Schema der Apparatur für die Untersuchung der Beladungskinetik.

Die ursprünglich eingebaute Probenschleife wurde durch eine Beladungszelle (Suprex, 3 ml) ersetzt, in der das Trägermaterial vorgelegt wird. Die Beladungszelle kann über das Zweiwegeventil an den Kreislauf angekoppelt oder vom Kreislauf abgekoppelt werden. Mit der UV/Vis-Zelle kann die Abnahme der Komplexkonzentration in der Apparatur mittels online-UV/Vis-Spektroskopie beobachtet werden. Dadurch kann die Beladungskinetik ermittelt werden. Die Konzentrationsabnahme, die aus der reinen Volumenvergrößerung der Apparatur beim Zuschalten der Beladungszelle in den Kreislauf resultiert, wird durch

Versuche ohne Trägermaterial quantifiziert. Der Versuchsablauf wird im folgenden für Versuche mit Trägermaterial beschrieben. Die Versuche ohne Trägermaterial werden entsprechend durchgeführt.



**Abb. 6.2: Schematische Zeichnung der Apparatur mit Kreislaufführung der überkritischen Lösung zur Messung der Beladungskinetik.**

Die Beladungszelle wird vom Kreislauf abgekoppelt und mit einer zuvor gewogenen Menge des mehrere Tage bei 120-140 °C getrockneten Trägermaterials befüllt. In der in Abb. 6.2 als „Sättigungszelle“ bezeichneten Zelle wird eine ebenfalls abgewogene Menge der zu messenden Verbindung vorgelegt. Die eingesetzte Substanzmenge richtet sich nach der gewünschten Konzentration der überkritischen Lösung und kann mit Hilfe des Apparaturvolumens von 16,7 ml ohne bzw. 20,0 ml mit Beladungszelle (siehe Anhang D) abgeschätzt werden. Die eingesetzte Substanzmenge darf dabei nicht so hoch sein, dass eine gesättigte Lösung entsteht, da sonst während der Beladung des Trägermaterials keine Konzentrationsabnahme beobachtet werden kann. Daher muss die Löslichkeit der Verbindung zuvor bekannt sein und die Konzentration im Versuch auf jeden Fall niedriger gewählt werden. Sowohl die Beladungszelle als auch die mit der Substanz gefüllte Zelle werden mit gasförmigem CO<sub>2</sub> gespült, anschließend wird die Apparatur wie in Kapitel 5.3.1 beschrieben auf die Versuchstemperatur gebracht. Sowohl der Kreislauf mit der Substanz als auch die Beladungszelle mit dem Trägermaterial werden bis zum Erreichen des Versuchsdrucks mit reinem CO<sub>2</sub> befüllt.

Wie in Kapitel 5.3.1 wird nun die Zahnradpumpe eingeschaltet (5 % der maximalen Drehzahl, entspricht 250 min<sup>-1</sup> (Ismatec 2000)) und mittels UV/Vis-Spektroskopie die Bildung einer homogenen Lösung der Verbindung im überkritischen CO<sub>2</sub> beobachtet. Nach etwa ein bis

zwei Stunden hat sich unter vollständiger Auflösung der Substanz im CO<sub>2</sub> eine homogene Lösung gebildet. Das Zweiwegeventil (V3 in Abb. 5.3) wird nun umgeschaltet und die Beladungszelle mit dem Trägermaterial in den Kreislauf integriert. Ein Druckabfall durch das Umschalten wird dadurch verhindert, dass die Beladungszelle mit reinem CO<sub>2</sub> unter gleichem Druck wie die überkritische Lösung steht. Gleichzeitig mit dem Umschalten des Zweiwegeventils wird die Messung am UV/Vis-Spektrometer gestartet. Der Zeitpunkt des Umschaltens stellt somit den Start der Kinetikmessungen dar. Es wird in regelmäßigen Zeitintervallen von 20 s ein UV/Vis-Spektrum aufgenommen, um die Konzentrationsabnahme aufzuzeichnen. Die zugehörigen Messdaten werden automatisch in einer Datei gespeichert. Die permanente Umwälzung des Fluids durch die Zahnradpumpe soll sicherstellen, dass die Konzentrationsverteilung in der Apparatur möglichst homogen bleibt.

Je nach Trägermaterial und verwendeten Versuchsbedingungen hat sich nach ein bis zwei Stunden ein Beladungsgleichgewicht eingestellt, und die Konzentration der überkritischen Lösung nimmt nicht mehr weiter ab. Die Messung kann dann beendet werden. Nach spätestens drei Stunden wird die Messung auch dann abgebrochen, wenn noch kein Gleichgewicht erreicht ist, da sich nach dieser Zeit aus den online erhaltenen UV/Vis-Spektren aufgrund der Nulllinienverschiebung keine verwertbaren Ergebnisse mehr erhalten lassen (siehe Kapitel 6.3). Nach Beenden der Messung wird das Zweiwegeventil wieder umgeschaltet und die Beladungszelle vom durchströmten Kreislauf der Apparatur abgekoppelt. Nach vorsichtigem Ablassen des Drucks wird das beladene Trägermaterial der Beladungszelle entnommen und gewogen. Damit lässt sich zumindest näherungsweise die Massenbilanz überprüfen.

Die hier beschriebene Messmethode erlaubt die Ermittlung der Beladungskinetik poröser Trägermaterialien mit gelösten Substanzen in überkritischem CO<sub>2</sub>. Derartige kinetische Messungen wurden bisher nur von Zhang/Erkey durchgeführt (Zhang 2005b). Bei der dabei verwendeten Methode wurde die Substanz gemeinsam mit dem Trägermaterial von Anfang an in der gleichen Zelle vorgelegt. Die Beladung wurde durch Entspannen der Zelle und anschließendes Wiegen des Trägermaterials ermittelt. Dabei wurde die Entspannung nach unterschiedlichen Versuchszeiten durchgeführt, um eine Kinetik ermitteln zu können. Gegenüber dieser Methode hat die in der vorliegenden Arbeit entwickelte Methode den Vorteil, dass das Trägermaterial erst dann mit der überkritischen Lösung in Kontakt kommt, wenn die Lösung eine homogene Konzentration erreicht hat. Es liegt somit ein definierter Startzeitpunkt für die Beladungskinetik vor. Zudem erlaubt die verwendete online-UV/Vis-Spektroskopie eine kontinuierliche Aufnahme von Messwerten ohne Unterbrechung des Versuchs und damit eine genauere Ermittlung der Kinetik.

Ein Nachteil der neuen Methode in der hier verwendeten Form ist der relativ lange Weg zwischen der Beladungszelle und der UV/Vis-Zelle als Messstelle. Aufgrund dieses Weges wird die direkt in der Beladungszelle stattfindende Konzentrationserniedrigung erst mit einer zeitlichen Verzögerung aufgezeichnet. Auch die Homogenität der Lösung innerhalb des gesamten Apparaturkreislaufs kann nicht mit Sicherheit gewährleistet werden. Dennoch stellt dieses Messverfahren für die Beladungskinetik in überkritischen Fluiden im Moment die beste verfügbare Messmethode dar. Zur Optimierung sollte der Kreislauf der Apparatur

verkürzt und die UV/Vis-Zelle direkt hinter das Zweiwegeventil plaziert werden. Da es im Rahmen dieser Arbeit jedoch lediglich das Ziel war, die Messmethode zu entwickeln und ihre prinzipielle Funktion aufzuzeigen, wurde hier auf einen derartigen etwas aufwendigeren Umbau verzichtet.

### 6.3 Entwicklung und Optimierung der Messmethode

Bei der Entwicklung der Messmethode zeigten sich einige Schwierigkeiten. Zunächst war eine Optimierung der online-UV/Vis-Spektroskopie erforderlich. Es zeigte sich, dass die Basislinie des UV/Vis-Spektrums nicht konstant war. Um dieses Problem zu lösen, mussten die Messparameter sowie die Methode der spektroskopischen Messung optimiert werden. Von besonderer Bedeutung waren dabei die Integrationszeit und das Referenzspektrum.

Als die Integrationszeit des Spektrometers wird die Belichtungsdauer der Fotodioden bezeichnet. Sie ist innerhalb gerätespezifischer Grenzen frei einstellbar. Für die Optimierung der Messung ist die Einstellung der Integrationszeit von entscheidender Bedeutung. Je kürzer die Integrationszeit, desto weniger Zeit haben die Fotodioden zur Verfügung, um die Lichtintensität des Messstrahls aufzunehmen. Dadurch wird die Höhe des Signals verringert. Je niedriger das Messsignal, desto höher wird jedoch im Verhältnis dazu das Rauschen. Bei einer zu niedrigen Integrationszeit ist folglich das Rauschen verhältnismäßig groß. Für ein verbessertes Signal-Rausch-Verhältnis ist eine möglichst hohe Integrationszeit erforderlich. Die Fotodioden können allerdings nur ein bestimmtes Maß an Intensität aufnehmen. Wird bei zu hohen Integrationszeiten dieser Sättigungsgrad überschritten, dann kann nicht mehr die volle Intensität gemessen werden. Die ermittelten Extinktionswerte in diesem übersteuerten Bereich stimmen daher nicht mit den tatsächlichen Werten überein, und die Messung wird falsch. Für ein optimales Signal-Rausch-Verhältnis wird die Integrationszeit so eingestellt, dass das Messsignal in jedem Fall unterhalb der Sättigungsgrenze bleibt, innerhalb dieser Grenze jedoch so hoch wie möglich ist. Dies wird durch eine Einstellung der Integrationszeit anhand des Intensitätsverlaufs des Messstrahls erreicht, so dass die höchste Intensität des Messstrahls im für die Messung relevanten Wellenlängenbereich etwa 95 % der Sättigungsintensität beträgt (Zeiss 1997). Aufgrund von zeitlichen Schwankungen der Leistung der Spektrallampen ist die Intensität des Messstrahls zeitlich nicht konstant. Durch die Aussteuerung des Messsignals auf 95% des Maximalwertes wird sichergestellt, dass die Intensität des Messstrahls auch bei zeitlichen Intensitätsschwankungen nicht den maximalen Intensitätswert erreicht. Bei online-Messungen wie in dieser Arbeit, die über einen Zeitraum von einigen Stunden andauern und bei denen eine zwischenzeitliche Neueinstellung der Integrationszeit nicht möglich ist, kann es allerdings dennoch im Laufe der Zeit zu größeren Ungenauigkeiten der Messung kommen.

Ein weiterer kritischer Faktor bei der online-Spektroskopie ist die Aufnahme des Referenzspektrums, das als Basis für die gemessenen Spektren dient. In der Regel wird das

Referenzspektrum zeitnah vor der Messung unter gleichen Bedingungen, jedoch ohne die zu messende Probe aufgenommen. Bei gleicher Integrationszeit und Verwendung des gleichen Lösungsmittels wird somit die Intensität des Messstrahls im Referenzspektrum mit der Intensität des Messstrahls bei den anschließenden Messungen übereinstimmen. Bei einer längeren Versuchsdauer, wie sie bei online-Messungen in der Hochdruckapparatur gegeben ist, stellt jedoch die zeitliche Veränderung der Lampenintensität ein Problem dar. Der zu Beginn ermittelte Referenzmessstrahl zeigt einen anderen Intensitätsverlauf als die nachfolgenden Messstrahlen. Die Aufnahme eines erneuten Referenzspektrums in gewissen zeitlichen Abständen wäre daher wünschenswert. Da allerdings das Referenzspektrum auch stark vom verwendeten Lösungsmittel abhängig ist, darf diese Aufnahme des Referenzspektrums nicht in Luft erfolgen, sondern müsste ebenfalls in überkritischem  $\text{CO}_2$  erfolgen. In durchgeführten Vorversuchen wurde zudem festgestellt, dass das Referenzspektrum im Fall des überkritischen  $\text{CO}_2$  auch von Druck bzw. Dichte abhängig ist. Daher müssten für die Aufnahme des Referenzspektrums die gleichen Bedingungen hinsichtlich Druck und Temperatur eingestellt werden wie für die Messung. Hierzu wäre eine zweite Hochdruck-Sichtzelle für UV/Vis-Spektroskopie notwendig, die jeweils mit reinem  $\text{CO}_2$  gefüllt und bei den jeweiligen Versuchsbedingungen gehalten werden müsste. Diese Zelle sowie die zugehörigen Lichtwellenleiter müssten eine ähnliche Intensitätsabschwächung bewirken wie im eigentlichen Messsystem, um bei gleicher Integrationszeit eine gleiche Intensität des Messstrahls zu erhalten. Dies könnte eventuell durch eine zusätzliche Lichtabschwächung mittels Graufiltern erreicht werden. Die entsprechende technische Aufrüstung der Apparatur war allerdings für die vorliegende Arbeit zu aufwendig. Daher wurde in dieser Arbeit das Referenzspektrum in reinem  $\text{CO}_2$  jeweils nur einmal vor der Messung aufgenommen. Die Messdauer war dadurch auf insgesamt etwa vier Stunden begrenzt. Spektren, die nach dieser Zeit aufgenommen wurden, konnten aufgrund der schlechten Qualität des Spektrums nicht mehr für die Auswertung verwendet werden.

Vorversuche zeigten, dass auch bei jeweils optimierter Integrationszeit die Aufnahme des Referenzspektrums an unterschiedlichen Versuchstagen bei gleichem Druck und Temperatur in der UV/Vis-Sichtzelle nicht identisch und damit nicht reproduzierbar ist. Entsprechendes gilt für Referenzspektren, die kurz nacheinander bei gleicher Integrationszeit und Intensität des Messstrahls, jedoch bei unterschiedlichen  $\text{CO}_2$ -Drücken aufgenommen werden. Sowohl eine Abweichung von Druck und Temperatur bei Aufnahme des Referenzspektrums gegenüber den Bedingungen bei der eigentlichen Messung als auch ein längerer zeitlicher Unterschied zwischen Aufnahme des Referenzspektrums und Aufnahme der gemessenen Spektren führen unabhängig voneinander zu einer Verschiebung der Basislinie in den aufgenommenen Spektren. Diese Verschiebung ist wellenlängenabhängig und lässt sich daher nicht einfach bei der Auswertung eliminieren. Daher war es erforderlich, die Referenzspektren jeweils zeitnah vor der Messung durchzuführen. Die Aufnahme von Referenzspektren in kurzen zeitlichen Abständen bei gleicher Integrationszeit und gleichem Druck und Temperatur des  $\text{CO}_2$  führte auch nach zwischenzeitlichem Entspannen und Neubefüllen der Apparatur zu einer guten Reproduzierbarkeit. Daher wurde für die

Messungen der Beladungskinetik eine Vorgehensweise entwickelt, die im folgenden beschrieben wird.

Für jede Messung der Beladungskinetik wird noch vor Einfüllen der Substanz und des Trägermaterials in die Apparatur zunächst reines CO<sub>2</sub> in die Apparatur gefüllt und auf den Druck und die Temperatur des geplanten Beladungsversuchs gebracht. Die Integrationszeit wird für den erforderlichen Wellenlängenbereich (200 bis 500 nm) auf 95 % der maximalen Intensität eingestellt (ca. 5 s) und das Referenzspektrum aufgenommen. Danach wird das CO<sub>2</sub> wieder aus der Apparatur abgelassen. Die Substanz und das Trägermaterial werden eingefüllt und der Versuch begonnen wie in Kapitel 6.2 beschrieben. Durch diese optimierte Prozedur beträgt die vergangene Zeitspanne zwischen der Referenzmessung und der Aufnahme der Messspektren nach Start der Beladungsmessung nur etwa ein bis zwei Stunden, je nach Substanzkonzentration. Dadurch kann über einen weiteren Zeitraum von etwa zwei Stunden eine ausreichende Konstanz der Basislinie und eine gute Qualität der Spektren erhalten werden. Nach längerer Messzeit ist aufgrund der zeitlichen Veränderung der eingestrahlteten Lichtintensität sowie eines eventuell entstehenden Niederschlags von Metallpartikeln auf den Fenstern der UV/Vis-Sichtzelle eine Auswertung der online-spektroskopischen Messwerte nicht mehr möglich.

Neben der Optimierung der UV/Vis-Spektroskopie wurde weiterhin festgestellt, dass der Strömungswiderstand in der Apparatur zu hoch war. Die Zahnradpumpe kann nur gegen einen geringen Differenzdruck von 0,14 MPa fördern (Ismatec 2000). Zusätzlich zu den beiden Fritten der Sättigungszelle sowie dem der Pumpe nachgeschalteten Filter, die auch bei den Löslichkeitsmessungen eingebaut waren, befanden sich in den ersten Versuchen zur Messung der Beladungskinetik noch zwei zusätzliche Fritten (2 µm) an den Enden der Beladungszelle im Kreislauf. Dies bewirkte offenbar einen derart hohen Strömungswiderstand in der Apparatur, dass nach dem Zuschalten der Beladungszelle in den Kreislauf überhaupt keine Konzentrationsänderung im UV/Vis-Spektrum beobachtet werden konnte. Nach Entfernung der beiden Fritten an der Beladungszelle sowie des Filters hinter der Zahnradpumpe konnte schließlich die erwartete Konzentrationsabnahme gemessen werden. Der Strömungswiderstand in der Apparatur sollte ohnehin möglichst gering sein, um ein ungestörtes Messsystem und damit ein brauchbares Messergebnis zu erhalten. Alle Versuche wurden daher ohne Fritten an der Beladungszelle durchgeführt. Trägermaterialien in Pulverform konnten daher nicht verwendet werden.

### 6.4 Verwendete Materialien

Mit der entwickelten Messmethode wurden Versuche zur Beladung zweier verschiedener Trägermaterialien mit Pt(cod)(me)<sub>2</sub> in überkritischem CO<sub>2</sub> bei 15 MPa und 60 bzw. 80 °C durchgeführt. Dabei wurden verschiedene Einwaagen an Metallkomplex eingesetzt. Als Trägermaterial wurde einerseits ein mit Washcoat beschichteter Monolith verwendet, wie er

typischerweise für Autoabgaskatalysatoren eingesetzt wird. Dieses Material wurde vom Institut für Chemische Verfahrenstechnik der Universität Stuttgart zur Verfügung gestellt. Der Monolith ist ein keramischer Träger aus Cordierit ( $2 \text{ MgO} \cdot 2 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ). Die chemische Zusammensetzung des Washcoats ist nicht genau bekannt. Jedoch handelt es sich in der Regel um anorganische Oxide basierend auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Ullmann 2002). Als weiteres Trägermaterial wurde Kieselgel ( $\text{SiO}_2$ ) in Tablettenform verwendet (Fluka, Durchmesser 11 mm). Aufgrund ihrer Größe mussten die Kieselgeltabletten in halbiertes Form eingesetzt werden, wobei je Versuch vier Tablettenhälften vorgelegt wurden. Die Geometrien der Trägermaterialien sind im Anhang E angegeben.

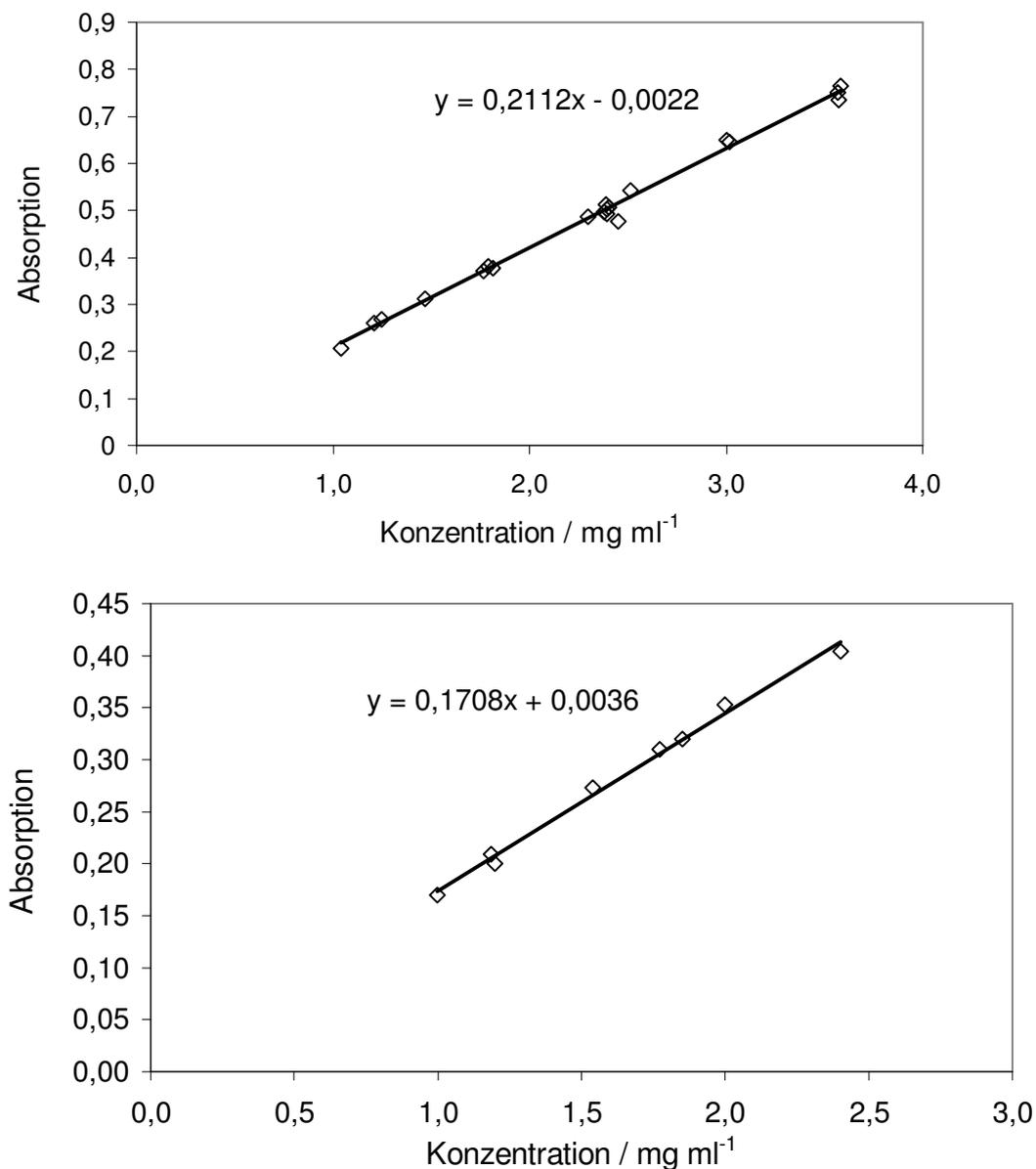
## 6.5 Quantitative Analyse mittels online-UV/Vis-Spektroskopie

Für die quantitative Analyse der  $\text{Pt}(\text{cod})(\text{me})_2$ -Konzentration im überkritischen  $\text{CO}_2$  mittels online-UV/Vis-Spektroskopie ist eine Kalibrierkurve wie in Kapitel 5.3.2 erforderlich. Hierbei muss für jede Temperatur bei jedem Druck eine eigene Kalibrierkurve erstellt werden. Auf eine Variation des Drucks wurde in dieser Arbeit verzichtet. Alle Beladungsversuche wurden bei 15 MPa durchgeführt. Als Temperaturen wurden  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  verwendet, so dass zwei Kalibrierkurven ermittelt werden mussten. Für die Ermittlung der Kalibrierkurven wurden online UV/Vis-Spektren von  $\text{Pt}(\text{cod})(\text{me})_2$  bei bekannter Konzentration aufgenommen. Um verschiedene Datenpunkte für die Kalibrierkurve zu erhalten, wurden verschiedene Substanzmengen eingesetzt, die jeweils unter der Löslichkeitsgrenze lagen.

Das UV/Vis-Spektrum von  $\text{Pt}(\text{cod})(\text{me})_2$  in überkritischem  $\text{CO}_2$  stimmt qualitativ mit dem in n-Hexan erhaltenen Spektrum überein (Abb. 5.5). Die Wellenlängen und Absorptionen sind jedoch gegenüber dem Spektrum in n-Hexan verschoben. Für die quantitative Analyse kommt auch beim in  $\text{CO}_2$  gemessenen Spektrum nur die Absorption beim zweiten Maximum infrage. Das erste Maximum ist aufgrund seiner Lage im Randbereich der Wellenlängen des Spektrometers unscharf, und die weiteren Maxima sind nicht richtig ausgebildet und daher ebenfalls ungeeignet. In den in  $\text{CO}_2$  bei 15 MPa und  $60$  bzw.  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  gemessenen Spektren liegt das zweite Absorptionsmaximum für beide Temperaturen bei einer Wellenlänge von 285 nm. Um für die Messung der Beladungskinetik die Auswertung der über die gesamte Versuchsdauer erhaltenen Spektren zu vereinfachen, wurde nicht der jeweilige Wert der Absorption am zweiten Maximum, sondern der Wert der Absorption bei der genauen Wellenlänge von 285 nm für die Analyse verwendet. Die Umwälzung des Fluids über die Zahnradpumpe scheint dabei keinen Einfluss auf das Spektrum zu haben, wie durch Vergleich von Spektren mit und ohne Umwälzung festgestellt werden konnte.

In den zur Kalibrierung durchgeführten Versuchen wurde zunächst versucht, die zugehörige Konzentration der Substanz in der Apparatur jeweils durch Probenahme mit anschließender quantitativer Analyse zu ermitteln. Hierfür wurde die Apparatur in der Form für die Löslichkeitsmessungen nach Abb. 5.3 betrieben. Eine bekannte Menge  $\text{Pt}(\text{cod})(\text{me})_2$ , die zu

einer Konzentration unterhalb der Sättigung führt, wurde in der Sättigungszelle der Apparatur vorgelegt. Der Versuchsablauf entspricht dem in Kapitel 5.3.1 beschriebenen. Nach Erreichen einer homogenen Konzentration wurde ein UV/Vis-Spektrum online aufgenommen und anschließend genau wie in Kapitel 5.3.1 eine Probe in n-Hexan entnommen und mittels UV/Vis-Spektroskopie analysiert. Aus der Probe in n-Hexan wurde die Konzentration an  $\text{Pt}(\text{cod})(\text{me})_2$  in der Apparatur berechnet. Es zeigte sich allerdings, dass diese Methode bei den geringen verwendeten Konzentrationen sehr ungenau war und zu keinem verlässlichen Ergebnis führte. Daher wurde die Konzentration statt dessen aus der Einwaage der Substanz und aus dem ermittelten Apparaturvolumen (siehe Anhang D) berechnet. Diese Methode lieferte brauchbare Ergebnisse.



**Abb. 6.3: Kalibriergeraden für die online-UV/Vis-Spektroskopie von  $\text{Pt}(\text{cod})(\text{me})_2$  in  $\text{CO}_2$  bei 15 MPa; UV/Vis-Absorption bei 285 nm in Abhängigkeit der Konzentration. Oben: 60 °C; unten: 80 °C.**

Aus den ermittelten Konzentrationen des  $\text{Pt}(\text{cod})(\text{me})_2$  in  $\text{CO}_2$  und den zugehörigen Absorptionen im online-UV/Vis-Spektrum konnten die Kalibrierkurven erstellt werden. Dazu wurde für jeden Versuch aus den Werten für die UV-Absorption nach Erreichen einer konstanten Konzentration jeweils der Mittelwert gebildet. **Abb. 6.3** zeigt die Kalibrierkurven für  $\text{Pt}(\text{cod})(\text{me})_2$  in  $\text{CO}_2$  bei 15 MPa und 60 sowie 80 °C. Die erhaltenen Geraden sind sehr flach. Der Fehler bei der Berechnung der Konzentration aus den online aufgenommenen Spektren ist daher relativ groß. Durch verschiedene Versuche wurde die Reproduzierbarkeit der online gemessenen Spektren verifiziert. Allerdings verändert sich aufgrund der im vorhergehenden Abschnitt angesprochenen Probleme das Spektrum mit zunehmender Versuchsdauer, was den Messfehler vergrößert.

## 6.6 Auswertung der Versuche

Für jeden Versuch werden UV/Vis-Spektren in Abhängigkeit der Zeit erhalten. Um daraus Beladungskurven erhalten zu können, müssen diese Spektren zunächst bearbeitet werden. Hierfür wurde eine systematische Vorgehensweise angewandt, die im folgenden beschrieben wird.

Für den Spektralbereich von 250 bis 500 nm wird zunächst die Basislinie durch Parallelverschiebung auf den Wert Null gebracht. Anschließend wird für den gesamten Messzyklus der Wert der UV/Vis-Absorption bei der Wellenlänge 285 nm gegen die Messzeit  $t$  aufgetragen. Die Zeitskala beginnt hierbei mit dem Start der Messung beim Zuschalten der Beladungszelle in die Apparatur. Aus den Werten für die UV/Vis-Absorption  $A$  werden mit Hilfe der Kalibriergleichungen ( $A = m_{\text{Gerade}} c + c_{\text{Gerade}}$ ) die entsprechenden Konzentrationswerte  $c$  berechnet:

$$c(t) = \frac{A(t) - c_{\text{Gerade}}}{m_{\text{Gerade}}} \quad (6.1)$$

Damit liegen Kurven für die Konzentrationsabnahme in Abhängigkeit der Zeit vor.

Um denjenigen Anteil der Konzentrationsabnahme zu eliminieren, der aus der reinen Volumenvergrößerung der Apparatur durch die Beladungszelle resultiert, wird für jede verwendete Temperatur und Konzentration mindestens ein Versuch ohne Trägermaterial durchgeführt. Die dabei erhaltene Konzentrationsabnahme kann aufgrund von Abweichungen durch unterschiedliche Substanzmengen, unterschiedliche Zeiten der Spektrenaufnahme und durch Basislinienverschiebung des Spektrums nicht direkt von der mit Trägermaterial gemessenen Konzentrationsabnahme subtrahiert werden. Die Konzentrationsabnahme ohne Trägermaterial  $c^*$  wird daher jeweils durch eine Modellgleichung folgendermaßen angenähert:

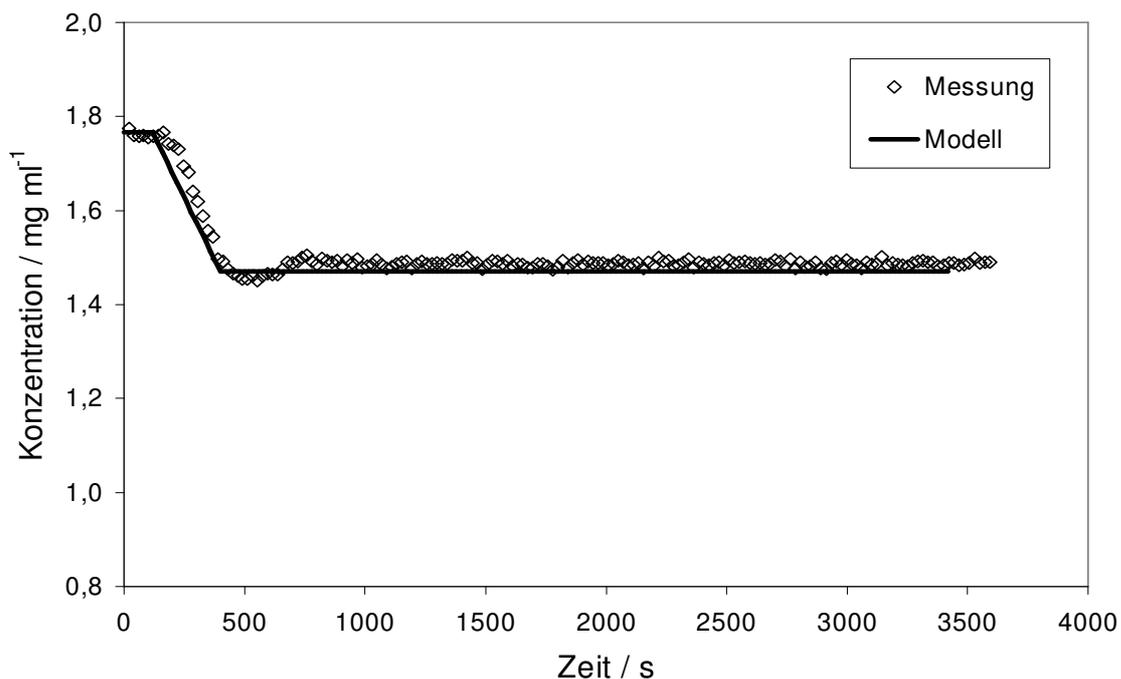
$$c^*(t) = \begin{cases} c_a & \text{für } 0 < t < t_a \\ c_a + \frac{(c_e - c_a)(t - t_a)}{(t_e - t_a)} & \text{für } t_a < t < t_e \\ c_e & \text{für } t_e < t \end{cases} \quad (6.2)$$

Dabei werden die Anfangs- und Endkonzentrationen  $c_a$  und  $c_e$  aus der eingewogenen Substanzmasse  $m_0$  in der Apparatur und dem jeweiligen Apparaturnvolumen  $V_{\text{App},0}$  ohne Beladungszelle bzw.  $V_{\text{App}}$  mit Beladungszelle berechnet:

$$c_a = \frac{m_0}{V_{\text{App},0}} \quad (6.3)$$

$$c_e = \frac{m_0}{V_{\text{App}}} \quad (6.4)$$

Die beiden Parameter  $t_a$  und  $t_e$  werden aus den Versuchen ohne Trägermaterial ermittelt. **Abb. 6.4** zeigt beispielhaft den gemessenen und mit dem Modell angenäherten Verlauf der Konzentrationsabnahme für einen Versuch ohne Trägermaterial bei 60 °C mit einer Einwaage an  $\text{Pt}(\text{cod})(\text{me})_2$  von 30 mg.



**Abb. 6.4:** Verlauf der Konzentrationsabnahme von  $\text{Pt}(\text{cod})(\text{me})_2$  in  $\text{CO}_2$  durch Volumenvergrößerung der Apparatur nach Umschalten auf die Beladungszelle ohne Trägermaterial am Beispiel eines Versuchs mit 30 mg  $\text{Pt}(\text{cod})(\text{me})_2$  bei 60 °C und 15 MPa.

Der Parameter  $t_a$  gibt die Totzeit zwischen dem Umschaltzeitpunkt des Zweizeventils zur Einkopplung der Beladungszelle in die Apparatur und dem sichtbaren Beginn der Konzentrationsabnahme an. Diese Totzeit liegt in der verwendeten Messmethode begründet.

Aufgrund der räumlichen Entfernung der Konzentrationsmessstelle (Hochdruck-UV-Zelle) vom Ort der Beladung (Beladungszelle) kann die spektroskopisch gemessene Konzentrationsabnahme erst mit einer gewissen Verzögerung beobachtet werden. Aus der durchschnittlich gemessenen Totzeit von etwa 120 s lässt sich mit einem abgeschätzten Volumen zwischen Beladungszelle und Hochdruck-UV-Zelle von etwa 10 ml der Volumenstrom durch die Umwälzung zu etwa  $5 \text{ ml min}^{-1}$  berechnen.

Aus den durchgeführten Versuchen ohne Trägermaterial ergaben sich die in **Tab. 6.1** angegebenen Zeiten  $t_a$  und  $t_e$ . Bei  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  erwiesen sich die Anfangs- und Endzeiten der Konzentrationsabnahme als unabhängig von der eingesetzten Substanzmenge, während sich bei  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  erhebliche Unterschiede für Substanzmengen zwischen 20 und 40 mg ergaben. Bei  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  und 40 mg Substanz läuft die Konzentrationsabnahme besonders langsam ab, und die Endkonzentration wird erst nach über 15 Minuten erreicht. Der Kurvenverlauf lässt sich dabei nicht mehr durch eine Gerade annähern. Offensichtlich liegt bei diesen Bedingungen die Anfangskonzentration von  $2,4 \text{ mg ml}^{-1}$  bereits so nah an der Sättigungskonzentration von  $2,96 \text{ mg ml}^{-1}$ , dass die Messung der Konzentrationsabnahme nicht mehr störungsfrei erfolgen kann. Daher kann für diese Bedingungen auch keine Beladungskinetik ermittelt werden.

**Tab. 6.1: Modellparameter  $t_a$  und  $t_e$  für die Konzentrationsabnahme durch Volumenvergrößerung bei der experimentellen Ermittlung der Beladungskinetik.**

Temperatur / $^\circ\text{C}$	Substanzmenge / mg	$t_a$ / s	$t_e$ / s
60	20 – 60	120	400
80	20	60	300
80	30	120	600
80	40	120	1000

Zur Ermittlung des zeitlichen Verlaufs der Beladung des Trägermaterials wird für die mit Trägermaterial durchgeführten Versuche die erhaltene zeitliche Konzentrationsabnahme um den Anteil durch Volumenvergrößerung korrigiert. Hierfür wird der Konzentrationsverlauf  $c^*(t)$  bei den entsprechenden Bedingungen ohne Trägermaterial mit der jeweiligen Modellgleichung berechnet und der experimentell erhaltene Konzentrationsverlauf  $c(t)$  davon subtrahiert. Das Volumen des Trägermaterials selbst wird dabei vernachlässigt, eine entsprechende Abschätzung findet sich in Anhang F. Aus der dabei erhaltenen Konzentrationsdifferenz ergibt sich mit dem Apparaturvolumen  $V_{App}$  die absolute Beladung des Trägermaterials mit Substanzmasse. Die so erhaltenen Werte werden noch geringfügig um einen Korrekturwert  $m_{Korrektur}$  derart korrigiert, dass sich für die Werte zwischen  $0 < t < t_a$  der Mittelwert null ergibt. Um einen Einfluss der verwendeten Menge an Trägermaterial auszuschließen, wird die Beladung auf die jeweils eingesetzte Masse  $m_{Träger}$  an Trägermaterial bezogen und als relative Beladung  $B$  in  $\text{mg g}^{-1}$  angegeben. Die Gleichung zur Berechnung der Beladung lautet somit wie folgt:

$$B(t) = \frac{(c^*(t) - c(t))V_{App} - m_{Korrektur}}{m_{Träger}} \quad (6.5)$$

Da das Auftreten der Totzeiten lediglich durch die Apparatur bedingt ist, werden die Totzeiten für die Beladungsverläufe nicht berücksichtigt. Um den kinetischen Verlauf der Beladung bei unterschiedlichen Bedingungen vergleichen zu können, wird daher der Beginn des Anstiegs der Beladung nach der Totzeit als Anfangszeitpunkt  $t = 0$  der Beladungskurven definiert.

## 6.7 Fehlerbetrachtung

Aus den Gleichungen 6.1 bis 6.5 ergeben sich für die Fehler der einzelnen Größen folgende Abhängigkeiten:

$$|\Delta B| = \frac{V_{App} |\Delta c^*| + V_{App} |\Delta c| + |(c^* - c) \Delta V_{App}| + |\Delta m_{Korrektur}| + B |\Delta m_{Träger}|}{m_{Träger}} \quad (6.6)$$

$$|\Delta c| = \frac{|\Delta A| + |\Delta c_{Gerade}| + c |\Delta m_{Gerade}|}{m_{Gerade}} \quad (6.7)$$

$$|\Delta c^*| = \begin{cases} \Delta c_a & \text{für } 0 < t < t_a \\ \frac{|(t_e - t) \Delta c_a| + |(t - t_a) \Delta c_e| + |(c_e - c_a) \Delta t|}{|t_e - t_a|} \\ \quad + \frac{|(c_e - c_a)(t - t_e) \Delta t_a| + |(c_e - c_a)(t_a - t) \Delta t_e|}{(t_e - t_a)^2} & \text{für } t_a < t < t_e \\ \Delta c_e & \text{für } t_e < t \end{cases} \quad (6.8)$$

$$|\Delta c_e| = \frac{|\Delta m_0| + c_e |\Delta V_{App}|}{V_{App}} \quad (6.9)$$

$$|\Delta c_a| = \frac{|\Delta m_0| + c_a |\Delta V_{App,0}|}{V_{App,0}} \quad (6.10)$$

Die Wertebereiche und geschätzten Genauigkeiten der Messgrößen und Anpassungsgrößen sind in **Tab. 6.2** aufgelistet. **Tab. 6.3** fasst die daraus errechneten Fehler in der Beladung zusammen. Die größten Fehler treten erwartungsgemäß für Zeiten  $t < 300$  s auf, da der Verlauf der Konzentrationsabnahme durch die Vergrößerung des Apparaturvolumens nach Einkoppeln der Beladungszelle in den Kreislauf nur ungenau berechnet werden kann. Für größere Zeiten  $t \geq 300$  s ergibt sich ein über die gesamte Messdauer nahezu konstanter Fehler in der Beladung, der keine nennenswerte Abhängigkeit von der eingesetzten Substanzmasse zeigt. Hingegen hat die Masse an verwendetem Trägermaterial einen erheblichen Einfluss auf den Fehler in der Beladung, wodurch sich die durchweg geringeren Fehlerwerte für die

Versuche mit Kieselgeltabletten (ca. 0,8 g) im Vergleich zum monolithischen Trägermaterial (ca. 0,4 g) ergeben.

Die Werte für die gemessenen Beladungen liegen bei etwa 10 bis 50 mg g<sup>-1</sup>. Der erhaltene Fehler in der Beladung ist daher relativ groß. Der mit Abstand größte Beitrag zu diesem Fehler kommt durch die Ungenauigkeit der Konzentration  $\Delta c$  und dabei wiederum hauptsächlich durch die Ungenauigkeit der aus der UV-Spektroskopie erhaltenen Absorptionswerte zustande. Eine Verbesserung der Methode der Online-Konzentrationsmessung würde somit die Genauigkeit der gemessenen Beladungen erheblich erhöhen. Hierfür wäre zum Beispiel der Einsatz eines Zweistrahl-Spektrometers denkbar, mit dem es möglich ist, in einer mit reinem CO<sub>2</sub> gefüllten zweiten Hochdruck-UV-Zelle parallel zur Beladungsmessung laufend das Referenzspektrum aufzunehmen. Außerdem wäre eine horizontale Anordnung der Sichtfenster gegenüber der vorhandenen vertikalen Anordnung zu bevorzugen, um eine Abschwächung des Messstrahls aufgrund von eventuellen Ablagerungen zersetzter Substanz auf dem unteren Fenster zu vermeiden.

**Tab. 6.2: Werte  $X$  und absolute Fehler  $|\Delta X|$  der Messgrößen für die Abschätzung des Fehlers der Beladung.**

Größe	$m_{\text{Träger}}$	$m_0$	$V_{\text{App}}$	$V_{\text{App},0}$	$A$	$t$
Einheit	g	mg	ml	ml	-	s
$X$	0,4-0,8	20-60	20,0	16,7	0,1-0,8	0-10 <sup>4</sup>
$ \Delta X $	0,001	0,1	0,05	0,05	0,03	5
Größe	$t_a$	$t_e$	$m_{\text{Gerade}}$	$c_{\text{Gerade}}$	$m_{\text{Korrektur}}$	
Einheit	s	s	-	-	mg	
$X$	60-120	300-1000	0,2112 (60 °C) 0,1708 (80 °C)	-0,0022 (60 °C) 0,0036 (80 °C)	0-2	
$ \Delta X $	60	60	0,002	0,0001	0,01 $X$	

**Tab. 6.3: Absoluter Fehler  $|\Delta B|$  der Beladung für verschiedene Versuchsbedingungen.**

Trägermaterial	Temperatur	$ \Delta B $ ( $t < 300$ s) in mg g <sup>-1</sup>	$ \Delta B $ ( $t \geq 300$ s) in mg g <sup>-1</sup>
Kieselgel	60 °C	4-8	4-5
Monolith	60 °C	7-16	7-8
Monolith	80 °C	9-12	9

### III ERGEBNISSE UND DISKUSSION

## 7 Löslichkeit von Metallverbindungen in überkritischem CO<sub>2</sub>

### 7.1 Stabilität der metallorganischen Verbindungen

Aus den durchgeführten Versuchen zur Löslichkeit von Metallverbindungen in überkritischem CO<sub>2</sub> mit der dynamisch-gravimetrischen Apparatur können qualitative Aussagen zur Stabilität der Verbindungen unter den verwendeten Bedingungen abgeleitet werden. Bis auf V(cp)<sub>2</sub> und Ag(acac) sind alle untersuchten Verbindungen bei 60 °C bis 30 MPa in überkritischem CO<sub>2</sub> stabil und lösen sich ohne chemische Veränderung. Dies konnte in vielen Fällen durch einen Vergleich der IR-Spektren der eingesetzten Originalsubstanz und der aus der überkritischen Lösung nach der Phasentrennung erhaltenen Probe bestätigt werden (siehe Anhang G). Für die luftempfindlichen Substanzen war die Aufnahme von IR-Spektren nicht möglich. In diesem Fall konnte aber die allmähliche Zersetzung der Substanzen im Probenglas nach Luftkontakt anhand einer sichtbaren Farbänderung beobachtet werden. Daher kann davon ausgegangen werden, dass sich die Substanzen in ihrem ursprünglichen Zustand ohne Zersetzung im überkritischen CO<sub>2</sub> gelöst hatten.

Bei den beiden Verbindungen V(cp)<sub>2</sub> und Ag(acac) lässt sich eine deutlich sichtbare Veränderung der Substanz nach dem Versuch im Vergleich zur Originalsubstanz erkennen. Diese beiden Substanzen wurden daher hinsichtlich ihrer Stabilität ausführlicher untersucht.

V(cp)<sub>2</sub> wurde für mehrere Stunden in überkritischem CO<sub>2</sub> bei 60 °C und 15 MPa in der Sättigungszelle belassen. Die Zelle war dabei gegen die Umgebung abgeschlossen und nicht durchströmt. Nach Ablauf der Versuchszeit hatte sich die Oberfläche der Glasperlen mit einer schwarzen Schicht überzogen, und die ursprünglich purpurfarbene bis schwarze kristalline Verbindung hatte sich zu schwarzen Agglomeraten umgesetzt. Eine während der gleichen Zeit unter Argon belassene Vergleichsprobe zeigte keinerlei Veränderung. Da V(cp)<sub>2</sub> aufgrund seiner Elektronenstruktur sehr reaktiv ist, kommt es möglicherweise zu einer Reaktion mit CO<sub>2</sub>. Kreher et al. konnten allerdings qualitativ eine Auflösung von V(cp)<sub>2</sub> in überkritischem CO<sub>2</sub> bei etwas milderen Bedingungen von 50 °C und 10 MPa ohne Zersetzung beobachten (Kreher 1998). Möglicherweise erfolgt die Zersetzung der Verbindung erst bei höheren Temperaturen.

Für Ag(acac) wurden ähnliche Versuche zur Stabilität durchgeführt. Bei 60 °C und 30 MPa veränderte sich die ursprünglich graubraune Verbindung in überkritischem CO<sub>2</sub> bereits nach etwa 20 Minuten zu einer schwarzen Substanz. Entsprechende Versuche bei 60 °C und

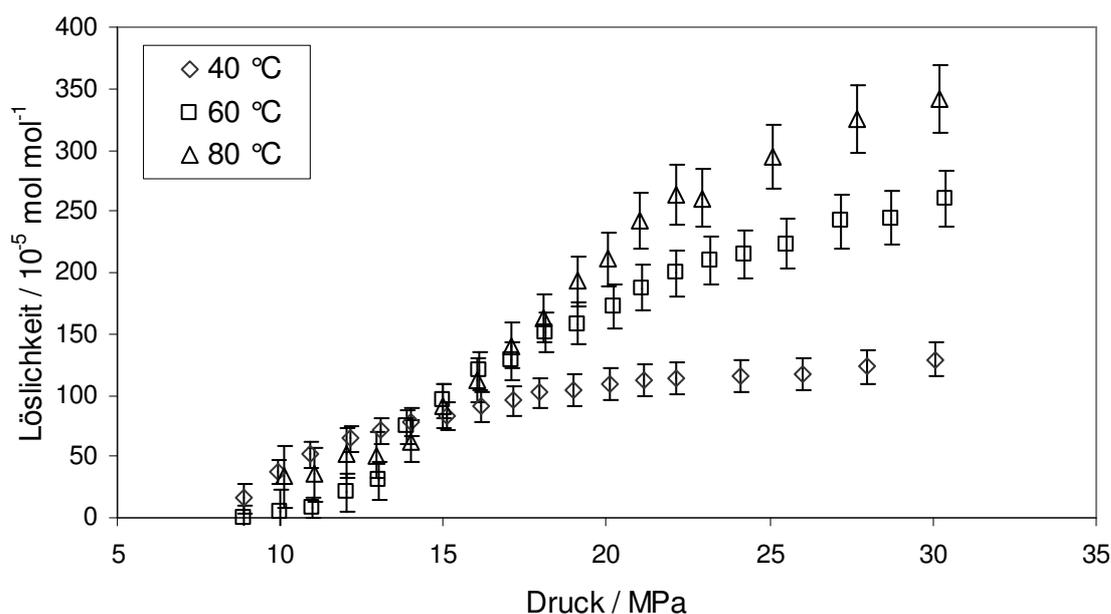
Atmosphärendruck bzw. bei Raumtemperatur und 30 MPa, jeweils in CO<sub>2</sub>-Atmosphäre in der abgeschlossenen Sättigungszelle, bewirkten keine sichtbare Veränderung der Substanz. Eine Reaktion des Ag(acac) mit dem CO<sub>2</sub> scheint somit unwahrscheinlich. Eine höhere Temperatur in Verbindung mit erhöhtem CO<sub>2</sub>-Druck scheint allerdings die Zersetzung des Komplexes zu begünstigen. Laut Sicherheitsdatenblatt des Herstellers (Sigma-Aldrich) zersetzt sich die Substanz erst bei etwa 100 °C, sollte jedoch kühl, dunkel und unter Luftausschluss gelagert werden. Bereits längerer Lichteinfluss reicht aus, um eine Zersetzung der Verbindung zu verursachen. Zersetzungsprodukt ist unter anderem Silber (Morgan 1914), was die Schwarzfärbung verursacht. Interessanterweise werden für diese Verbindung bereits Anwendungen in überkritischem CO<sub>2</sub> beschrieben. So führten Shah et al. die Reaktivabscheidung von Silber in überkritischem CO<sub>2</sub> mit Ag(acac) und einem zusätzlichen fluorinierten Liganden als Stabilisator durch (Shah 2001). Sie erhielten nach Umsetzung mit H<sub>2</sub> bei 60-100 °C nanoskalige Silberpartikel. Angaben zur Löslichkeit werden allerdings nicht gemacht. Es ist möglich, dass sich die Vorläuferverbindung Ag(acac) allein durch die Temperaturerhöhung zum Metall zersetzt und der Einsatz von H<sub>2</sub> nicht unbedingt erforderlich ist.

## 7.2 Löslichkeit von Pt(cod)(me)<sub>2</sub> in CO<sub>2</sub>

Als Grundlage für die Untersuchungen zur Beladung von Trägermaterialien wurde die Löslichkeit der Verbindung Pt(cod)(me)<sub>2</sub> in CO<sub>2</sub> in einem größeren Druck- und Temperaturbereich untersucht. Hierzu wurde die Apparatur mit Kreislaufführung verwendet. **Abb. 7.1** zeigt die erhaltenen Ergebnisse für die Löslichkeit in Abhängigkeit des Drucks bei 40, 60 und 80 °C. Die genauen Daten sind in Anhang H angegeben. Im untersuchten Druck- und Temperaturbereich zwischen 10 und 30 MPa sowie 40 und 80 °C liegen nur die feste Phase und die überkritische Phase vor. Zum Auftreten einer flüssigen Phase und damit zu einem Dreiphasensystem kommt es bei 25 MPa erst ab einer Temperatur von etwa 87 °C (Upper 2006). Bei niedrigeren Drücken verschiebt sich diese Dreiphasengrenze zu höheren Temperaturen.

Aus Abb. 7.1 ist zunächst die allgemeine Form der Löslichkeitsisothermen ersichtlich. Bei niedrigen Drücken in der Nähe des kritischen Punkts ergibt sich zunächst ein starker Anstieg der Löslichkeit, während bei hohen Drücken die Sättigungskonzentration nur noch geringfügig ansteigt. Dieses Verhalten liegt in der Form des Phasendiagramms begründet und wurde bereits in Kapitel 3.3 erläutert. Weiterhin zeigt sich für Pt(cod)(me)<sub>2</sub> in CO<sub>2</sub> ein Schnittpunkt der Löslichkeitsisothermen bei etwa 15 MPa. Dieses sogenannte retrograde Verhalten der Löslichkeit beruht auf zwei gegenläufigen Effekten der Temperaturerhöhung auf die Löslichkeit: Einerseits nimmt bei Erhöhung der Temperatur der Dampfdruck der zu lösenden Substanz und damit tendenziell ihre Löslichkeit zu. Andererseits führt eine Temperaturerhöhung bei konstantem Druck zu einer Erniedrigung der Fluidichte, was

wiederum eine tendenzielle Erniedrigung der Löslichkeit zur Folge hat. Bei niedrigen Drücken in der Nähe des kritischen Punkts überwiegt dabei der Einfluss der Dichteerniedrigung, d.h. die Löslichkeit der Substanz nimmt mit zunehmender Temperatur ab. Bei höheren Drücken ist die Änderung der Dichte schwächer ausgeprägt, und der Einfluss des mit der Temperatur zunehmenden Dampfdrucks der Substanz überwiegt, so dass die Löslichkeit dann mit Temperaturerhöhung zunimmt. Dadurch entsteht im Phasendiagramm der retrograde Druckbereich, in dem sich die Löslichkeitsisothermen überschneiden. Für in CO<sub>2</sub> gelöste Feststoffe liegt der retrograde Bereich meist in der Nähe des kritischen Drucks bei Drücken zwischen 12 und 18 MPa (Foster 1991), was mit dem hier gefundenen Wert von etwa 15 MPa für Pt(cod)(me)<sub>2</sub> gut übereinstimmt.



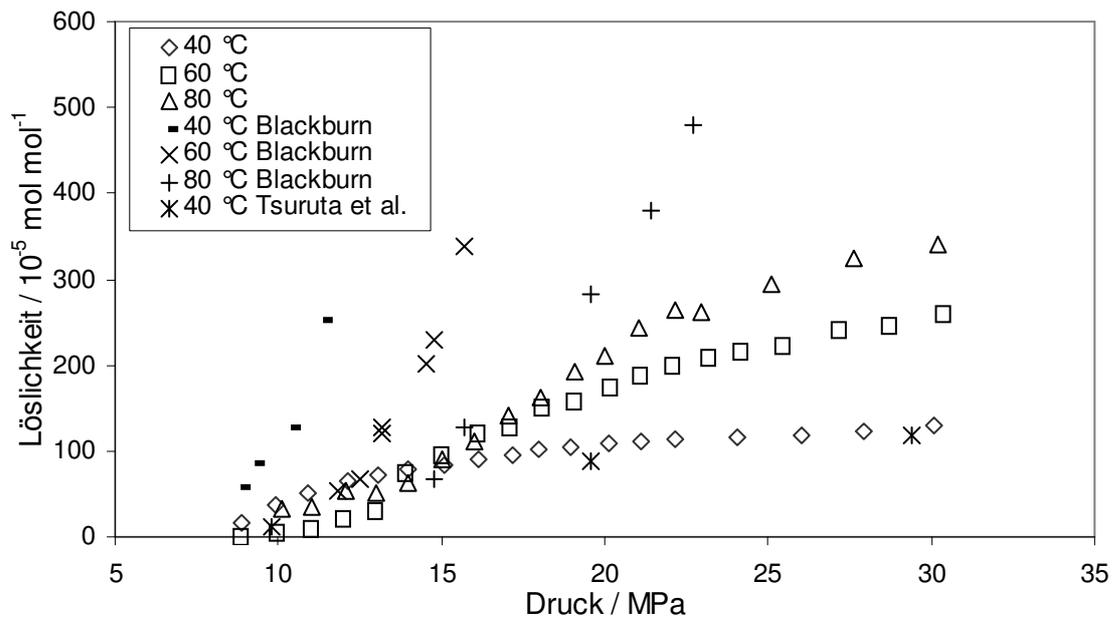
**Abb. 7.1:** Löslichkeit von Pt(cod)(me)<sub>2</sub> in CO<sub>2</sub> bei 40, 60 und 80 °C in Abhängigkeit des Drucks.

Bei Drücken unterhalb des retrograden Bereichs wird eine Umkehr der Reihenfolge der Löslichkeitsisothermen erwartet. Dies ist nach Abb. 7.1 hier nicht der Fall. Die Werte für die 60 °C-Isotherme liegen in diesem Bereich etwas zu niedrig und die der 80 °C-Isotherme etwas zu hoch. Die gemessenen Daten bei niedrigen Drücken unterhalb etwa 15 MPa sind jedoch aufgrund der niedrigen Konzentrationen mit größeren relativen Messfehlern behaftet. Ob die 80 °C-Isotherme im Bereich der niedrigen Drücke tatsächlich zwischen der 40 °C- und 60 °C-Isothermen liegt, kann daher nicht mit Sicherheit beantwortet werden.

**Abb. 7.2** zeigt einen Vergleich der eigenen Messergebnisse mit Löslichkeitsdaten aus der Literatur. Tsuruta et al. ermittelten die Löslichkeit von Pt(cod)(me)<sub>2</sub> in CO<sub>2</sub> bei 40 °C mit einer dynamisch-gravimetrischen Messmethode (Tsuruta 2003). Der Unterschied zwischen den eigenen Daten und den Daten von Tsuruta et al. beträgt nur etwa 9 % bei 30 MPa, jedoch etwa 70 % bei 10 MPa. Die große Abweichung bei dem niedrigen Druck von 10 MPa liegt in der geringeren Messgenauigkeit bei niedrigen Konzentrationen begründet. Bei den höheren

Drücken 20 und 30 MPa ist eine gute Übereinstimmung zwischen den eigenen und den von Tsuruta et al. erhaltenen Messwerten gegeben.

Blackburn untersuchte die Löslichkeit von Pt(cod)(me)<sub>2</sub> ebenfalls bei 40 bis 80 °C in einem ähnlichen Druckbereich (Blackburn 2001b). Er verwendete eine synthetische Messmethode, bei der über eine Sichtzelle mit variablem Volumen zunächst bei hohem Druck eine homogene Lösung des Komplexes in überkritischem CO<sub>2</sub> erzeugt und anschließend der Druck langsam bis zur Phasentrennung erniedrigt wird. Das Auftreten der Phasentrennung wird hierbei visuell verfolgt. Die Berechnung der Löslichkeit erfolgt aus der Einwaage an Komplex und aus der ebenfalls gravimetrisch bestimmten Masse an CO<sub>2</sub> in der Sichtzelle. Die gemessenen Löslichkeitsdaten werden allerdings von Blackburn nicht explizit angegeben und wurden daher mit entsprechender Ungenauigkeit aus einem Diagramm abgelesen. Sie liegen erheblich höher als die in dieser Arbeit sowie von Tsuruta et al. erhaltenen Löslichkeiten. Dies ist vermutlich auf die Ungenauigkeit der von Blackburn verwendeten Messmethode zurückzuführen.



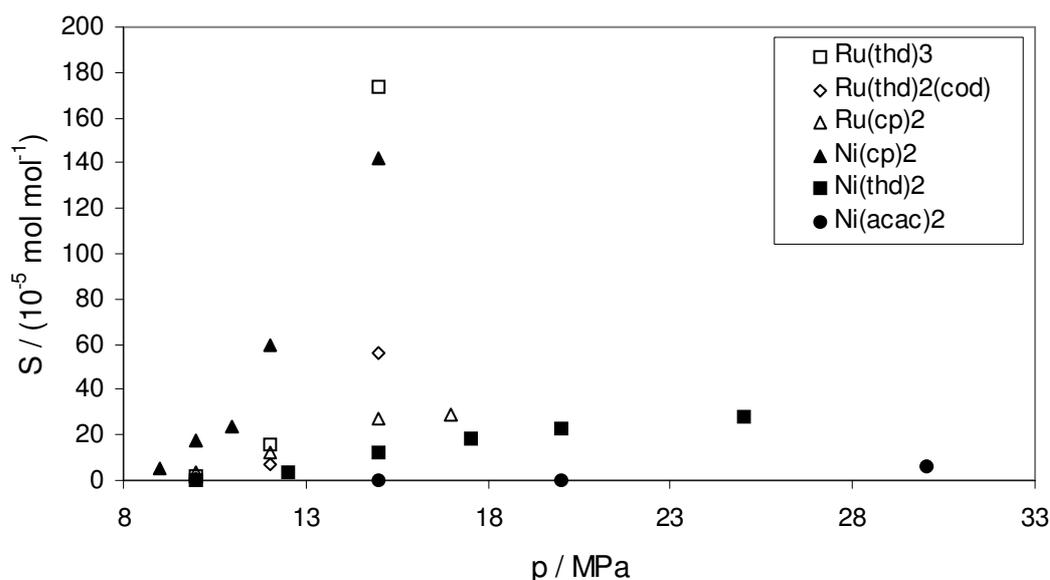
**Abb. 7.2:** Löslichkeit von Pt(cod)(me)<sub>2</sub> in CO<sub>2</sub> bei 40, 60 und 80 °C in Abhängigkeit des Drucks. Vergleich mit Literaturdaten: Blackburn (Blackburn 2001b), Tsuruta et al. (Tsuruta 2003).

### 7.3 Einfluss der Liganden auf die Löslichkeit von Metallverbindungen

Die Löslichkeit wird von verschiedenen Faktoren beeinflusst. Einerseits ist der Dampfdruck der zu lösenden Substanz von Bedeutung. Ein höherer Dampfdruck führt zu einer höheren Löslichkeit. Andererseits spielt auch die Wechselwirkung zwischen den Molekülen des Lösungsmittels und des gelösten Stoffes eine wichtige Rolle. Die Löslichkeit ist umso höher, je stärker die Wechselwirkungskräfte zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff sind. Diese Wechselwirkungskräfte werden in Metallkomplexen in erster Linie durch die Liganden beeinflusst.

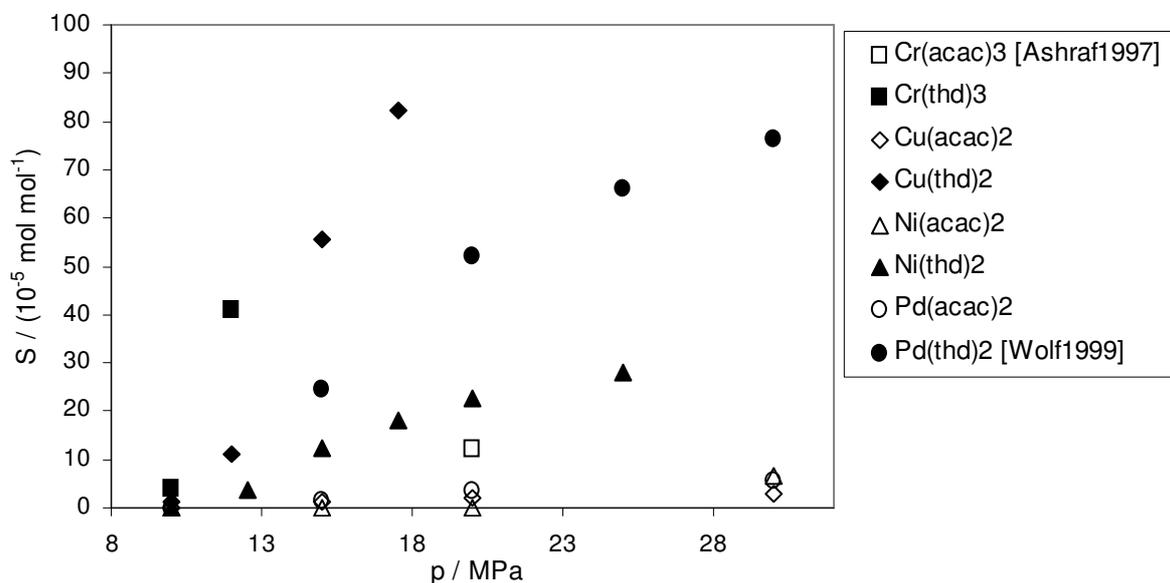
In **Abb. 7.3** sind die experimentell ermittelten Löslichkeitsisothermen der untersuchten Nickel- und Rutheniumverbindungen mit verschiedenen Liganden bei 60 °C in Abhängigkeit des Drucks dargestellt. Die Löslichkeit wird hier wie in den folgenden Kapiteln in mol Substanz pro mol CO<sub>2</sub> angegeben. Dies ermöglicht eine bessere Vergleichbarkeit der Ergebnisse, da die molaren Massen der Substanzen sehr unterschiedlich sind.

Aus dem Diagramm ist ersichtlich, dass Acetylacetonat (acac) als Ligand zu einer sehr schlechten Löslichkeit des Komplexes führt, während die Liganden Tetramethylheptandionat (thd), Cyclopentadienyl (cp) und Cyclooctadien (cod) durchaus gute Löslichkeiten des Komplexes bewirken. Hierbei bestehen allerdings große Unterschiede in der Löslichkeit. So ist Ni(thd)<sub>2</sub> nur wenig löslich, während die Löslichkeit der Rutheniumverbindung mit dem gleichen Liganden, Ru(thd)<sub>3</sub>, etwa eine Größenordnung höher liegt. Umgekehrt ist Ni(cp)<sub>2</sub> sehr gut löslich, während Ru(cp)<sub>2</sub> nur mäßig löslich ist. Es zeigt sich, dass auch die Art des Zentralatoms einen erheblichen Einfluss auf die Löslichkeit des Komplexes hat. Im folgenden wird zunächst der Einfluss des Liganden auf die Löslichkeit bei identischem Zentralatom diskutiert.



**Abb. 7.3:** Löslichkeit  $S$  von Ruthenium- und Nickelverbindungen in überkritischem CO<sub>2</sub> bei 60 °C.

Die allgemein schlechte Löslichkeit von Acetylacetonaten wurde bereits in der Literatur beschrieben (Ashraf 1997, Özel 2000). Acetylacetonat ist das einfachste Molekül aus der Gruppe der  $\beta$ -Diketonate. Demgegenüber enthält Tetramethylheptandionat zusätzliche CH<sub>3</sub>-Gruppen (siehe Kapitel 3). In **Abb. 7.4** sind die Löslichkeitsisothermen verschiedener acac- und thd-Komplexe gezeigt. Die Löslichkeit der thd-Verbindungen ist durchweg um etwa eine Größenordnung höher. Ein entsprechendes Ergebnis wurde auch von Lagalante et al. für die acac- und thd-Komplexe des Chroms und des Kupfers gefunden (Lagalante 1995) und von Andersen et al. für Fe(acac)<sub>3</sub> und Fe(thd)<sub>3</sub> bestätigt (Andersen 2001). Offensichtlich wird die gute Löslichkeit der thd-Verbindungen durch die zusätzlichen CH<sub>3</sub>-Gruppen im Molekül bewirkt. Nach Andersen et al. beruht dieser Effekt auf einer besseren Abschirmung des Metallzentrums gegen die Lösungsumgebung. Die Löslichkeit des Komplexes im unpolaren CO<sub>2</sub> ist demnach umso höher, je besser die positive Partialladung des Metallatoms durch die negativ geladenen Liganden räumlich neutralisiert wird. Die Löslichkeit des Komplexes im unpolaren CO<sub>2</sub> ist demnach umso höher, je besser die positive Partialladung des Metallatoms durch die negativ geladenen Liganden räumlich neutralisiert wird. Die zusätzlichen CH<sub>3</sub>-Gruppen im thd führen zum einen zu einer Vergrößerung des Liganden im Vergleich zum acac, wodurch sich die negative Partialladung des Liganden auf eine größere Fläche verteilt, was sich auf die Gesamtladungsverteilung im Molekül günstig auswirkt. Zum anderen wird durch die CH<sub>3</sub>-Gruppen ein induktiver Effekt im Molekül wirksam, der eine Verschiebung von Elektronen von den endständigen CH<sub>3</sub>-Gruppen in Richtung des Zentralatoms nach sich zieht. Beides bewirkt eine Verringerung der nach außen wirksamen Polarität des Komplexes und damit eine Erhöhung der Löslichkeit in CO<sub>2</sub>.

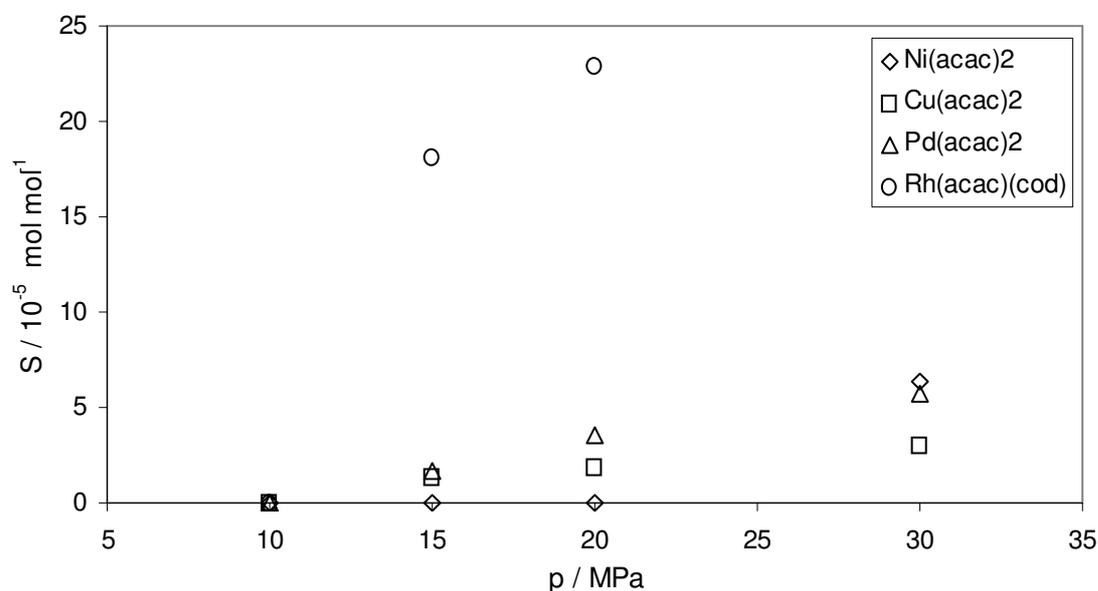


**Abb. 7.4:** Löslichkeit  $S$  verschiedener Acetylacetonate (acac) und Tetramethylheptandionate (thd) in überkritischem CO<sub>2</sub> bei 60 °C. Daten für Cr(acac)<sub>3</sub> aus Ashraf 1997, für Pd(thd)<sub>2</sub> aus Wolf 1999.

Ein weiterer Faktor, der zum Teil zu der geringen Löslichkeit der acac-Verbindungen im Vergleich zu den thd-Verbindungen beiträgt, ist die Struktur der Moleküle im Kristall. Einige

Acetylacetonate bilden Oligomere, was die Löslichkeit der Verbindung verringern kann. Für Tetramethylheptandionate wird die Bildung von Oligomeren aus sterischen Gründen verhindert. So liegt beispielsweise Ni(acac)<sub>2</sub> als Trimer vor, während Ni(thd)<sub>2</sub> aus monomeren Molekülen besteht (Cotton 1961). Allerdings kann die generell schlechte Löslichkeit der Acetylacetonate nicht allein auf Oligomerbildung zurückgeführt werden, da beispielsweise Cu(acac)<sub>2</sub> und Pd(acac)<sub>2</sub> im Kristall als Monomere vorliegen (Shibata 1956, Knyazeva 1970). Die geringe Löslichkeit liegt also hauptsächlich in der bereits diskutierten Ladungsverteilung im Molekül begründet.

Ein interessantes Verhalten zeigt sich bei den heteroleptischen Verbindungen. In **Abb. 7.5** ist die Löslichkeit verschiedener Komplexe mit dem Liganden acac in CO<sub>2</sub> in Abhängigkeit des Drucks dargestellt. Im Vergleich zu den homoleptischen Acetylacetonaten liegt die Löslichkeit des heteroleptischen Komplexes Rh(acac)(cod) um etwa eine Größenordnung höher. Der zusätzliche Ligand Cyclooctadien bewirkt eine Erhöhung der Löslichkeit der grundsätzlich schlecht löslichen Acetylacetonate. Derartige neutrale Liganden, die an das Zentralatom koordinieren, können die Abschirmung der positiven Ladung des Metallzentrums verbessern und somit die Löslichkeit im unpolaren Medium CO<sub>2</sub> erhöhen (Darr 1999). Die Löslichkeit eines schlecht löslichen Komplexes kann folglich erheblich verbessert werden, indem ein Ligand, der zu einer guten Löslichkeit führt, in die Komplexstruktur eingefügt wird. Durch Synthese geeigneter Komplexstrukturen könnte sich somit die Löslichkeit gezielt beeinflussen lassen.



**Abb. 7.5:** Löslichkeit  $S$  verschiedener Verbindungen mit dem Liganden Acetylacetonat (acac) in überkritischem CO<sub>2</sub> bei 60 °C.

Der Einfluss der Liganden auf die Löslichkeit kann mit Hilfe eines Löslichkeitsparameters nach Hildebrand quantifiziert werden, der ein Maß für die Kohäsionsenergiedichte des

Moleküls angibt (Hildebrand 1919). Der Löslichkeitsparameter  $\delta$  ist dabei als die Wurzel der Kohäsionsenergiedichte wie folgt definiert:

$$\delta = \left( \frac{\Delta E}{V} \right)_T^{0,5} \quad (7.1)$$

Unter Verwendung der Definition nach Hildebrand kann ein reduzierter Löslichkeitsparameter  $\Delta$  folgendermaßen definiert werden (King 1990):

$$\Delta = \frac{\delta_1}{\delta_2} \quad (7.2)$$

Dabei ist  $\delta_1$  der Löslichkeitsparameter des Fluids und  $\delta_2$  der Löslichkeitsparameter des gelösten Stoffs. Die Löslichkeit ist dabei maximal, wenn  $\Delta \rightarrow 1$ , d.h. wenn die beiden Löslichkeitsparameter ähnliche Werte annehmen und somit die Kohäsionsenergiedichten von Lösungsmittel und gelöstem Stoff von vergleichbarer Größe sind.

Für unpolare und schwach polare Fluide lässt sich die Kohäsionsenergiedichte näherungsweise mit dem inneren Druck  $\pi_T$  gleichsetzen:

$$\delta_1^2 = \left( \frac{\Delta E}{V} \right)_T \approx \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = \pi_T \quad (7.3)$$

Damit lässt sich der Löslichkeitsparameter in Abhängigkeit von Druck und Temperatur durch thermodynamische Zustandsgleichungen berechnen. Für überkritisches CO<sub>2</sub> bei 60 °C wurden auf diese Weise im Druckbereich zwischen 10 und 30 MPa Werte für den Löslichkeitsparameter zwischen 5 MPa<sup>0,5</sup> bei 10 MPa und 13 MPa<sup>0,5</sup> bei 30 MPa gefunden (Allada 1984, Williams 2004).

Der Löslichkeitsparameter für die gelöste Substanz kann mittels einer Gruppenbeitragsmethode nach Fedors näherungsweise berechnet werden (Fedors 1974):

$$\delta_2 = \left( \frac{\sum_i \Delta E_i}{\sum_i V_i} \right)^{0,5} \quad (7.4)$$

Lagalante et al. berechneten nach dieser Methode Löslichkeitsparameter für verschiedene Metallkomplexe mit  $\beta$ -Diketonat-Liganden (Lagalante 1995). Die Berechnung erfolgte dabei für die Liganden unter Vernachlässigung des Metallzentrums. Sowohl für Chrom- als auch für Kupferverbindungen ergab sich eine annähernd lineare Abhängigkeit zwischen der Löslichkeit in überkritischem CO<sub>2</sub> und dem berechneten Löslichkeitsparameter. Eine Zunahme des Löslichkeitsparameters geht dabei einher mit einer Abnahme der Löslichkeit in überkritischem CO<sub>2</sub>.

Für die in dieser Arbeit verwendeten Liganden wurden die Löslichkeitsparameter nach der gleichen Methode berechnet. Die hierfür verwendeten Gruppenbeiträge nach Fedors sind in **Tab. 7.1** angegeben. Die ermittelten Löslichkeitsparameter sind in **Tab. 7.2** aufgeführt.

**Tab. 7.1: Gruppenbeiträge zur Berechnung des Löslichkeitsparameters bei 25 °C nach Fedors (Fedors 1974).**

Atomgruppe	$\Delta E_i$ (cal/mol)	$\Delta V_i$ (cm <sup>3</sup> /mol)
CH <sub>3</sub>	1125	33,5
CH <sub>2</sub>	1180	16,1
C	350	-19,2
-CH=	1030	13,5
CO	4150	10,8
Ringschluss > 4 Atome	250	16
Konjugation	400	-2,2

**Tab. 7.2: Berechnung der Löslichkeitsparameter für die verwendeten Liganden bei 25 °C mit der Gruppenbeitragsmethode nach Fedors.**

Ligand	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>	C	-CH=	CO	Ring	Konj.	$\Delta E$	$\Delta V$	$\delta$
								cal mol <sup>-1</sup>	cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	MPa <sup>0,5</sup>
<b>acac</b>	2	0	0	1	2	0	0	11580	102,1	21,79
<b>thd</b>	6	0	2	1	2	0	0	16780	197,7	18,85
<b>cp</b>	0	0	0	5	0	1	2,5	6400	78	18,53
<b>cod</b>	0	4	0	4	0	1	0	9090	134,4	16,83
<b>me</b>	1	0	0	0	0	0	0	1125	33,5	11,86

Die ermittelten Werte für die Löslichkeitsparameter gelten für 25 °C. Eine näherungsweise Abschätzung der Temperaturabhängigkeit kann mit dem Wärmeausdehnungskoeffizienten  $\alpha$  durch folgende Gleichung erhalten werden (Fedors 1974):

$$\delta_T = \delta_{25} [1 + 1,13 \alpha (298\text{K} - T)] \quad (7.5)$$

Mit einem Wärmeausdehnungskoeffizienten der Größenordnung  $10^{-4} \text{ K}^{-1}$  ergibt sich damit bei einer Temperatur von 60 °C eine Verringerung des Löslichkeitsparameters um nur etwa 0,4 %. Der Temperatureinfluss kann somit vernachlässigt werden.

Im Hinblick auf den Löslichkeitsparameter des CO<sub>2</sub> von etwa 13 MPa<sup>0,5</sup> bei 60 °C und 30 MPa ist anzunehmen, dass die Liganden in Tab. 7.2 zu einer umso besseren Löslichkeit des Komplexes führen, je niedriger ihr Löslichkeitsparameter ist. Für niedrigere Drücke nimmt der Löslichkeitsparameter des CO<sub>2</sub> wie oben berechnet stark ab, während die Löslichkeitsparameter der Feststoffe annähernd konstant bleiben. Daraus ist ersichtlich, dass sich bei konstanter Temperatur die Löslichkeit der betrachteten Substanzen in CO<sub>2</sub> mit abnehmendem Druck verringert.

Der Löslichkeitsparameter der Methyl-Gruppe liegt dem des CO<sub>2</sub> am nächsten. Methyl als Ligand scheint somit für eine gute Löslichkeit in überkritischem CO<sub>2</sub> besonders vorteilhaft zu

sein. Allerdings tritt die Methylgruppe bei Komplexen in der Regel nicht als alleiniger Ligand, sondern nur in Kombination mit anderen Liganden auf.

Den höchsten Löslichkeitsparameter in Tab. 7.2 hat der  $\beta$ -Diketonat-Ligand acac, was mit den für die Acetylacetonat-Verbindungen gefundenen niedrigen Löslichkeiten übereinstimmt. Der im Vergleich zu acac erheblich niedrigere Löslichkeitsparameter von thd verdeutlicht, dass die Kohäsionsenergiedichte des Liganden und somit des Komplexes durch die zusätzlichen CH<sub>3</sub>-Gruppen verringert wird, was zu einer höheren Löslichkeit in CO<sub>2</sub> führt.

Die bereits oben beschriebene erhöhte Löslichkeit von Rh(acac)(cod) im Vergleich zu den homoleptischen acac-Verbindungen lässt sich ebenfalls aus den Werten in Tab. 7.2 erkennen. Die niedrige Kohäsionsenergiedichte des cod-Liganden im Vergleich zum acac-Liganden führt zu einer insgesamt geringeren Kohäsionsenergiedichte des heteroleptischen Komplexes und damit zu einem Wert, der dem von CO<sub>2</sub> eher entspricht.

Dass mit Hilfe des Löslichkeitsparameters zwar qualitative Abhängigkeiten festgestellt werden können, jedoch eine Berechnung der Löslichkeit nicht möglich ist, zeigt ein Vergleich der Löslichkeiten der Nickel- und Rutheniumverbindungen aus Abb. 7.3 mit den entsprechenden Werten für die Löslichkeitsparameter aus Tab. 7.2. Die Reihenfolge der Löslichkeit der Nickelverbindungen  $\text{Ni}(\text{cp})_2 > \text{Ni}(\text{thd})_2 > \text{Ni}(\text{acac})_2$  steht im Einklang mit der Reihenfolge der entsprechenden Löslichkeitsparameter der Liganden. Allerdings lassen sich aufgrund der ähnlichen Löslichkeitsparameter für  $\text{Ni}(\text{cp})_2$  und  $\text{Ni}(\text{thd})_2$  ähnliche Löslichkeiten erwarten. Dies ist offensichtlich nicht der Fall. Die Löslichkeit von  $\text{Ni}(\text{cp})_2$  ist etwa eine Größenordnung höher. Diese Tatsache kann nicht allein aufgrund der Kohäsionsenergiedichten erklärt werden. Ähnliches gilt für den Vergleich der Löslichkeiten der Rutheniumverbindungen. Hier ist die Löslichkeit des Cyclopentadienyl-Komplexes geringer als die des Tetramethylheptandionats. Dieses Verhalten lässt sich durch die unterschiedliche Anzahl an Liganden in den beiden Verbindungen erklären, worauf im nächsten Abschnitt näher eingegangen wird. Aufgrund der Löslichkeitsparameter ist allerdings auch zu erwarten, dass der Ersatz eines der drei thd-Liganden durch Cyclooctadien zu einer Verbesserung der Löslichkeit führt, was offensichtlich nicht der Fall ist. Die Löslichkeit von  $\text{Ru}(\text{thd})_3$  ist weit höher als die von  $\text{Ru}(\text{thd})_2(\text{cod})$ . Es spielen hier zusätzliche Faktoren wie beispielsweise Molekülstrukturen eine Rolle, die im folgenden Abschnitt näher betrachtet werden.

## 7.4 Einfluss des Zentralatoms auf die Löslichkeit von Metallverbindungen

Aus dem vorigen Abschnitt wurde bereits ersichtlich, dass die Löslichkeit von Metallverbindungen in CO<sub>2</sub> nicht allein vom Liganden, sondern auch in erheblichem Maß vom Metallatom abhängt. Dieser Einfluss soll im folgenden näher untersucht werden.

Von der Molekülebene her betrachtet, lässt sich die Löslichkeit grundsätzlich auf zwei Faktoren zurückführen. Dies ist einerseits die Gitterenergie des Kristalls, die bei der Auflösung des Feststoffs überwunden werden muss, und andererseits die Kohäsion zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff, wie sie im vorigen Abschnitt bereits teilweise erläutert wurde. Beide Größen sind von zahlreichen Moleküleigenschaften abhängig. Die molekularen Anziehungskräfte im Feststoff, die die Gitterenergie bewirken, stehen im Zusammenhang mit Stoffeigenschaften wie Dampfdruck, Schmelzenthalpie oder Schmelztemperatur. Des Weiteren ist die Gitterenergie abhängig von der Anordnung der Moleküle im Kristallgitter. Die Polarität der Substanz, die als elektrisches Dipolmoment oder als Dielektrizitätszahl gemessen wird, beeinflusst sowohl die Gitterenergie als auch die Wechselwirkung mit Lösungsmittelmolekülen. Ähnliches gilt für die Molekülmasse. Die Oxidationsstufe des Zentralatoms, die Anzahl der Liganden sowie die Molekülgröße haben wiederum Einfluss auf die Polarität, die auch mit der Elektronenkonfiguration des Moleküls in Zusammenhang steht.

Die meisten dieser Eigenschaften sind nicht nur vom Liganden, sondern auch insbesondere vom Zentralatom des Komplexes abhängig. Um über den Einfluss des Zentralatoms auf die Löslichkeit in überkritischem CO<sub>2</sub> Erkenntnisse zu gewinnen, wurde in dieser Arbeit die Löslichkeit von Metallverbindungen mit identischem Liganden und verschiedenen Metallatomen systematisch untersucht. Dabei wurde versucht, die Löslichkeitsdaten mit verschiedenen experimentell zugänglichen Stoffeigenschaften sowie mit Moleküleigenschaften zu korrelieren.

Zahlreiche Eigenschaften der untersuchten Substanzen sind in **Tab. 7.3** aufgelistet. Die Tabelle enthält sowohl theoretisch berechnete Eigenschaften als auch in der Literatur gefundene physikalische Daten. Die Eigenschaften von Metallkomplexen sind allerdings aus der Literatur nur schwer zugänglich. Für den Dampfdruck und die Schmelzenthalpie konnten keine Literaturdaten gefunden werden. Eine experimentelle Ermittlung der Schmelzenthalpie mittels DSC-Analyse wurde nicht durchgeführt, da ein Großteil der untersuchten Verbindungen sich am Schmelzpunkt zersetzt, was die Bestimmung der Schmelzenthalpie unmöglich macht. Werte für das elektrische Dipolmoment oder für die Dielektrizitätszahl lagen für die Metallkomplexe ebenfalls nicht vor. Es wurden jedoch einige Daten für das magnetische Moment gefunden, die ebenfalls in die Tabelle aufgenommen wurden.

Die experimentell ermittelten Löslichkeiten der Metallverbindungen in CO<sub>2</sub> bei 60 °C zeigt **Tab. 7.4**. Bei einigen Substanzen war die Löslichkeit bei 15 MPa bzw. in einem Fall bereits bei 10 MPa so hoch, dass die eingesetzte Substanzmenge nicht ausreichend war, um das Sättigungsgleichgewicht zu erhalten. Die Löslichkeit liegt in diesen Fällen über dem Wert von  $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol mol}^{-1}$ .

**Tab. 7.3: Verschiedene Eigenschaften der untersuchten Metallverbindungen: Molmasse  $M$ , Schmelzpunkt  $T_{\text{melt}}$  (Herstellerangaben; Z = Zersetzung), Zahl der Liganden  $z_{\text{Lig}}$ , Oxidationszahl des Metalls OZ, Koordinationszahl KZ, Art der Koordination K (o = oktaedrisch, q = quadratisch-planar, t = tetraedrisch), Molekülstruktur MS (m = monomer, t = trimer, p = polymer), Ionenradius  $r$  (Shannon 1976), Abstand Metall – Ligand  $d$ , Atommasse des Zentralatoms  $M_{\text{Atom}}$ , Atomradius des Zentralatoms  $r_{\text{Atom}}$  (Slater 1964), magnetische Eigenschaften ME (d = diamagnetisch, p = paramagnetisch), magnetisches Moment  $\mu$  (BM = Bohrsches Magneton).**

Substanz	$M$	$T_{\text{melt}}$	$z_{\text{Lig}}$	OZ	KZ	K	MS	$r$	$d$	$M_{\text{Atom}}$	$r_{\text{Atom}}$	ME	$\mu$
	g mol <sup>-1</sup>	°C	-	-	-	-	-	pm	pm	u	pm	-	BM
Ag(acac)	208	100 (Z)	1	1	2			67		108	160		
Cu(acac) <sub>2</sub>	262	284-288 (Z)	2	2	4	q <sup>a</sup>	m <sup>a</sup>	57	195 <sup>a</sup>	64	135		
Ni(acac) <sub>2</sub>	257	238-240 (Z)	2	2	4	o <sup>b</sup>	t <sup>f</sup>	55	207 <sup>b</sup>	59	135	p <sup>f</sup>	3,3 <sup>f</sup>
Pd(acac) <sub>2</sub>	305	>190 (Z)	2	2	4	q <sup>c</sup>	m <sup>c</sup>	64	191 <sup>c</sup>	106	140		
Ag(thd)	291	178 (Z)	1	1	2			67		108	160		
Co(thd) <sub>3</sub>	609	254-256 (Z)	3	3	6			55		59	135	d <sup>n</sup>	0
Cr(thd) <sub>3</sub>	601	230-232 (Z)	3	3	6			62		52	140	p <sup>n</sup>	
Cu(thd) <sub>2</sub>	432	197-199 (Z)	2	2	4			57		64	135		
Fe(thd) <sub>3</sub>	606	164	3	3	6			55		56	140	p <sup>n</sup>	
K(thd)	222	150 (Z)	1	1	2			137		39	220		
Mn(thd) <sub>3</sub>	605	165	3	3	6			58		55	140	p <sup>o</sup>	
Ni(thd) <sub>2</sub>	425	223-225	2	2	4	q <sup>d</sup>	m <sup>f</sup>	49	184 <sup>d</sup>	59	135	d <sup>n</sup>	0
Rb(thd)	269		1	1	2			152		86	235		
Ru(thd) <sub>3</sub>	651	210-213	3	3	6			68		101	130		
Ti(thd) <sub>3</sub>	598	sublimiert	3	3	6			67		48	140		
Zn(thd) <sub>2</sub>	432	144	2	2	4	t <sup>e</sup>	m <sup>e</sup>	60	196 <sup>e</sup>	65	135	d <sup>n</sup>	0
Zr(thd) <sub>4</sub>	824	318-320	4	4	8			84		91	155		
Co(cp) <sub>2</sub>	189	173	2	2	2		m <sup>g</sup>	65	212 <sup>g</sup>	59	135	p <sup>p</sup>	2,0 <sup>p</sup>
Cr(cp) <sub>2</sub>	182	172-173	2	2	2		m <sup>h</sup>	73	217 <sup>h</sup>	52	140	p <sup>p</sup>	3,2 <sup>p</sup>
Fe(cp) <sub>2</sub>	186	172-173	2	2	2		m <sup>i</sup>	61	205 <sup>i</sup>	56	140	d	0
Mn(cp) <sub>2</sub>	185	175	2	2	2		p <sup>j</sup>	83	240 <sup>j</sup>	55	140	p <sup>q</sup>	5,9 <sup>q</sup>
Ni(cp) <sub>2</sub>	189	173-174	2	2	2		m <sup>k</sup>	69	220 <sup>k</sup>	59	135	p <sup>p</sup>	2,9 <sup>p</sup>
Os(cp) <sub>2</sub>	320	226-228	2	2	2		m <sup>l</sup>	63	221 <sup>l</sup>	190	130	d	0
Ru(cp) <sub>2</sub>	231	194-198	2	2	2		m <sup>m</sup>	68	221 <sup>m</sup>	101	130	d	0
V(cp) <sub>2</sub>	181	165-167	2	2	2		m <sup>h</sup>	79	228 <sup>h</sup>	51	135	p <sup>p</sup>	3,9 <sup>p</sup>
Rh(acac)(cod)	310	138-140	2	1	4			67		103	135		
Pt(cod)(me) <sub>2</sub>	333	103-105	3	2	4			60		195	135		
Ru(thd) <sub>2</sub> (cod)	576	187-190	3	2	6			68		101	130		

<sup>a</sup> Shibata 1956, <sup>b</sup> Bullen 1965, <sup>c</sup> Knyazeva 1970, <sup>d</sup> Cotton 1966, <sup>e</sup> Cotton 1964, <sup>f</sup> Cotton 1961, <sup>g</sup> Almenningen 1976, <sup>h</sup> Gard 1975, <sup>i</sup> Seiler 1982, <sup>j</sup> Bündler 1978, <sup>k</sup> Hedberg 1970, <sup>l</sup> Boeyens 1986, <sup>m</sup> Hardgrove 1959, <sup>n</sup> Hammond 1963, <sup>o</sup> Endo 1976, <sup>p</sup> Gordon 1978, <sup>q</sup> Wilkinson 1956.

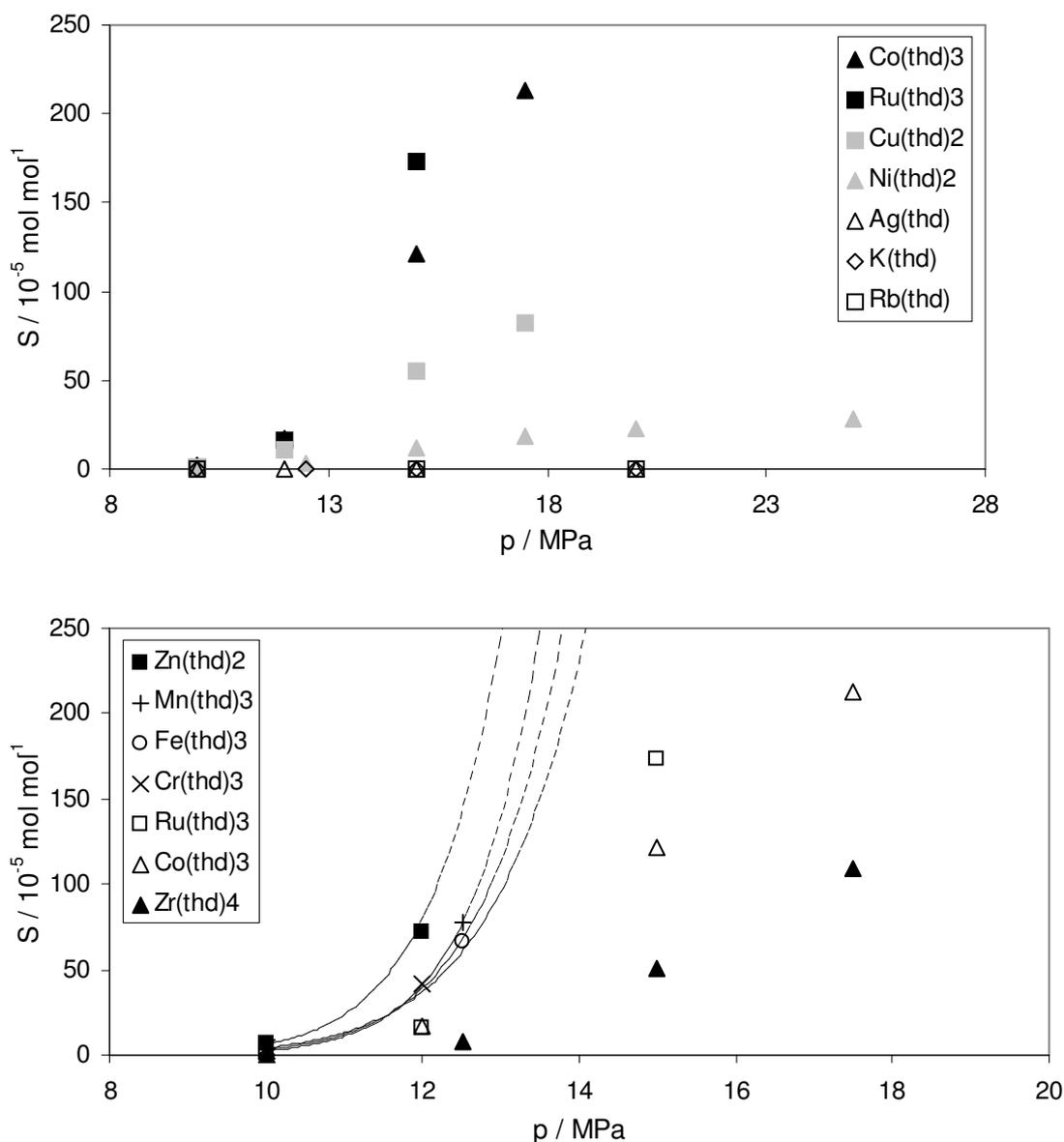
**Tab. 7.4: Experimentell ermittelte Löslichkeiten  $S$  für die untersuchten Metallverbindungen in CO<sub>2</sub> bei 60 °C und verschiedenen Drücken  $p$  und Dichten  $\rho$ .**

Substanz	$S$ (10 <sup>-5</sup> mol mol <sup>-1</sup> )								
$\rho$ (kg m <sup>-3</sup> )	290	434	472	604	665	676	724	787	830
$p$ (MPa)	10,0	12,0	12,5	15,0	17,0	17,5	20,0	25,0	30,0
Cu(acac) <sub>2</sub>	0			1			2		3
Ni(acac) <sub>2</sub>	0			0			0		6
Pd(acac) <sub>2</sub>	0			2			4		6
Rh(acac)(cod)	0			18			23		
Pt(cod)(me) <sub>2</sub>	5	20		95	128		173		
Ru(thd) <sub>2</sub> (cod)	1	7		56					
Ag(thd)	0	0		0			0		0
Co(thd) <sub>3</sub>	2	17		122	213				
Cr(thd) <sub>3</sub>	4	41		> 500					
Cu(thd) <sub>2</sub>	1	11		55		82			
Fe(thd) <sub>3</sub>	3		66	> 500					
K(thd)	0		0	0			0		
Mn(thd) <sub>3</sub>	3		77	> 500					
Ni(thd) <sub>2</sub>	0		4	12		18	23	28	
Rb(thd)	0			0			0		
Ru(thd) <sub>3</sub>	1	16		174					
Ti(thd) <sub>3</sub>	> 500								
Zn(thd) <sub>2</sub>	7	72		> 500					
Zr(thd) <sub>4</sub>	0		8	51		109			
Co(cp) <sub>2</sub>	26		86	149		222			
Cr(cp) <sub>2</sub>	19	56		77		206			
Fe(cp) <sub>2</sub>	24		89	176		250			
Mn(cp) <sub>2</sub>	8		9	9		8	8	9	8
Ni(cp) <sub>2</sub>	18	60		142		218			
Os(cp) <sub>2</sub>	1		5	9		11	11	13	
Ru(cp) <sub>2</sub>	4	13		27	29				

**Abb. 7.6** zeigt die Löslichkeitsisothermen der Tetramethylheptandionate bei 60 °C in CO<sub>2</sub>. Zur besseren Übersichtlichkeit sind die untersuchten Substanzen auf zwei Diagramme aufgeteilt. Das obere Diagramm zeigt die ein- und zweiwertigen Verbindungen ohne Zn(thd)<sub>2</sub> sowie die dreiwertigen Verbindungen mit geringerer Löslichkeit, das untere Diagramm die dreiwertigen Verbindungen mit Zn(thd)<sub>2</sub>. Man erkennt, dass die einwertigen Tetramethyl-

heptandionate Ag(thd), K(thd) und Rb(thd) unter den verwendeten Bedingungen praktisch unlöslich sind. Die zweiwertigen Verbindungen Cu(thd)<sub>2</sub> und Ni(thd)<sub>2</sub> weisen eine höhere Löslichkeit auf, während die dreiwertigen Verbindungen von Co, Ru, Fe, Mn und Cr hervorragend löslich sind. Die Löslichkeit nimmt somit zu mit zunehmender Anzahl an Liganden im Molekül bzw. mit zunehmender Oxidationszahl des Metalls in der Reihenfolge  $M(\text{thd}) < M(\text{thd})_2 < M(\text{thd})_3$ . Dieses Verhalten wurde bereits von Darr/Poliakoff beschrieben und lässt sich auf die Tatsache zurückführen, dass eine höhere Zahl von Liganden zu einer besseren Abschirmung der positiven Ladung des Metallzentrums führt (Darr 1999). Die Löslichkeit der dreiwertigen Komplexe liegt etwa eine Größenordnung höher als die der zweiwertigen Verbindungen, was von Lagalante et al. beim Vergleich der Löslichkeiten von Cr(thd)<sub>3</sub> und Cu(thd)<sub>2</sub> in CO<sub>2</sub> bei 40 °C ebenfalls gefunden wurde (Lagalante 1995). Die äußerst hohe Löslichkeit der dreiwertigen Verbindungen wird auch von Andersen et al. bestätigt (Andersen 2001). Sie fanden für Fe(thd)<sub>3</sub> in CO<sub>2</sub> eine Löslichkeit von  $8,70 \cdot 10^{-3} \text{ mol mol}^{-1}$  bei 60 °C und 15,7 MPa. Die höchste Löslichkeit der untersuchten Verbindungen weist Ti(thd)<sub>3</sub> auf. Diese Substanz hat bereits bei 10 MPa eine enorm hohe Löslichkeit von über  $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol mol}^{-1}$ . Eine Erklärung hierfür könnte sein, dass die Verbindung bei diesem Druck bei 60 °C in CO<sub>2</sub> möglicherweise bereits schmilzt oder sublimiert. Angaben zum normalen Schmelzpunkt bzw. Sublimationspunkt dieser Verbindung liegen allerdings nicht vor. Eine eventuelle Schmelzpunktniedrigung in CO<sub>2</sub> könnte allerdings zu einer erheblichen Verbesserung der Löslichkeit führen. Dies wurde jedoch nicht näher überprüft.

Der Zink-Komplex Zn(thd)<sub>2</sub> stellt eine Ausnahme bei den zweiwertigen Verbindungen dar. Seine Löslichkeit liegt in der Größenordnung der dreiwertigen Verbindungen und damit erheblich über den anderen untersuchten zweiwertigen Substanzen. Dieses Ausnahmeverhalten zeigt sich auch bei Betrachtung der Schmelztemperatur. Während die meisten Tetramethylheptandionate erst bei etwa 200 °C unter Zersetzung schmelzen, hat Zn(thd)<sub>2</sub> einen normalen Schmelzpunkt von 144 °C. Ausführliche Untersuchungen der Molekülstruktur dieser Verbindung könnten weiteren Aufschluss über dieses Verhalten geben, wurden im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht durchgeführt. Eine entsprechende Ausnahmestellung des zweiwertigen Zinkkomplexes wurde auch von Saito et al. für Acetylacetonate gefunden (Saito 1990). Nach Saito et al. nimmt die Löslichkeit von Metallacetylacetonaten in überkritischem CO<sub>2</sub> in der Reihenfolge  $\text{Mn}(\text{acac})_3 \approx \text{Zn}(\text{acac})_2 > \text{Co}(\text{acac})_3 > \text{Cu}(\text{acac})_2$  ab. Diese Reihenfolge entspricht genau der hier für die Tetramethylheptandionate gefundenen Reihenfolge der Löslichkeiten  $\text{Mn}(\text{thd})_3 \approx \text{Zn}(\text{thd})_2 > \text{Co}(\text{thd})_3 > \text{Cu}(\text{thd})_2$ .



**Abb. 7.6:** Löslichkeit  $S$  verschiedener thd-Verbindungen in überkritischem CO<sub>2</sub> bei 60 °C. Die Linien stellen Kurven der Form  $y = ax^b$  dar, die an die experimentellen Daten von Zn(thd)<sub>2</sub>, Mn(thd)<sub>3</sub>, Fe(thd)<sub>3</sub> und Cr(thd)<sub>3</sub> angepasst wurden. Die Löslichkeit dieser Verbindungen lag bei 15 MPa über der Messgrenze von  $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol mol}^{-1}$ , weshalb die zugehörigen Daten keine gesättigte Lösung repräsentieren. Die Daten wurden daher nicht direkt ins Diagramm eingetragen, jedoch in die Anpassung einbezogen. Die Anpassungskurven haben keine physikalische Bedeutung und dienen nur zur Veranschaulichung der hohen Löslichkeiten.

Interessant ist auch das Verhalten des vierwertigen Komplexes Zr(thd)<sub>4</sub>. Die hohe Anzahl von vier Liganden lässt erwarten, dass die Abschirmung der positiven Ladung des Zentralatoms im Vergleich zu den dreiwertigen Komplexen noch verbessert und damit die Löslichkeit noch höher wird. Die Löslichkeit von Zr(thd)<sub>4</sub> liegt jedoch nur in der Größenordnung der zweiwertigen Verbindungen. Die hohe Atommasse des Zirkoniums kann als Ursache

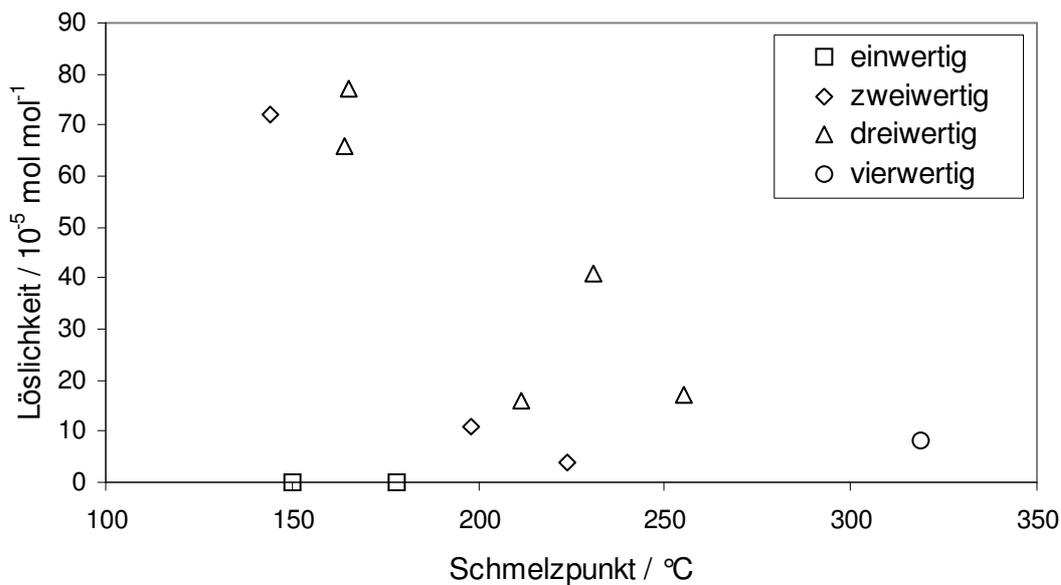
praktisch ausgeschlossen werden, da auch Ruthenium eine ähnliche Atommasse hat. Die Löslichkeit des Zr(thd)<sub>4</sub> sollte somit mindestens die des Ru(thd)<sub>3</sub> erreichen, was offensichtlich nicht der Fall ist. Die niedrige Löslichkeit des Zr(thd)<sub>4</sub> hat daher wohl andere Ursachen. Zum einen könnte das beobachtete Verhalten in der höheren Gesamtmasse der Verbindung begründet sein. So fanden Powell et al. für fluoridierte Liganden zunächst eine höhere Löslichkeit mit zunehmender Anzahl an fluoridierten Ketten und zunehmender Kettenlänge bis zum Erreichen eines Maximums (Powell 2001). Eine weitere Erhöhung der Kettenlänge oder der Zahl der Ketten führte dann aufgrund der zunehmenden molaren Masse zu einer Verringerung der Löslichkeit. Eine andere mögliche Erklärung für die geringere Löslichkeit des vierwertigen Komplexes ist die Verringerung der Abschirmung der positiven Ladung des Zentralatoms aufgrund von sterischer Hinderung. Der große Platzbedarf der vier Liganden führt möglicherweise dazu, dass die Abschirmung weniger effektiv erfolgt. Eine Verringerung der Löslichkeit aufgrund von sterischer Hinderung wurde auch von Andersen et al. beim Vergleich von Löslichkeiten verschiedener  $\beta$ -Diketonate beschrieben (Andersen 2001). So fanden sie für Verbindungen mit dem Liganden Trimethyloctandionat eine um eine Größenordnung höhere Löslichkeit als für Tetramethylheptandionate, obwohl es sich bei beiden Liganden um Strukturisomere handelt. Während Tetramethylheptandionat jedoch eher starr ist, kann sich Trimethyloctandionat aufgrund seiner beweglicheren Endgruppen kompakter um das Zentralatom anlagern, was die Abschirmung verbessert und dadurch die Löslichkeit erhöht.

Der Versuch einer Korrelation der erhaltenen Löslichkeitsdaten mit Moleküleigenschaften verdeutlicht die Einflüsse des Zentralatoms auf die Löslichkeit. Für die Korrelation werden im folgenden die Löslichkeitsdaten bei 60 °C und 12 bzw. 12,5 MPa verwendet, da für diesen Druckbereich eine größere Datenmenge vorliegt als für 15 MPa. Da es hier lediglich um eine qualitative Abhängigkeit geht, werden die Daten von 12 und 12,5 MPa als gleichwertig betrachtet. Die Reihenfolge der Verbindungen mit zunehmender Löslichkeit ist für den Druckbereich 12 bis 12,5 MPa identisch mit der Reihenfolge bei 15 MPa, wie aus Tab. 7.4 abgelesen werden kann. Die Korrelation lässt sich somit auf den gesamten untersuchten Druckbereich übertragen.

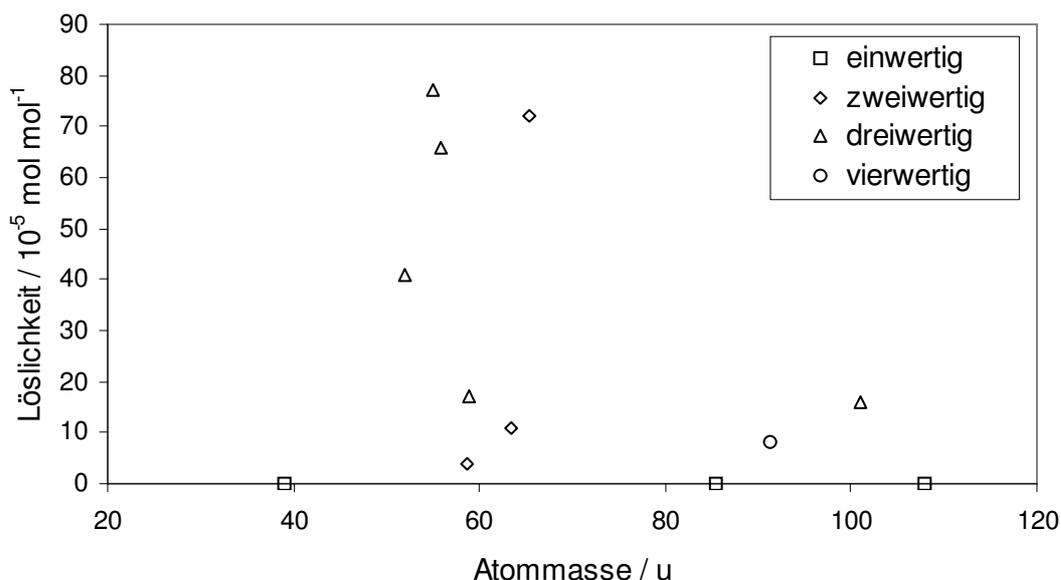
In **Abb. 7.7** ist die Löslichkeit der thd-Verbindungen gegen die Schmelztemperatur aufgetragen. Eine qualitative Abhängigkeit ist gut erkennbar. Abgesehen von den unlöslichen einwertigen Komplexen ergibt sich für Verbindungen jeweils gleicher Wertigkeit eine steigende Löslichkeit mit abnehmender Schmelztemperatur. Dies ist aufgrund der gleichzeitig abnehmenden Kohäsionskräfte auch zu erwarten. Mit zunehmender Wertigkeit der Komplexe verschiebt sich die entsprechende Korrelationsgerade dabei zu höheren Löslichkeiten. Innerhalb einer Gruppe von Komplexen gleicher Wertigkeit liegt die Korrelationsgerade umso niedriger, je höher die Masse des Zentralatoms ist. Dies ist am Beispiel des im Vergleich zu den übrigen dreiwertigen Verbindungen schwereren Ru(thd)<sub>3</sub> deutlich sichtbar (Datenpunkt bei ca. 210 °C /  $16 \cdot 10^{-5}$  mol mol<sup>-1</sup>).

Eine entsprechende Korrelation mit der Molekülmasse, der Atommasse oder dem Ionenradius ist allerdings nicht gegeben, wie **Abb. 7.8-7.10** zeigen. Offensichtlich ist die Höhe der Schmelztemperatur am deutlichsten mit der Löslichkeit verknüpft. Dies ist einleuchtend,

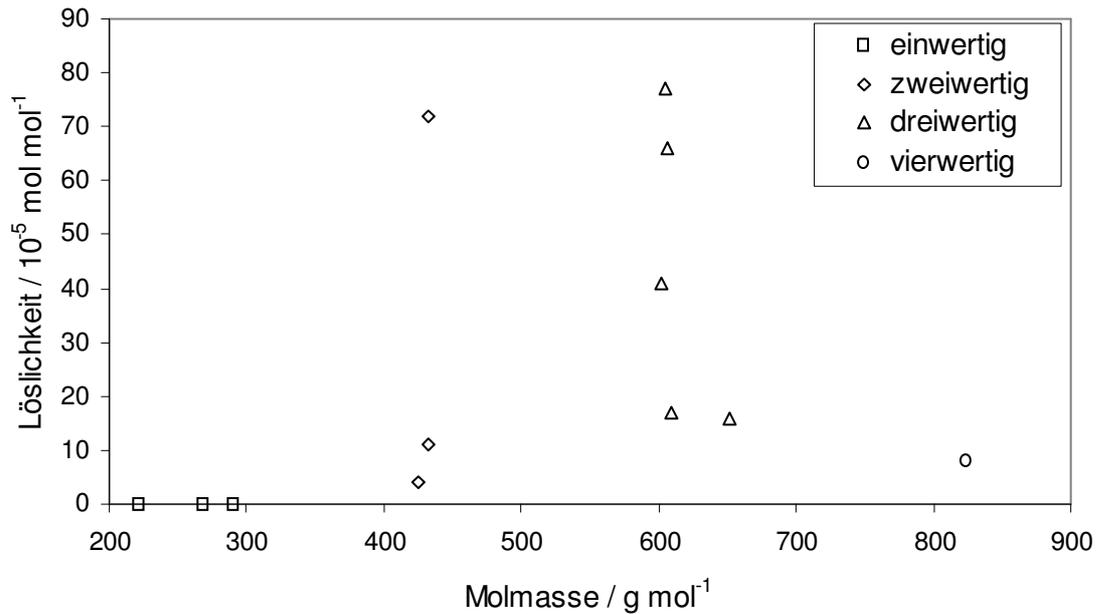
wenn man die Vorgänge des Schmelzens und des Auflörens vergleicht. In beiden Fällen müssen die Anziehungskräfte zwischen den Molekülen des Feststoffs überwunden werden. Die Schmelztemperatur oder die hier nicht bestimmte Schmelzenthalpie geben somit einen Anhaltspunkt für die Löslichkeit der Verbindung in einem beliebigen Lösungsmittel. Weiterhin liegen die Verbindungen zum Teil in unterschiedlichen Kristallmodifikationen vor (Tab. 7.3). Ein Einfluss der Kristallstruktur ist hier jedoch nicht erkennbar.



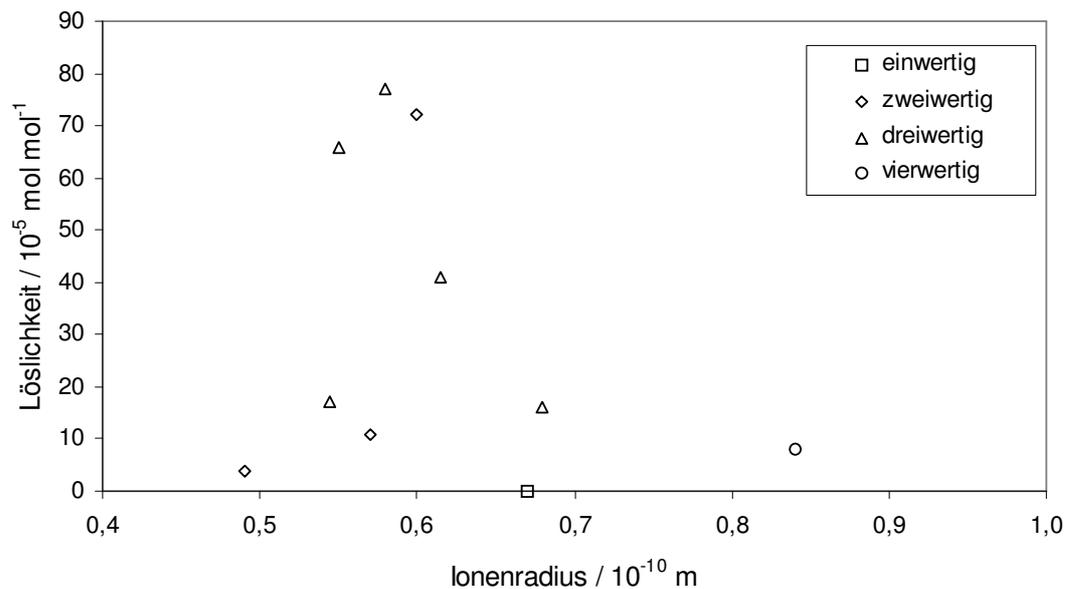
**Abb. 7.7:** Korrelation der Löslichkeit  $S$  von Tetramethylheptandionaten in überkritischem CO<sub>2</sub> bei 60 °C und 12 bzw. 12,5 MPa mit der Schmelztemperatur.



**Abb. 7.8:** Korrelation der Löslichkeit  $S$  von Tetramethylheptandionaten in überkritischem CO<sub>2</sub> bei 60 °C und 12 bzw. 12,5 MPa mit der Masse des Zentralatoms.



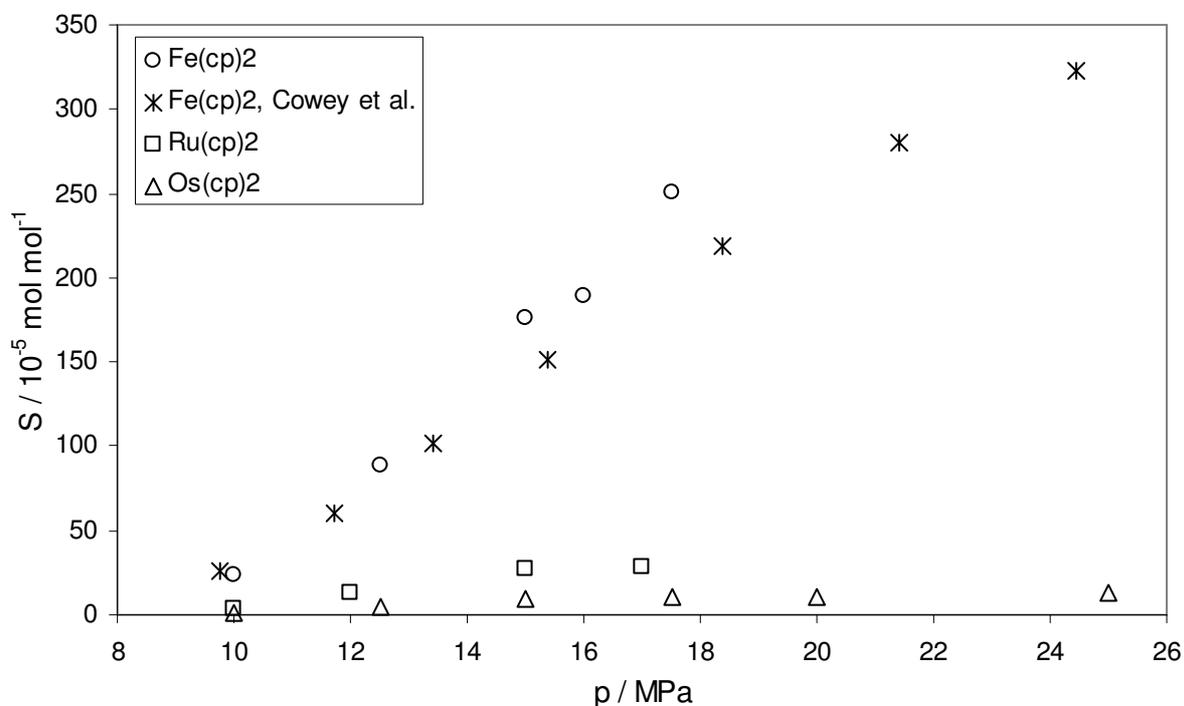
**Abb. 7.9:** Korrelation der Löslichkeit  $S$  von Tetramethylheptandionaten in überkritischem CO<sub>2</sub> bei 60 °C und 12 bzw. 12,5 MPa mit der molekularen Masse.



**Abb. 7.10:** Korrelation der Löslichkeit  $S$  von Tetramethylheptandionaten in überkritischem CO<sub>2</sub> bei 60 °C und 12 bzw. 12,5 MPa mit dem abgeschätzten Ionenradius des Zentralatoms.

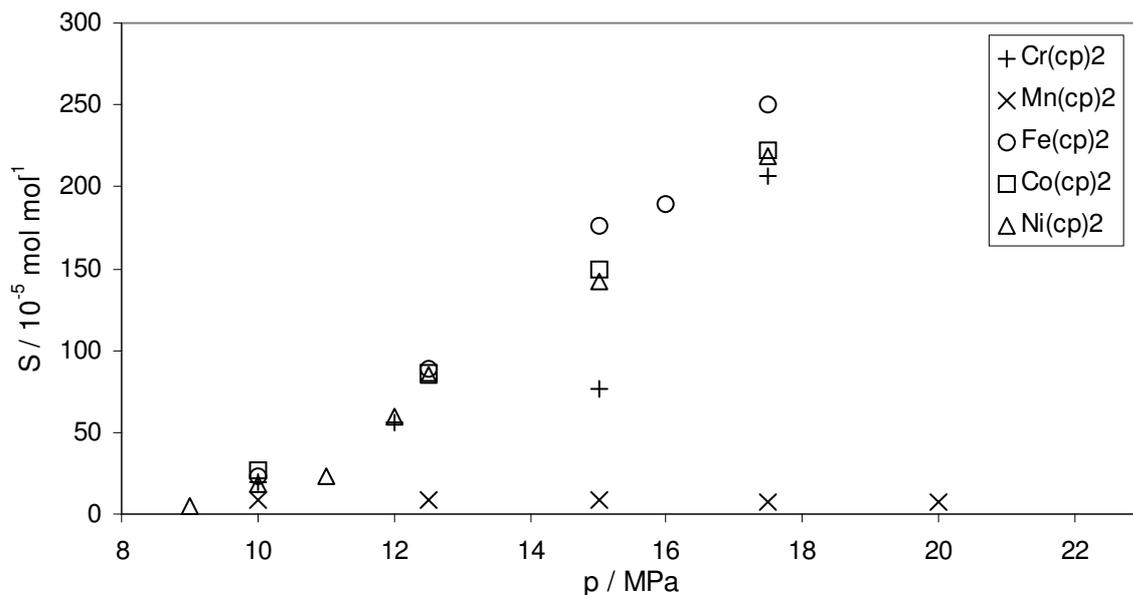
Um den reinen Einfluss des Zentralatoms auf die Löslichkeit ermitteln zu können, ist ein Vergleich von Verbindungen mit identischer Molekülstruktur erforderlich. Aus diesem Grund wurde die Löslichkeit von Cyclopentadienylverbindungen verschiedener Metalle untersucht. Bis auf wenige Ausnahmen liegen diese Moleküle in einer Sandwich-Struktur als Monomere vor. In **Abb. 7.11** ist die Löslichkeit der Verbindungen Fe(cp)<sub>2</sub>, Ru(cp)<sub>2</sub> und Os(cp)<sub>2</sub> in CO<sub>2</sub>

bei 60 °C in Abhängigkeit des Drucks dargestellt. Für Fe(cp)<sub>2</sub> sind zusätzlich von Cowey et al. gemessene Werte mit eingetragen, die mit den eigenen Messwerten gut übereinstimmen (Cowey 1995). Aus Abb. 7.11 ist ersichtlich, dass die Löslichkeit in der Reihenfolge Os(cp)<sub>2</sub> < Ru(cp)<sub>2</sub> << Fe(cp)<sub>2</sub> zunimmt. Die Metalle dieser Verbindungen gehören zur gleichen Gruppe des Periodensystems und unterscheiden sich somit nicht in der Zahl der Valenzelektronen. Die atomare Masse nimmt jedoch in der Reihenfolge Fe < Ru < Os zu. Entsprechend nimmt die Masse der jeweiligen Metallkomplexe zu, während die Valenzelektronenkonfiguration sowie die Kristallstruktur praktisch identisch ist (Tab. 7.3). Die Atomgröße ist für Ru und Os annähernd gleich, jedoch für Fe bedeutend geringer. Entsprechendes gilt für die Bindungslängen der betreffenden Cyclopentadienyle. Aus der gefundenen Reihenfolge der Löslichkeiten in Abb. 7.11 ist ersichtlich, dass die Löslichkeit dieser Substanzen in CO<sub>2</sub> mit zunehmender Masse abnimmt. Die gleichzeitige Zunahme der Schmelztemperatur verdeutlicht, dass die intermolekularen Wechselwirkungskräfte ansteigen, was auch eine Verringerung der Löslichkeit zur Folge hat. Der große Unterschied der Löslichkeiten von Fe(cp)<sub>2</sub> und Ru(cp)<sub>2</sub> im Vergleich zum relativ geringen Unterschied für Ru(cp)<sub>2</sub> und Os(cp)<sub>2</sub> lässt außerdem auf einen Einfluss der Molekülgröße schließen. Durch die Zunahme der Bindungslänge zwischen Metallzentrum und Liganden in der Reihenfolge Fe(cp)<sub>2</sub> < Ru(cp)<sub>2</sub> ≈ Os(cp)<sub>2</sub> wird die Abschirmung des Zentralatoms verschlechtert, was zu einer niedrigeren Löslichkeit in CO<sub>2</sub> führt. Zunehmende Masse sowie zunehmende Größe des Moleküls bewirken somit unabhängig voneinander eine Abnahme der Löslichkeit.

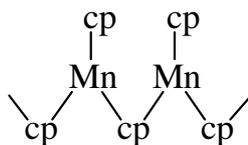


**Abb. 7.11:** Löslichkeit  $S$  von Cyclopentadienylen von Metallen der 8. Gruppe des Periodensystems der Elemente in überkritischem CO<sub>2</sub> bei 60 °C; Werte von Cowey et al. aus Cowey 1995.

Der Einfluss der Valenzelektronenkonfiguration kann am Beispiel der Cyclopentadienyle von Cr – Mn – Fe – Co – Ni betrachtet werden, die zur gleichen Periode des Periodensystems gehören. **Abb. 7.12** zeigt die Löslichkeit dieser Verbindungen in CO<sub>2</sub> bei 60 °C. Es fällt zunächst auf, dass die Löslichkeit von Mn(cp)<sub>2</sub> sehr gering ist, während die übrigen untersuchten Verbindungen einen ähnlichen Verlauf der Löslichkeit zeigen. Mn(cp)<sub>2</sub> stellt hinsichtlich der Molekülstruktur einen Ausnahmefall dar. Im Gegensatz zu den übrigen untersuchten Cyclopentadienylen liegt die Manganverbindung nicht als Monomer vor, sondern bildet eine polymere Kettenstruktur wie in **Abb. 7.13** (Bünder 1978). Jedes Mn-Atom ist dabei an einen endständigen Cyclopentadienyl-Liganden gebunden und über je einen Liganden mit den benachbarten Mn-Atomen verbunden. Diese polymere Struktur verhindert eine gute Löslichkeit der Substanz. Die Unlöslichkeit von polymeren Cyclopentadienylen in CO<sub>2</sub> im Gegensatz zu monomeren Cyclopentadienylen wurde auch von Kreher et al. gefunden (Kreher 1998). Überdies sind die Bindungen zwischen Metall und Ligand im Mn(cp)<sub>2</sub> eher von ionischem Charakter im Gegensatz zu den übrigen Cyclopentadienylen, was ebenfalls zu einer nur geringen Löslichkeit in CO<sub>2</sub> führt.



**Abb. 7.12:** Löslichkeit  $S$  von Cyclopentadienylen von Metallen der 4. Periode des Periodensystems der Elemente in überkritischem CO<sub>2</sub> bei 60 °C.



**Abb. 7.13:** Polymere Struktur von Mn(cp)<sub>2</sub>.

Die übrigen Verbindungen in Abb. 7.12 haben zwar sehr ähnliche Löslichkeitswerte, jedoch ergeben sich auch hier leichte Unterschiede. Fe(cp)<sub>2</sub> scheint die höchste Löslichkeit aufzuweisen, gefolgt von Co(cp)<sub>2</sub>, Ni(cp)<sub>2</sub> und Cr(cp)<sub>2</sub>. All diese Verbindungen sind monomer und haben die gleiche Molekülstruktur (Tab. 7.3). Ihre Schmelztemperaturen liegen durchweg bei 172-174 °C und sind praktisch identisch. Gleiches gilt für den Atomradius des Zentralatoms, der bei 135-140 pm liegt. Die molaren Massen zeigen geringfügige Unterschiede, die sich jedoch nicht mit dem Verlauf der Löslichkeiten korrelieren lassen. So hat Fe(cp)<sub>2</sub> die beste Löslichkeit der untersuchten cp-Verbindungen, liegt jedoch bei der molaren Masse im mittleren Bereich zwischen Cr(cp)<sub>2</sub> einerseits und Ni(cp)<sub>2</sub> sowie Co(cp)<sub>2</sub> andererseits. Es konnten jedoch zwei molekulare Eigenschaften gefunden werden, die mit der Löslichkeit korrelieren. Dies ist zum einen die Molekülgröße, die in Tab. 7.3 als Abstand zwischen Metallzentrum und Liganden angegeben ist, und zum anderen das magnetische Moment der Verbindung. Die Löslichkeit nimmt ab mit zunehmender Molekülgröße und mit zunehmendem magnetischem Moment.

Der Einfluss der Molekülgröße auf die Löslichkeit lässt sich wiederum durch die verringerte Abschirmung der positiven Ladung am Zentralatom durch die Liganden bei zunehmender Bindungslänge zwischen Metall und Ligand erklären. Der Einfluss des magnetischen Moments ist jedoch nicht direkt ersichtlich. Die Größe des magnetischen Moments der Verbindung hängt direkt von der Anzahl der ungepaarten Elektronen im Molekül ab. Eine genauere Betrachtung der Valenzelektronenkonfiguration der Komplexe kann daher näheren Aufschluss über die Zusammenhänge geben.

Die Verbindung Fe(cp)<sub>2</sub> ist mit 18 Valenzelektronen die stabilste unter diesen Verbindungen, da sie die Elektronenkonfiguration eines Edelgases besitzt. Demgegenüber haben Co(cp)<sub>2</sub> und Ni(cp)<sub>2</sub> ein bzw. zwei Valenzelektronen zu viel und Mn(cp)<sub>2</sub> sowie Cr(cp)<sub>2</sub> ein bzw. zwei Valenzelektronen zu wenig. Die bindenden Molekülorbitale sind für Fe(cp)<sub>2</sub> voll besetzt, während die antibindenden Molekülorbitale unbesetzt bleiben. Im Vergleich dazu fehlen bei Mn(cp)<sub>2</sub> und Cr(cp)<sub>2</sub> Valenzelektronen im bindenden Molekülorbital, während bei Co(cp)<sub>2</sub> und Ni(cp)<sub>2</sub> die überzähligen Valenzelektronen antibindende Molekülorbitale besetzen (Xu 2003). Die Summe aus zusätzlichen Valenzelektronen in antibindenden Molekülorbitalen und fehlenden Valenzelektronen in bindenden Molekülorbitalen kann als das „Elektronenungleichgewicht“ definiert werden (Gard 1975). Diese Größe ist in **Tab. 7.5** aufgelistet und nimmt in der Reihenfolge Fe(cp)<sub>2</sub> < Co(cp)<sub>2</sub> < Ni(cp)<sub>2</sub> < Cr(cp)<sub>2</sub> < Mn(cp)<sub>2</sub> zu, parallel zur Abnahme der Löslichkeit der Komplexe in CO<sub>2</sub>. Ein zunehmendes Elektronenungleichgewicht führt zu einer Schwächung der Metall-Ligand-Bindung. Dadurch erklärt sich die Zunahme der Bindungslänge der Metall-Ligand-Bindung in der gleichen Reihenfolge (Hedberg 1975). Die unterschiedliche Atomgröße der Metalle allein könnte diese Bindungslängen nicht erklären. Aufgrund der Hundschen Regel, nach der die Molekülorbitale von den Elektronen derart besetzt werden, dass maximale Spinmultiplizität auftritt, ist die Größe des Elektronenungleichgewichts im Fall der Cyclopentadienyle identisch mit der Anzahl an ungepaarten Elektronen, wie aus Tab. 7.5 ersichtlich ist. Somit nimmt das magnetische Moment der Verbindungen in der gleichen Reihenfolge zu wie die

Bindungslänge zwischen Metall und Ligand, die wiederum einhergeht mit einer Abnahme der Löslichkeit.

**Tab. 7.5: Molekulare Eigenschaften von Cyclopentadienylverbindungen.**

Substanz	Elektronen- ungleichgewicht	Zahl ungepaarter Elektronen
Co(cp) <sub>2</sub>	1	1
Cr(cp) <sub>2</sub>	2	2
Fe(cp) <sub>2</sub>	0	0
Mn(cp) <sub>2</sub>	5	5
Ni(cp) <sub>2</sub>	2	2
V(cp) <sub>2</sub>	3	3

## 7.5 Modelle zur Beschreibung der Löslichkeit

### 7.5.1 Modellierung der Löslichkeit von Pt(cod)(me)<sub>2</sub> in CO<sub>2</sub>

Zur rechnerischen Ermittlung der Löslichkeit von Substanzen in überkritischem CO<sub>2</sub> wurden verschiedene Modelle vorgeschlagen (Higashi 2001). Die genauesten Vorhersagen ermöglichen Modelle, die auf thermodynamischen Zustandsgleichungen basieren, wie beispielsweise die Gleichungen nach Redlich-Kwong-Soave oder nach Peng-Robinson. Diese Modelle verwenden physikalische Stoffdaten zur Berechnung der erforderlichen Modellparameter. Für komplizierte Substanzen wie Metallkomplexe sind diese Stoffdaten jedoch häufig nicht bekannt. Sie müssen dann wiederum durch weitere Modelle mittels Gruppenbeitragsmethoden abgeschätzt werden. Derartige auf Zustandsgleichungen basierende Modelle sind daher insgesamt sehr aufwendig und wurden für diese Arbeit nicht verwendet. Upper erstellte ein solches Modell für den untersuchten Metallkomplex Pt(cod)(me)<sub>2</sub> unter Anpassung der Modellparameter an gemessene Daten der Dreiphasengrenzlinie und konnte damit die in dieser Arbeit gemessenen Löslichkeitsdaten sehr gut abbilden (Upper 2006).

Erheblich einfacher sind empirische oder halbempirische Modelle, von denen das von Chrastil entwickelte Modell am weitesten verbreitet ist (Chrastil 1982). Das Modell beruht auf der Annahme, dass bei der Auflösung einer Substanz A in einem Lösungsmittel B ein Cluster gebildet wird, in dem jedes Molekül A von durchschnittlich k Molekülen B umgeben ist:



Es handelt sich dabei um eine Gleichgewichtsreaktion, für die eine Gleichgewichtskonstante definiert werden kann:

$$K = \frac{c(\text{AB}_k)}{c(\text{A})c(\text{B})^k} \quad (7.7)$$

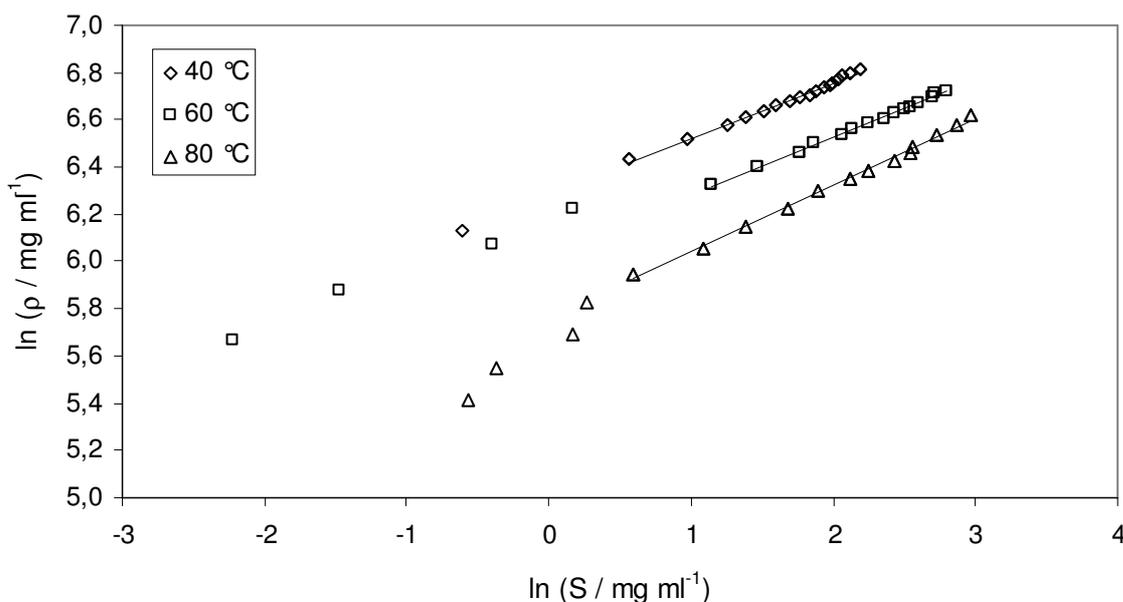
Ausgehend von dieser Gleichgewichtskonstanten lässt sich unter vereinfachenden Annahmen eine halbempirische Gleichung für die Löslichkeit eines Stoffes in einem Fluid angeben:

$$S = \rho^k \exp\left(\left(\frac{a}{T}\right) + b\right) \quad (7.8)$$

Dabei ist  $S$  die Löslichkeit,  $\rho$  die Dichte des Fluids und  $T$  die Temperatur. Die Parameter des Modells sind die Assoziationszahl  $k$  sowie die Parameter  $a$  und  $b$ . Es ergibt sich somit ein linearer Zusammenhang zwischen der logarithmisch aufgetragenen Löslichkeit der Substanz und der Dichte des Fluids. Dies wird durch experimentelle Beobachtungen bestätigt (Chrastil 1982). Aus dem Modellparameter  $a$  kann mittels des folgenden Zusammenhangs die Lösungsenthalpie  $\Delta H$  ermittelt werden:

$$a = \frac{\Delta H}{R} \quad (7.9)$$

In **Abb. 7.14** ist für die experimentell ermittelte Löslichkeit von  $\text{Pt}(\text{cod})(\text{me})_2$  in  $\text{CO}_2$  die Dichte des Fluids doppeltlogarithmisch gegen die Löslichkeit des Komplexes (in  $\text{mg ml}^{-1}$ ) aufgetragen. Für Löslichkeitswerte ab etwa  $1,5 \text{ mg ml}^{-1}$  ( $\ln S$  ca. 0,5) ergibt sich für jede Temperatur eine lineare Abhängigkeit. Mittels Minimierung der Fehlerquadratsumme können die Werte in diesem Bereich durch eine Gerade angenähert werden. Bei niedrigeren Konzentrationen ist keine Linearität mehr gegeben. Da die niedrigen Löslichkeitswerte ohnehin mit größeren Messfehlern behaftet sind, werden diese Werte nicht zur Bestimmung der Näherungsgeraden herangezogen.



**Abb. 7.14:** Doppeltlogarithmische Auftragung der Fluidichte  $\rho$  gegen die Löslichkeit  $S$  von  $\text{Pt}(\text{cod})(\text{me})_2$  in überkritischem  $\text{CO}_2$ ; für die Näherungsgeraden wurden nur die Werte  $\ln S > 0,5$  verwendet.

Aus der Gleichung der Näherungsgeraden  $y = m x + c$  mit  $y = \ln \rho$  und  $x = \ln S$  können die Parameter  $k$ ,  $a$  und  $b$  des Modells wie folgt erhalten werden:

$$k = \frac{1}{m} \quad (7.10)$$

$$a = \frac{-kT_1T_2(c_1 - c_2)}{T_2 - T_1} \quad (7.11)$$

$$b = -kc_i - \frac{a}{T_i} \quad (7.12)$$

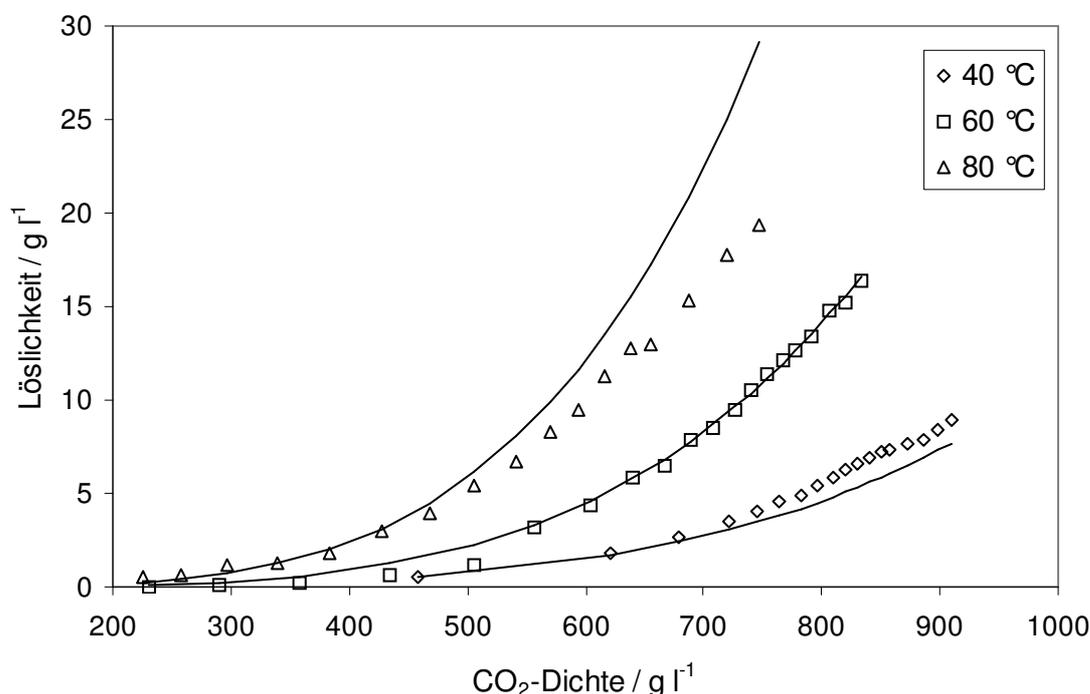
Die erhaltenen Werte sind in **Tab. 7.6** aufgeführt. Für jede Anpassungsgerade ergibt sich zunächst ein eigener Parametersatz. Für das Modell ist nur ein einziger Parametersatz für alle Temperaturen erlaubt, der hier durch Bildung der Mittelwerte erhalten wird. Trotz des empirischen Charakters des Modells lassen sich durch die erhaltenen Ergebnisse tendenzielle Zusammenhänge mit physikalischen Effekten bei der Auflösung der Moleküle darstellen. So lässt sich in der Modellgleichung nach Chrastil die Löslichkeit im wesentlichen auf zwei Beiträge zurückführen. Dies ist zum einen die Solvation der Moleküle durch das Lösungsmittel, die über den Dichteterm berücksichtigt wird, und zum anderen der Dampfdruck der Substanz, der den exponentiellen Term erheblich beeinflusst. Für eine Diskussion dieses Zusammenhangs sollen zunächst die in Tab. 7.6 für jede Temperatur einzeln erhaltenen Parametersätze betrachtet werden. Der Wert für den Parameter  $k$ , der im Modell die Anzahl der solvatisierenden CO<sub>2</sub>-Moleküle je Komplex-Molekül darstellt, nimmt mit zunehmender Temperatur ab. Dabei nimmt die Löslichkeit des Komplexes jedoch zu. Dies bedeutet, dass tendenziell bei höherer Temperatur weniger CO<sub>2</sub>-Moleküle für den Auflösungsprozess notwendig sind. Der exponentielle Term  $\exp(a/T+b)$ , der die Enthalpie enthält, ist offensichtlich gewichtiger als der Dichteterm  $\rho^k$ . Der Effekt des Dampfdrucks überwiegt also bei höheren Temperaturen gegenüber dem Effekt der Solvation. Die Enthalpie spielt somit eine größere Rolle als die Fluidichte.

**Tab. 7.6: Ermittelte Parameter für das Modell nach Chrastil für Pt(cod)(me)<sub>2</sub>.**

$T / ^\circ\text{C}$	Steigung	Achsenabschnitt	$k$	$a / \text{K}$	$b$
40	0,2341	6,2894	4,27	-5129	-6,41
60	0,2421	6,0429	4,13	-6598	-6,55
80	0,2806	5,7617	3,56	-5819	-6,42
Mittelwert			3,99	-5849	-6,46

Für die weitere Diskussion werden die Mittelwerte der Parameter verwendet. Aus dem Wert des Parameters  $a$  lässt sich die Lösungsenthalpie nach Gleichung 7.9 zu  $\Delta H = -49 \text{ kJ mol}^{-1}$  abschätzen. Die negative Enthalpie weist darauf hin, dass der Vorgang der Auflösung energetisch vorteilhaft ist. Die Lösungsenthalpie setzt sich zusammen aus der Verdampfungsenthalpie und der Solvationsenthalpie. Da die Verdampfungsenthalpie einen positiven Wert

hat, überwiegt hier der Beitrag der Solvatationsenthalpie, der zu einer negativen Gesamtenthalpie führt. Für Metallkomplexe von Eisen, Cer und Terbium mit verschiedenen  $\beta$ -Diketonat-Liganden erhalten Andersen et al. mit dem Chrastil-Modell Werte für die Lösungsenthalpie zwischen  $-15$  und  $-64$  kJ mol<sup>-1</sup> und damit von der gleichen Größenordnung (Andersen 2001). Experimentelle Werte zur Lösungsenthalpie in überkritischem CO<sub>2</sub> werden von Zhang et al. für Naphthalin bei 35 °C angegeben (Zhang 2001). Es zeigt sich eine erhebliche Druckabhängigkeit der Lösungsenthalpie. Die Werte liegen zwischen  $-540$  kJ mol<sup>-1</sup> für 8 MPa und  $5$  kJ mol<sup>-1</sup> bei 10 MPa. Da für das Modell nach Chrastil die Lösungsenthalpie vereinfacht als unabhängig von Druck und Temperatur angenommen wird, ist ein konkreter Vergleich der experimentellen Werte für Naphthalin mit dem aus dem Modell erhaltenen Wert für Pt(cod)(me)<sub>2</sub> nur schwer möglich. Der aus den Parametern des Chrastil-Modells für Naphthalin in CO<sub>2</sub> berechnete Wert für die Lösungsenthalpie beträgt  $-45$  kJ mol<sup>-1</sup>, was mit dem hier gefundenen Wert für Pt(cod)me<sub>2</sub> gut übereinstimmt (Chrastil 1982). Aus einer Simulation ermitteln Zhang et al. des weiteren eine parallel zur Lösungsenthalpie mit zunehmendem Druck abnehmende Zahl der CO<sub>2</sub>-Moleküle, die jedes Naphthalinmolekül umgeben. Der Betrag der negativen Lösungsenthalpie ist umso höher, je höher die Zahl der CO<sub>2</sub>-Moleküle im CO<sub>2</sub>-Naphthalin-Cluster ist. Diese Zahl entspricht der Assoziationszahl  $k$  im Chrastil-Modell, deren Druckabhängigkeit im Modell ebenfalls vernachlässigt wird.



**Abb. 7.15:** Löslichkeit von Pt(cod)(me)<sub>2</sub> in überkritischem CO<sub>2</sub> in Abhängigkeit der Dichte; Punkte sind gemessene Werte, Linien sind mit dem Modell nach Chrastil berechnete Werte.

Mit den auf Basis der experimentellen Werte erhaltenen Parametern des Modells kann aus der Modellgleichung die Löslichkeit des Komplexes bei verschiedenen Temperaturen berechnet werden. Der Vergleich zwischen den gemessenen und den nach diesem Modell berechneten Werten der Löslichkeit ist in **Abb. 7.15** gezeigt. Der Vergleich von Versuchsdaten und Modellrechnung zeigt nur für die mittlere Temperatur von 60 °C gute Übereinstimmung. Sowohl bei 40 °C als auch bei 80 °C ergeben sich relativ große Abweichungen von 20-40 %. Die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit kann folglich für diesen Komplex nicht mit dem Chrastil-Modell beschrieben werden, was unter anderem auf die vereinfachende Annahme der Druck- und Temperaturunabhängigkeit von Lösungsenthalpie und Assoziationszahl zurückzuführen ist.

### 7.5.2 Korrelation der Löslichkeiten mit Moleküleigenschaften

Bezüglich der Abhängigkeit der Löslichkeit von der Molekülstruktur ist ein Modell anzustreben, das die Vorhersage der Löslichkeit aus der Molekülstruktur erlaubt. Das Modell nach Chrastil ist hierfür aufgrund seiner Unkompliziertheit besonders gut als Grundlage geeignet. Es soll daher anhand der Ergebnisse aus Kapitel 7.3 und 7.4 versucht werden, eine Abhängigkeit der Modellparameter von der Molekülstruktur zu finden. Für eine praktische Anwendbarkeit des Modells sollen dabei nur leicht zugängliche Moleküleigenschaften verwendet werden.

Für die meisten der untersuchten Verbindungen kann durch doppeltlogarithmische Auftragung der Fluidichte gegen die Komplexlöslichkeit bei 60 °C jeweils ein Wert für den Chrastil-Parameter  $k$  ermittelt werden. Da die Löslichkeitswerte nur für eine einzige Temperatur vorliegen, können die beiden Parameter  $a$  und  $b$  nicht angegeben werden. Beide Parameter werden hier statt dessen in einem Parameter  $c$  zusammengefasst, wobei folgende Gleichung gilt:

$$\ln S = k \ln \rho + c \quad (7.13)$$

Die erhaltenen Werte für die beiden Parameter  $k$  und  $c$  sind in **Tab. 7.7** angegeben.

Es soll versucht werden, eine Korrelation zwischen den Parametern  $k$  bzw.  $c$  und verschiedenen Moleküleigenschaften zu finden. In **Abb. 7.16** sind die beiden Parameter zunächst gegen die Löslichkeit bei 12-12,5 sowie 15 MPa aufgetragen. Eine Zunahme der Löslichkeit geht tendenziell mit einer Zunahme des Wertes von  $k$  einher. In einigen Fällen ergibt sich allerdings eine umgekehrte Abhängigkeit, weshalb eine allgemeine Modellierung nur näherungsweise möglich sein wird. Darüber hinaus sind aufgrund der geringen Menge an Löslichkeitsdaten je Verbindung die Parameterwerte ohnehin mit größeren Fehlern behaftet.

**Tab. 7.7: Ermittelte Parameter für das Modell nach Chrastil für die untersuchten Verbindungen bei 60 °C.**

Substanz	<i>k</i>	<i>c</i>	Substanz	<i>k</i>	<i>c</i>
Ag(thd)	-	-	Cu(acac) <sub>2</sub>	3,4172	-24,923
Co(thd) <sub>3</sub>	6,5654	-39,777	Ni(acac) <sub>2</sub>	-	-
Cr(thd) <sub>3</sub>	6,7527	-40,12	Pd(acac) <sub>2</sub>	4,9043	-34,048
Cu(thd) <sub>2</sub>	5,8571	-36,389	Co(cp) <sub>2</sub>	3,4558	-20,712
Fe(thd) <sub>3</sub>	7,5376	-44,945	Cr(cp) <sub>2</sub>	3,4524	-21,054
K(thd)	-	-	Fe(cp) <sub>2</sub>	3,7267	-22,371
Mn(thd) <sub>3</sub>	7,5131	-44,639	Mn(cp) <sub>2</sub>	1,1726	-8,9485
Ni(thd) <sub>2</sub>	4,9827	-32,362	Ni(cp) <sub>2</sub>	4,1837	-25,392
Rb(thd)	-	-	Os(cp) <sub>2</sub>	3,2298	-21,722
Ru(thd) <sub>3</sub>	7,5505	-45,686	Ru(cp) <sub>2</sub>	3,4491	-22,303
Ti(thd) <sub>3</sub>	-	-	Rh(acac)(cod)	2,3161	-15,093
Zn(thd) <sub>2</sub>	8,6484	-50,919	Pt(cod)(me) <sub>2</sub>	4,1232	-24,912
Zr(thd) <sub>4</sub>	8,2208	-50,925	Ru(thd) <sub>2</sub> (cod)	7,3603	-45,629

Es fällt auf, dass die Verläufe von *k* und *c* genau entgegengesetzt gerichtet sind. Je höher der Wert von *k* ist, desto niedriger ist der Wert von *c* und umgekehrt. Eine Auftragung der beiden Parameter gegen einander ist in **Abb. 7.17** gezeigt. Es ergibt sich eine lineare Korrelation, wobei der Parameter *c* aus dem Parameter *k* nach der folgenden Geradengleichung berechnet werden kann:

$$c = -5,7392 k - 2,4106 \quad (7.14)$$

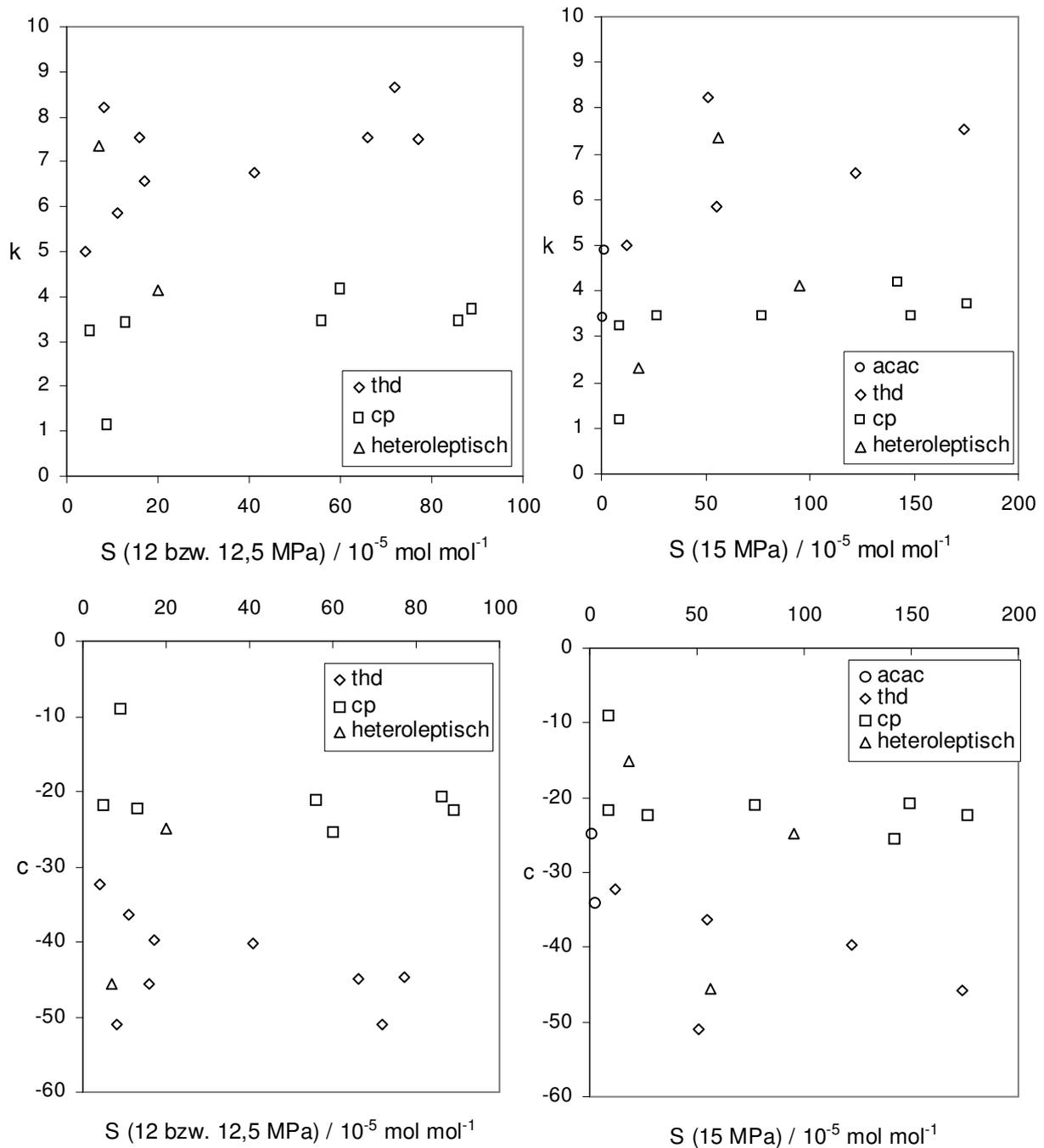
Für eine einfache Abschätzung der Löslichkeit genügt es somit, eine Korrelation für die Berechnung des Parameters *k* aus den Moleküleigenschaften zu finden. Dabei müssen folgende Einflussgrößen berücksichtigt werden:

- Art der Liganden
- Anzahl der Liganden
- Periode des Zentralatoms
- Gruppe des Zentralatoms

Es soll nun für alle diese Einflussgrößen eine Korrelation des Parameters *k* mit einer entsprechenden Moleküleigenschaft gefunden werden. Der Einfluss der Gruppe des Zentralatoms bei gleicher Art und Anzahl der Liganden und gleicher Periode des Zentralatoms kann einerseits aus den Cyclopentadienylen der 4. Periode, andererseits auch aus den zwei- und dreiwertigen Tetramethylheptandionaten der 4. Periode ermittelt werden. Für die Cyclopentadienyle ergibt sich aus dem vorigen Abschnitt eine Abhängigkeit der Löslichkeit von der Bindungslänge zwischen Ligand und Zentralatom bzw. von der Valenzelektronenkonfiguration. Beide Moleküleigenschaften sind allerdings nur schwer zugänglich und daher für ein einfaches Abschätzungsmodell ungeeignet. Für die

Tetramethylheptandionate ergibt sich eine Abhängigkeit der Löslichkeit von der Schmelztemperatur. Diese Abhängigkeit zeigt sich auch für den Parameter  $k$ , wie in **Abb. 7.18** gezeigt ist. Die Abhängigkeit ist für die zweiwertigen Verbindungen anders als für die dreiwertigen, jedoch lässt sich für eine näherungsweise Beschreibung die Korrelation für die dreiwertigen Verbindungen allgemein anwenden:

$$k \sim (T_{\text{melt}}/^{\circ}\text{C})^{-0,31} \quad (7.15)$$



**Abb. 7.16:** Parameter  $k$  und  $c$  des Chrastil-Modells in Abhängigkeit von der Löslichkeit der Verbindungen in CO<sub>2</sub> bei 60 °C; links: 12-12,5 MPa; rechts: 15 MPa.

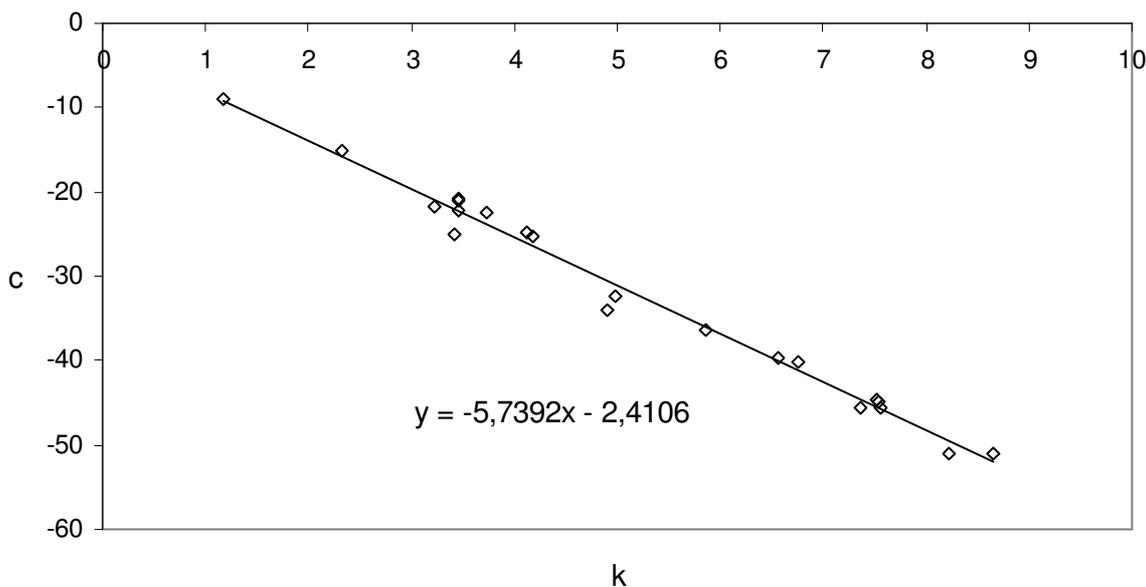


Abb. 7.17: Korrelation der Parameter  $k$  und  $c$  des Chrastil-Modells.

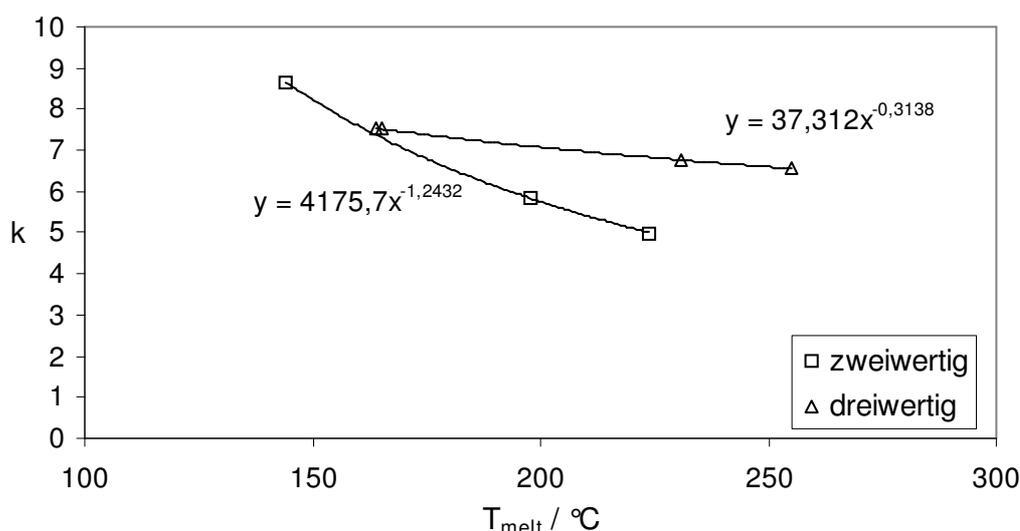


Abb. 7.18: Korrelation des Parameters  $k$  des Chrastil-Modells mit der Schmelztemperatur  $T_{\text{melt}}$  der zweiwertigen und dreiwertigen thd-Verbindungen der 4. Periode im Periodensystem.

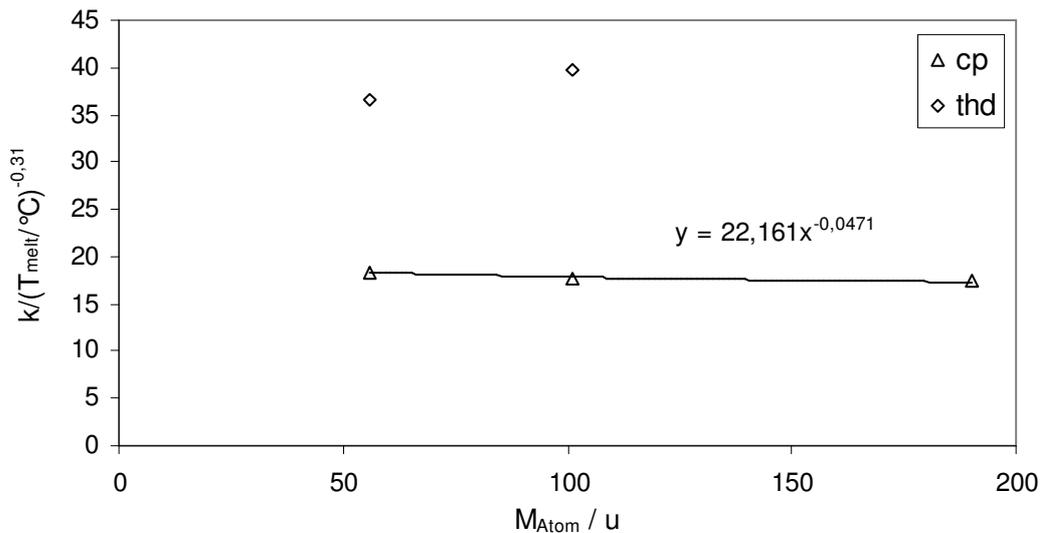
Der Einfluss der Periode des Zentralatoms bei gleicher Art und Anzahl der Liganden sowie gleicher Gruppe des Zentralatoms kann aus den Cyclopentadienylen der 8. Gruppe sowie an den beiden Verbindungen  $\text{Fe}(\text{thd})_3$  und  $\text{Ru}(\text{thd})_3$  ermittelt werden. Dieser Einfluss lässt sich am einfachsten durch die Atommasse des Zentralatoms beschreiben. Da die Schmelztemperatur durch die unterschiedlichen Atommassen jedoch ebenfalls beeinflusst wird, ist in **Abb. 7.19** nicht der Parameter  $k$  gegen die Atommasse aufgetragen, sondern der Quotient aus  $k$  und dem oben gefundenen Faktor  $(T_{\text{melt}}/^\circ\text{C})^{-0,31}$ . Es ergibt sich wiederum ein unterschiedliches Verhalten für die Cyclopentadienyle und die Tetramethylheptandionate.

Aufgrund der höheren Zahl an Daten wird die Korrelation für die Cyclopentadienyle zur Modellierung verwendet:

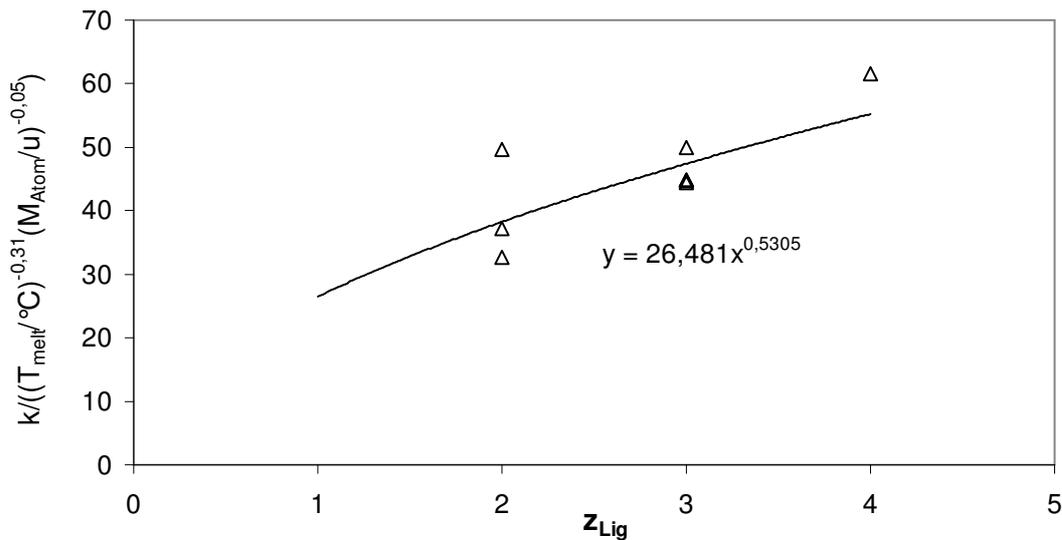
$$k \sim (T_{\text{melt}}/^{\circ}\text{C})^{-0,31} (M_{\text{Atom}}/u)^{-0,05} \quad (7.16)$$

Zur Ermittlung der Korrelation der Zahl der Liganden mit dem Parameter  $k$  dienen die Tetramethylheptandionate. In **Abb. 7.20** ist der Quotient aus dem Parameter  $k$  und den beiden Faktoren  $(T_{\text{melt}}/^{\circ}\text{C})^{-0,31}$  und  $(M_{\text{Atom}}/u)^{-0,05}$  gegen die Ligandenzahl aufgetragen. Es ergibt sich folgende Korrelation:

$$k \sim (T_{\text{melt}}/^{\circ}\text{C})^{-0,31} (M_{\text{Atom}}/u)^{-0,05} (z_{\text{Lig}})^{0,53} \quad (7.17)$$



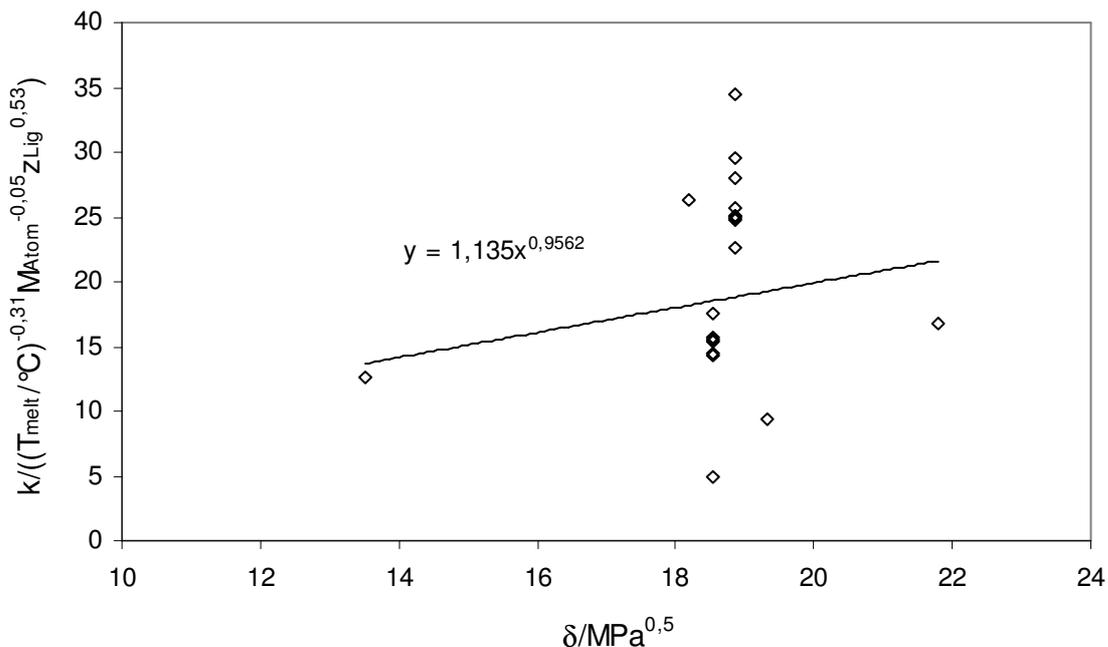
**Abb. 7.19:** Korrelation des Parameters  $k$  des Chrastil-Modells mit der Masse des Zentralatoms  $M_{\text{Atom}}$  der thd- und cp-Verbindungen der 8. Gruppe im Periodensystem.



**Abb. 7.20:** Korrelation des Parameters  $k$  des Chrastil-Modells mit der Zahl der Liganden  $z_{\text{Lig}}$  der thd-Verbindungen.

Zuletzt ist in **Abb. 7.21** zur Ermittlung des Einflusses der Ligandenart der Quotient aus dem Parameter  $k$  und den Faktoren  $(T_{\text{melt}}/\text{°C})^{-0,31}$ ,  $(M_{\text{Atom}}/\text{u})^{-0,05}$  und  $(z_{\text{Lig}})^{0,53}$  gegen den Hildebrandparameter aufgetragen. Für die heteroleptischen Verbindungen wird der Hildebrandparameter dabei folgendermaßen berechnet:

$$\delta = \frac{\sum \delta_i}{z_{\text{Lig}}} \quad (7.18)$$



**Abb. 7.21: Korrelation des Parameters  $k$  des Chrastil-Modells mit dem für die Liganden berechneten Löslichkeitsparameter nach Hildebrand  $\delta$**

Insgesamt ergibt sich somit folgende Korrelation:

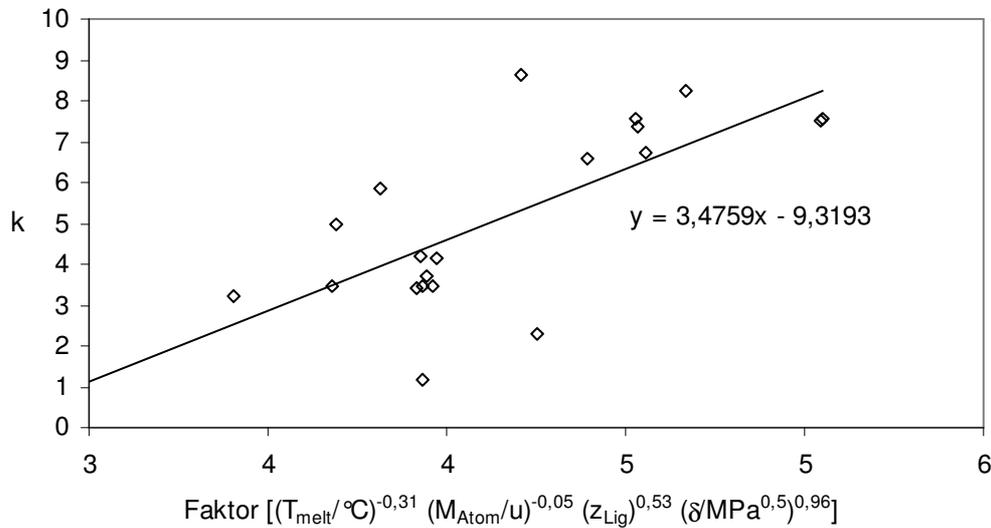
$$k \sim (T_{\text{melt}}/\text{°C})^{-0,31} (M_{\text{Atom}}/\text{u})^{-0,05} (z_{\text{Lig}})^{0,53} (\delta/\text{MPa}^{0,5})^{0,96} \quad (7.19)$$

Eine Auftragung des Parameters  $k$  gegen das Produkt dieser Faktoren ergibt nach **Abb. 7.22** folgende Abhängigkeit:

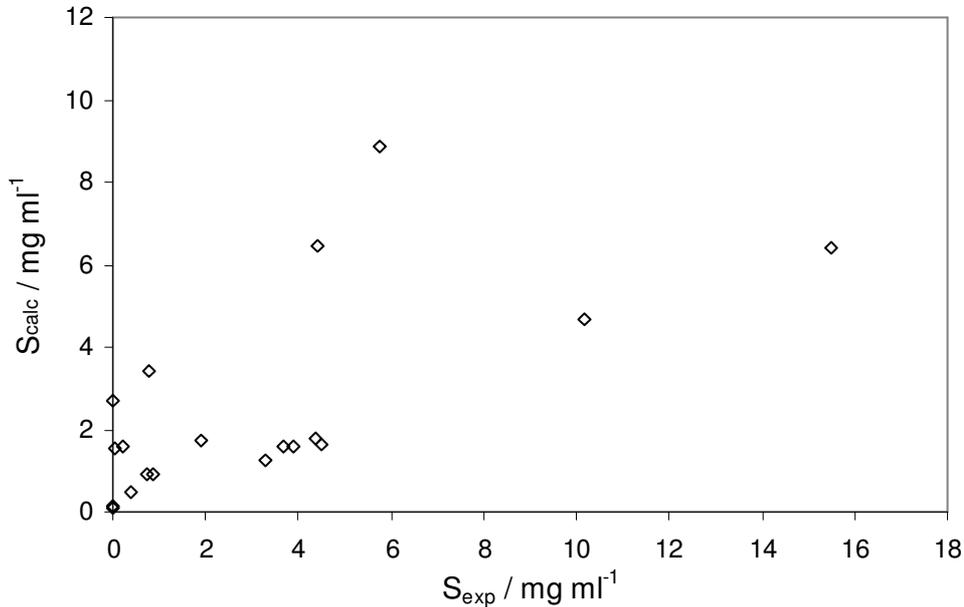
$$k = 3,4759 [(T_{\text{melt}}/\text{°C})^{-0,31} (M_{\text{Atom}}/\text{u})^{-0,05} (z_{\text{Lig}})^{0,53} (\delta/\text{MPa}^{0,5})^{0,96}] - 9,3193 \quad (7.20)$$

Daraus kann nun mit den Gleichungen 7.13 und 7.14 zunächst der Parameter  $c$  und dann die Löslichkeit in Abhängigkeit der Fluidichte berechnet werden. **Abb. 7.23** zeigt einen Vergleich der experimentell ermittelten Löslichkeiten mit den nach der Korrelation berechneten. Die Abweichungen zwischen Modell und Experiment sind sehr groß, so dass die Korrelation selbst für eine lediglich grobe Abschätzung praktisch unbrauchbar ist. Eine entsprechende direkte Korrelation der Löslichkeit  $S$  anstelle des Parameters  $k$  führt ebenso zu keinem befriedigenden Ergebnis. Die in dieser Arbeit ermittelten Löslichkeitsdaten lassen somit lediglich qualitative Schlüsse über Abhängigkeiten der Löslichkeit von Molekül-

eigenschaften zu. Eine Berechnung dieser Abhängigkeiten mit einem einfachen Modell ist nicht möglich.



**Abb. 7.22:** Korrelation des Parameters  $k$  des Chrastil-Modells mit dem für die Liganden berechneten Faktor  $[(T_{\text{melt}}/^\circ\text{C})^{-0,31} (M_{\text{Atom}}/\text{u})^{-0,05} (z_{\text{Lig}})^{0,53} (\delta/\text{MPa}^{0,5})^{0,96}]$ .

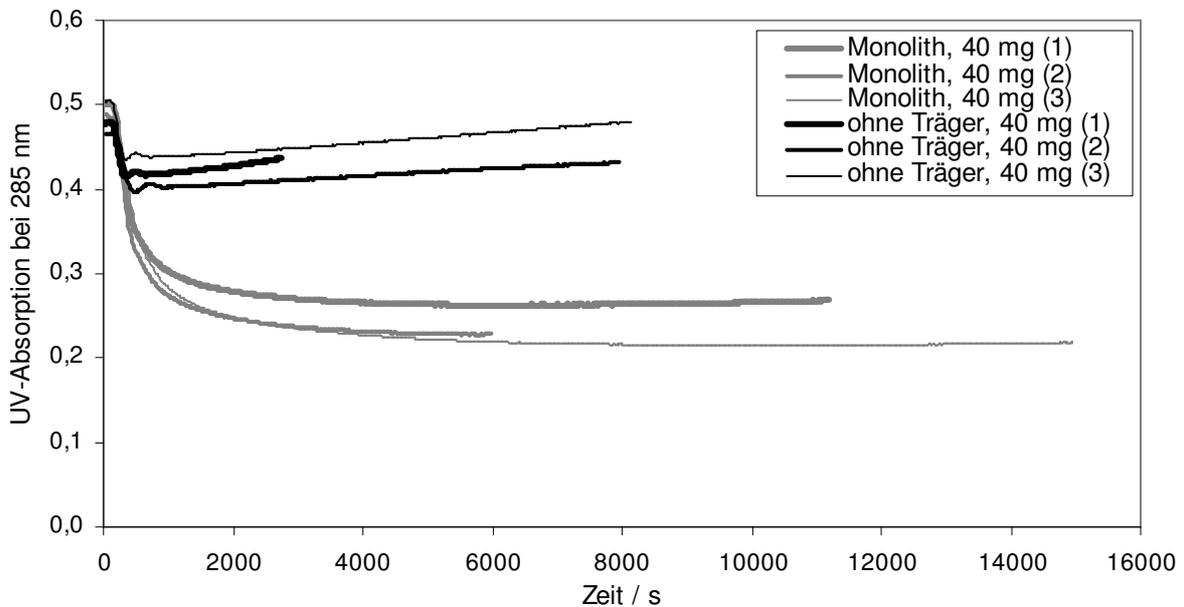


**Abb. 7.23:** Vergleich der experimentell ermittelten Löslichkeit  $S_{\text{exp}}$  und der nach der Korrelation mit dem Chrastil-Modell berechneten Löslichkeit  $S_{\text{calc}}$  für die untersuchten Verbindungen in CO<sub>2</sub> bei 60 °C und 15 MPa.

## 8 Beladung von Trägermaterialien mit Pt(cod)(me)<sub>2</sub> in CO<sub>2</sub>

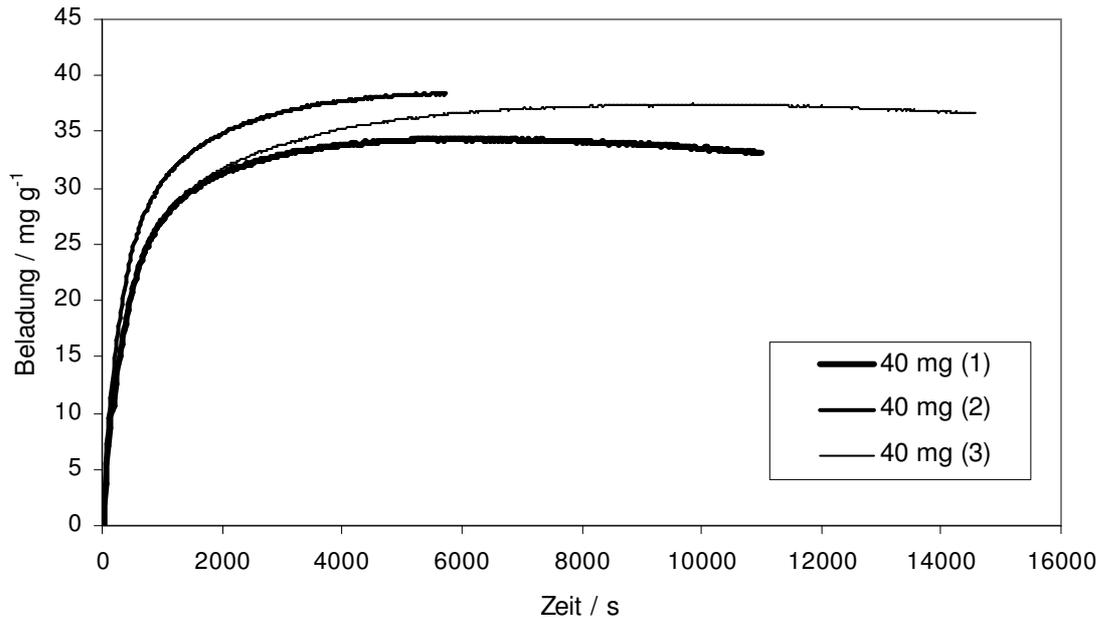
### 8.1 Zuverlässigkeit der Messmethode

Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Messergebnisse wurde ein Versuch mit dem Monolithen als Trägermaterial bei 60 °C mit konstanter Einwaage an Pt(cod)(me)<sub>2</sub> sowie der entsprechende Versuch ohne Trägermaterial mehrfach durchgeführt. **Abb. 8.1** zeigt zunächst die erhaltenen Verläufe der Konzentrationsabnahme, wie sie aus der Auswertung der UV-Spektren erhalten werden. Die Kurven stimmen mit einer Abweichung der UV-Absorption von etwa  $\pm 0,03$  überein.



**Abb. 8.1:** Zeitlicher Verlauf der Abnahme der Pt(cod)(me)<sub>2</sub>-Konzentration, dargestellt als UV-Absorption bei 285 nm, in CO<sub>2</sub> bei 60 °C und 15 MPa für Beladungsversuche mit monolithischem Trägermaterial sowie Referenzversuche ohne Trägermaterial bei einer Einwaage an Pt(cod)(me)<sub>2</sub> von 40 mg.

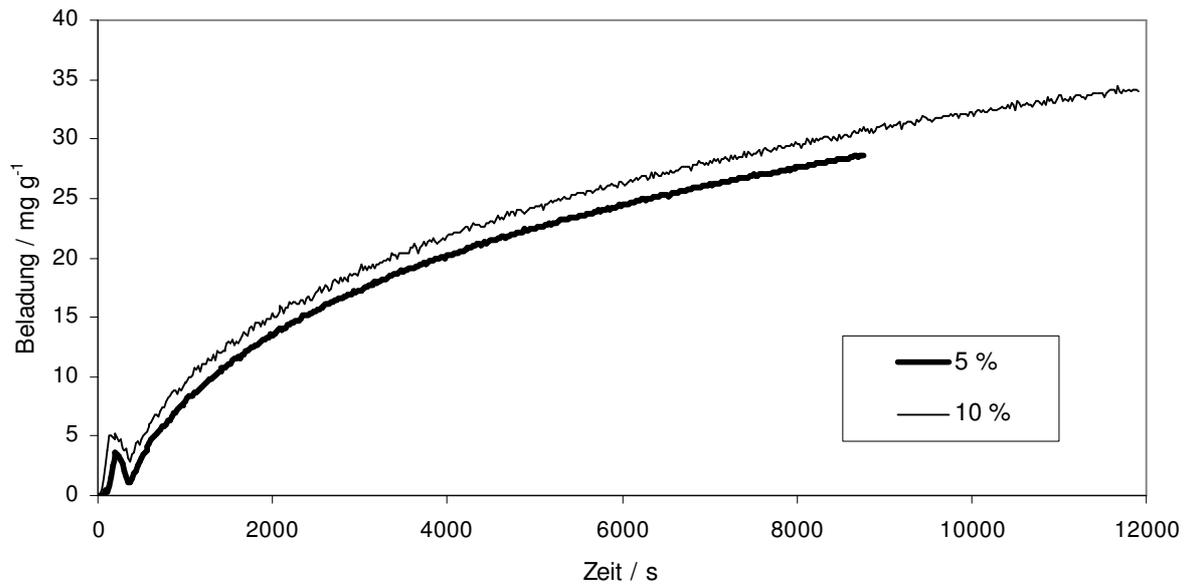
In **Abb. 8.2** sind die zugehörigen Beladungsverläufe nach der in Kapitel 6.6 beschriebenen Auswertung dargestellt. Aufgrund der durchgeführten Berechnungsschritte ist die Ungenauigkeit hier größer als für die reine Konzentrationsabnahme. Dennoch können die Messungen als reproduzierbar angesehen werden. Die Abweichung liegt bei etwa  $\pm 3 \text{ mg g}^{-1}$ .



**Abb. 8.2: Zeitlicher Verlauf der Beladung von monolithischem Trägermaterial mit 40 mg Pt(cod)(me)<sub>2</sub> in CO<sub>2</sub> bei 60 °C und 15 MPa.**

Um zu untersuchen, wie sich die Versuchsdurchführung auf die erhaltenen Ergebnisse auswirkt, wurden zunächst der Einfluss der eingestellten Drehzahl der Zahnradpumpe und der Einfluss der Menge an vorgelegtem Trägermaterial untersucht.

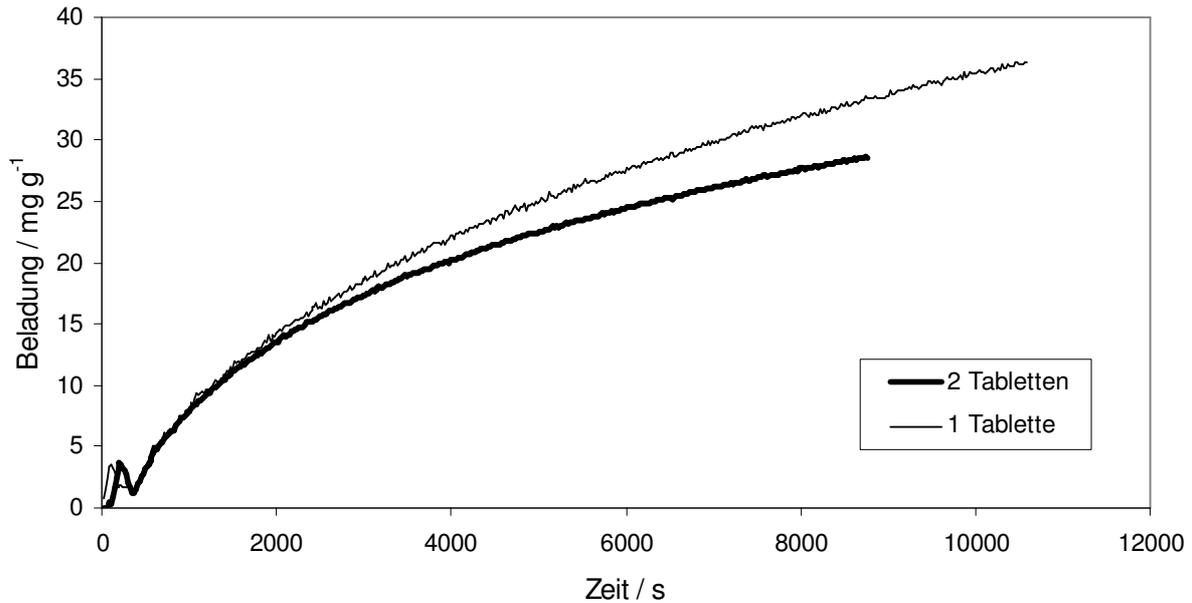
Zur Untersuchung des Einflusses der Drehzahl der Zahnradpumpe wurde die Pumpe für jeweils einen Versuch ohne Trägermaterial sowie mit Kieselgelttabletten auf die doppelte Geschwindigkeit eingestellt (10% des Maximalwerts, entspricht etwa 500 min<sup>-1</sup> (Ismatec 2000)). Der so erhaltene Beladungsverlauf ist in **Abb. 8.3** dargestellt. Beide Kurven stimmen im Rahmen der Messgenauigkeit gut überein, so dass ein Fehler in den Ergebnissen durch die gewählte Einstellung der Zahnradpumpe ausgeschlossen werden kann. Ein Rückschluss auf einen fehlenden Einfluss der tatsächlichen Strömungsgeschwindigkeit im System kann daraus jedoch nicht gezogen werden. Da die Zahnradpumpe nicht gegen Druckunterschiede von mehr als 0,14 MPa fördern kann (Ismatec 2000), hat vermutlich die Verdopplung der eingestellten Drehzahl überhaupt keinen Einfluss auf die Strömungsgeschwindigkeit, sondern führt lediglich lokal zu einer erhöhten Turbulenz. Eine Erhöhung der realen Strömungsgeschwindigkeit sollte sich in einer Verringerung der beobachteten Totzeit für die Konzentrationsabnahme bemerkbar machen, was sich aus dem Versuch nicht bestätigen lässt. Vielmehr sind für beide Einstellungen der Pumpe die erhaltenen Totzeiten nahezu identisch, was die Vermutung der unveränderten Strömungsgeschwindigkeit bestätigt.



**Abb. 8.3:** Zeitlicher Verlauf der Beladung von Kieselgelttabletten mit 40 mg  $\text{Pt}(\text{cod})(\text{me})_2$  in  $\text{CO}_2$  bei 60 °C und 15 MPa für Einstellungen der Zahnradpumpe von 5 % und 10 % der maximalen Drehzahl (5000  $\text{min}^{-1}$ ).

Der Einfluss der Menge an vorgelegtem Trägermaterial wurde durch einen Versuch mit nur zwei Tablettenhälften des Kieselgels untersucht. Den aus diesem Versuch erhaltenen Beladungsverlauf im Vergleich mit dem entsprechenden Versuch mit der doppelten Menge an Trägermaterial zeigt **Abb. 8.4**. Für Zeiten bis etwa 3000 s ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung der beiden Kurvenverläufe, während bei höheren Zeiten die mit nur einer Tablette erhaltene Beladungskurve höhere Beladungen ergibt. Aufgrund der exakten Übereinstimmung der beiden Kurven für geringere Zeiten lässt sich jedoch auch hier davon ausgehen, dass kein Einfluss auf den Beladungsverlauf vorliegt. Die Unterschiede in den Kurven bei höheren Zeiten liegen im Rahmen der Messungenauigkeit und lassen sich durch die zunehmende Ungenauigkeit der spektroskopischen Messwerte mit zunehmender Zeit erklären.

Aus einem zeitlichen Beladungsverlauf wie in **Abb. 8.2-8.4** lassen sich Informationen sowohl zur Kinetik als auch zur Thermodynamik der Beladung ableiten. Die Steigung der zeitlichen Beladungskurve gibt die Geschwindigkeit der Beladung an, während der Absolutwert der Beladung, der nach langen Zeiten erreicht wird, eine Aussage über das Beladungsgleichgewicht liefert. Wie aus **Abb. 8.2-8.4** ersichtlich, nimmt die Geschwindigkeit der Beladung mit zunehmender Zeit ab, und es wird ein Grenzwert der Beladung erreicht, der nicht weiter überschritten werden kann. Aufgrund der zunehmenden Ungenauigkeit der spektroskopischen Messwerte mit der Zeit war eine Durchführung von Langzeitmessungen zur Ermittlung der Gleichgewichtsbeladungen im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich. Der Schwerpunkt lag auf der Untersuchung der Kinetik. Aus den erhaltenen Kurvenverläufen sind jedoch qualitative Rückschlüsse auf das Beladungsgleichgewicht möglich.



**Abb. 8.4:** Zeitlicher Verlauf der Beladung von Kieselgelttabletten mit  $40 \text{ mg Pt}(\text{cod})(\text{me})_2$  in  $\text{CO}_2$  bei  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $15 \text{ MPa}$  für die Vorlage von einer sowie zwei Tabletten.

Bevor die Einflüsse von verschiedenen Parametern wie Konzentration oder Temperatur auf die Beladungsverläufe diskutiert werden, soll hier zunächst zur Überprüfung der Zuverlässigkeit der Messwerte ein Überblick über die erhaltenen Versuchsergebnisse gegeben werden. **Tab. 8.1** enthält die relevanten Daten für die durchgeführten Versuche.

Die Totzeit liegt für alle Versuche zwischen 40 und 390 s und in der Regel innerhalb der Zeitspanne, die ohne Trägermaterial für das Erreichen einer konstanten Konzentration nach Umschalten auf die Beladungszelle erforderlich ist (400 s bei  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $15 \text{ MPa}$ ). Eine Abhängigkeit der Totzeit von der Konzentration, von der Temperatur oder vom Trägermaterial ist nicht erkennbar. Die Streuung der Werte für die Totzeit scheint sich daher durch die Ungenauigkeit der Messmethode zu ergeben.

Die am Ende des Versuchs auf dem Trägermaterial befindliche Substanzmenge wurde einerseits aus dem Verlauf der UV-spektroskopisch ermittelten Konzentrationsabnahme und andererseits durch Wiegen des beladenen Trägermaterials bestimmt. Aus Tab. 8.1 erkennt man eine in den meisten Fällen nur mäßige Übereinstimmung jeweils zwischen den beiden Werten. Die mittlere Abweichung beträgt etwa 5 mg, wobei jedoch auch Abweichungen bis zu 15 mg auftreten. Für die Kieselgelttabletten ist dabei der aus der Rückwaage des Trägers ermittelte Wert größer als der durch die Konzentrationsabnahme berechnete, während sich für das monolithische Trägermaterial ein umgekehrtes Verhalten ergibt. Eine eindeutige Erklärung hierfür liegt nicht vor. Generell ist die Ungenauigkeit der spektroskopisch ermittelten Werte nach einer Versuchsdauer von insgesamt bis zu etwa 4 Stunden ein Grund für die mangelnde Übereinstimmung der jeweiligen Beladungswerte. Des Weiteren führt ein Ausfallen der im  $\text{CO}_2$  gelösten Substanz auf dem Trägermaterial während des Entspannens zu einer scheinbaren Erhöhung der durch Wiegen ermittelten Substanzbeladung, was sich bei höheren Konzentrationen stärker auswirkt. Eine mögliche Zersetzung der auf dem

Trägermaterial adsorbierten Substanz führt zu einer niedrigeren Masse an Substanz auf dem Träger im Vergleich zu dem aus der Konzentrationsabnahme berechneten Wert, während die Zersetzung der Substanz aus der Lösung die umgekehrte Wirkung hervorruft. Weitere Faktoren sind eine mögliche Adsorption von CO<sub>2</sub> auf dem Träger, was sich je nach Porenstruktur für die beiden Trägermaterialien unterschiedlich auswirken kann, sowie eventuell vor dem Versuch bereits auf dem Trägermaterial adsorbierte Feuchtigkeit, die im Laufe des Versuchs von der Trägeroberfläche desorbieren kann.

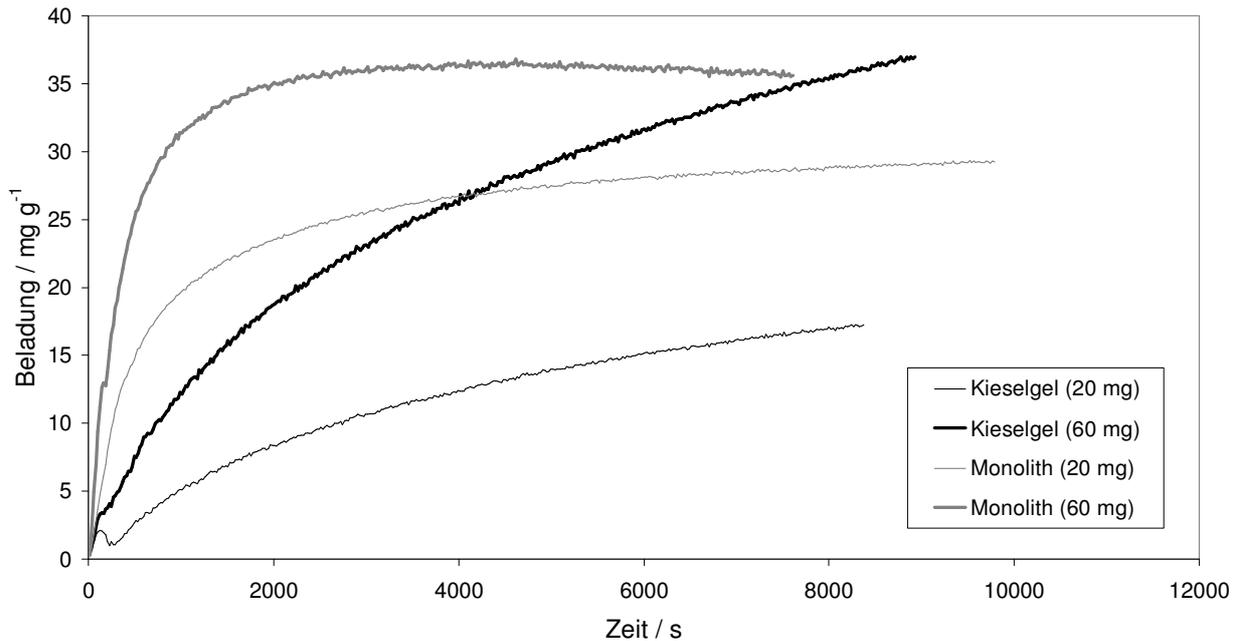
**Tab. 8.1: Ausgewählte Daten zu den durchgeführten Versuchen zur Ermittlung der Beladungskinetik von Pt(cod)(me)<sub>2</sub> in CO<sub>2</sub>: Einwaage an Pt(cod)(me)<sub>2</sub>  $m_0$ , Trägermasse  $m_{\text{Träger}}$ , Anfangskonzentration an Pt(cod)(me)<sub>2</sub> nach Umschalten auf die Beladungszelle  $c_0$ , Totzeit  $t_T$  und Beladung nach dem Versuch, ermittelt einerseits aus Rückwaage des Trägermaterials und andererseits aus spektroskopischer Konzentrationsbestimmung.**

	Versuch	$m_0$ / mg	$m_{\text{Träger}}$ / g	$c_0$ / g l <sup>-1</sup>	$t_T$ / s	Beladung / mg	
						aus Rückwaage	aus Konzentration
Kieselgel	60 °C						
	K60C20	20,8	0,771	1,0	184	20	13
	K60C30	30,3	0,804	1,5	246	25	20
	K60C40	39,9	0,762	2,0	41	30	26
	K60C40a	39,7	0,793	2,0	225	31	23
	K60C40b	40,0	0,380	2,0	41	29	14
	K60C50	50,1	0,759	2,5	143	37	31
K60C60	59,7	0,762	3,0	390	35	28	
Monolith	60 °C						
	M60C20	17,4	0,426	0,9	225	7	13
	M60C30	29,9	0,418	1,5	266	12	17
	M60C40	40,1	0,429	2,0	258	13	16
	M60C40a	40,0	0,423	2,0	205	12	14
	M60C40b	40,9	0,447	2,0	389	15	16
	M60C60	59,8	0,427	3,0	205	15	15
	80 °C						
	M80C20	19,8	0,421	1,0	184	10	18
M80C30	29,6	0,434	1,5	246	20	23	

## 8.2 Einfluss des Trägermaterials auf den Beladungsverlauf

Die Durchführung von Beladungsversuchen mit zwei verschiedenen Trägermaterialien erlaubt eine Untersuchung der Einflüsse des Trägermaterials auf die Beladung. In **Abb. 8.5** sind die Beladungskurven in Abhängigkeit der Zeit für die beiden Trägermaterialien bei identischen Bedingungen für eine hohe und für eine niedrige Einsatzmenge an Pt(cod)(me)<sub>2</sub> dargestellt. Für beide Substanzkonzentrationen steigt die Beladung des monolithischen Trägermaterials

sehr steil an, bis bereits nach etwa einer Stunde annähernd die Gleichgewichtsbeladung erreicht ist. Bei den Kieselgeltabletten verläuft die Beladung erheblich langsamer, und die Gleichgewichtsbeladung wird auch nach mehreren Stunden noch nicht erreicht. Die Beladungsgeschwindigkeit ist demnach für das monolithische Trägermaterial höher als für die Kieselgeltabletten. Hingegen ist für die Kieselgeltabletten die Gleichgewichtsbeladung bei der höheren Substanzkonzentration deutlich höher als für das monolithische Trägermaterial. Die Beladungskapazität ist damit für die Kieselgeltabletten höher als für das monolithische Trägermaterial.



**Abb. 8.5:** Zeitlicher Verlauf der Beladung von monolithischem Trägermaterial sowie von Kieselgeltabletten mit  $\text{Pt}(\text{cod})(\text{me})_2$  in  $\text{CO}_2$  für Einwaagen an  $\text{Pt}(\text{cod})(\text{me})_2$  von 20 und 60 mg bei 60 °C und 15 MPa.

Aus den unterschiedlichen Beladungsgeschwindigkeiten für die beiden Trägermaterialien kann nicht zwangsläufig auf einen Einfluss der unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung, Oberflächen oder Porenstrukturen geschlossen werden. Vielmehr unterscheiden sich die beiden verwendeten Trägermaterialien bereits erheblich in ihrer geometrischen Form. Das monolithische Material stellt einen quaderförmigen Block mit parallelen Kanälen dar, die durch die Lage des Blocks in der Beladungszelle in Strömungsrichtung liegen. Das Substrat wird daher aufgrund seiner Kanäle vom Fluid durchströmt. Die Kieselgeltabletten liegen als lose Schüttung aus vier Tablettenhälften in der Beladungszelle. Die Tabletten werden daher lediglich umströmt, so dass die Diffusion eine wesentlich größere Rolle spielt. Die geometrische Form des Trägermaterials und die damit einhergehenden Strömungsverhältnisse sind folglich wichtige Faktoren, die einen Einfluss auf die beobachtete Beladungsgeschwindigkeit haben können.

Die Beladungskapazität der Trägermaterialien ist von der Größe, der Porenstruktur sowie der chemischen Zusammensetzung der Substratoberfläche abhängig. Die Beladungskapazität ist

unabhängig von den Strömungsverhältnissen, so dass hier ein Vergleich für die beiden Trägermaterialien möglich ist. In **Tab. 8.2** sind einige Eigenschaften der beiden Materialien aufgelistet.

**Tab. 8.2: Eigenschaften der für die Beladungsversuche verwendeten Trägermaterialien. Die BET-Oberfläche wurde jeweils durch Messung der Stickstoffadsorption ermittelt.**

	Monolith	Kieselgel
Zusammensetzung	Träger: 2 MgO·2 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·SiO <sub>2</sub> Washcoat: anorganische Oxide	SiO <sub>2</sub>
Form	1 quaderförmiger Block mit parallelen Kanälen	2 poröse Tabletten in halbiertes Form
Masse in mg	400-450	760-800
Mittlere Masse in mg	425	775
Volumen in cm <sup>3</sup>	0,48	0,76
Oberfläche in m <sup>2</sup>	0,00256	0,000833
Mittlere Oberfläche in m <sup>2</sup> /g	0,00602	0,00107
BET-Oberfläche in m <sup>2</sup> /g	59,5	217

Die chemische Zusammensetzung der Washcoat-Beschichtung des monolithischen Materials ist nicht genau bekannt. In der Regel werden für derartige Washcoats jedoch anorganische Oxide verwendet, wobei die Hauptkomponente meist Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist (Ullmann 2002). Es handelt sich somit um ein Material, das einer ähnlichen Substanzklasse wie Kieselgel (SiO<sub>2</sub>) angehört im Gegensatz zu anderen porösen Materialien wie beispielsweise Aktivkohle oder porösen Gläsern. Dennoch kann ein Einfluss der chemischen Zusammensetzung auf die unterschiedliche Beladungskapazität der beiden Materialien nicht ausgeschlossen werden.

Ein wichtiger Einflussfaktor auf die Beladungskapazität von Trägermaterialien ist die Oberfläche. Je nach Zugänglichkeit der Poren für die adsorbierende Substanz spielt dabei die innere Oberfläche, die auch die Poren berücksichtigt, oder die äußere geometrische Oberfläche eine Rolle. Die geometrische Oberfläche ist hier für das monolithische Material aufgrund der enthaltenen Kanäle größer als für die Kieselgeltabletten. Hingegen ist die innere Oberfläche oder BET-Oberfläche, die aus einer Stickstoff-Adsorptionsisotherme erhalten wurde, für die Kieselgeltabletten etwa um den Faktor 3,5 höher als für das monolithische Material. Die beobachtete höhere Beladungskapazität der Kieselgeltabletten lässt sich wahrscheinlich auf die höhere innere Oberfläche zurückführen. Dies ist ein Indiz dafür, dass die im Fluid gelöste Metallverbindung tatsächlich in die Porenstruktur des Trägermaterials eindringt. Die höhere äußere Oberfläche des monolithischen Trägermaterials im Vergleich zu den Kieselgeltabletten könnte neben den bereits diskutierten Strömungsverhältnissen zu der beobachteten höheren Beladungsgeschwindigkeit des monolithischen Materials beitragen. Es ist anzunehmen, dass zu Beginn des Beladungsvorgangs die äußere, direkt zugängliche

Oberfläche des Materials gegenüber der inneren Oberfläche eine größere Rolle spielt. Dies kann jedoch nur durch einen Vergleich der Beladung verschiedener Trägermaterialien bei identischer Geometrie verifiziert werden.

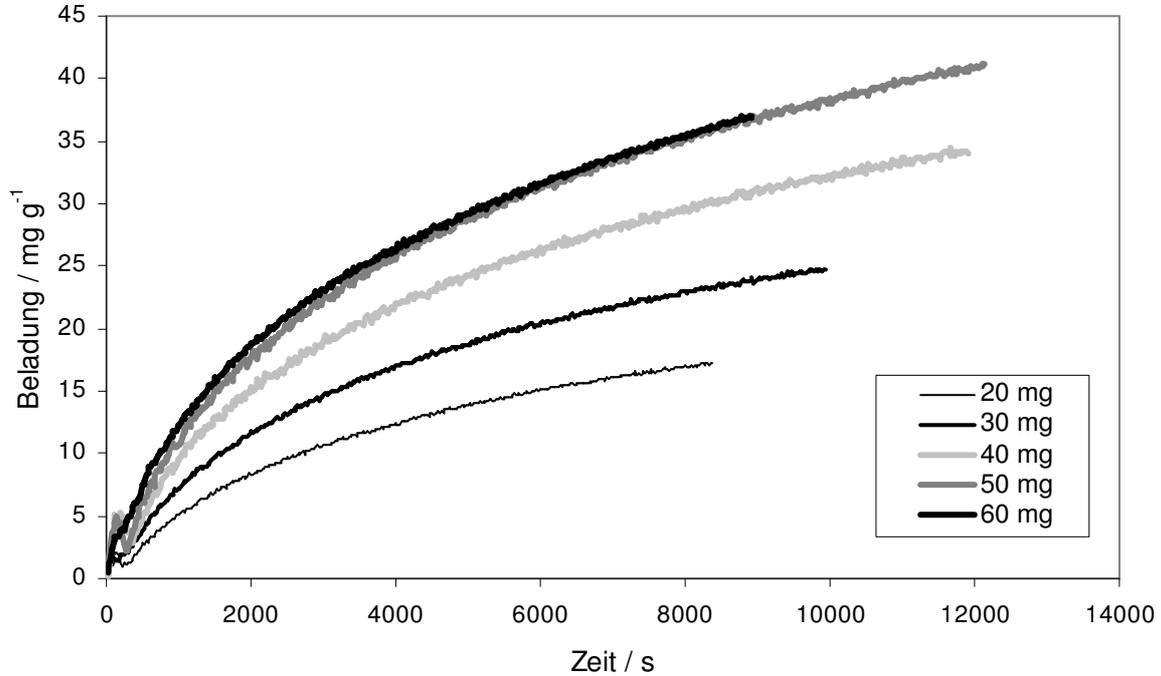
### 8.3 Einfluss der Konzentration auf den Beladungsverlauf

Sowohl für das monolithische Trägermaterial als auch für die Kieselgeltabletten wurden Beladungsversuche bei verschiedenen Konzentrationen an Pt(cod)(me)<sub>2</sub> in CO<sub>2</sub> durchgeführt. **Abb. 8.6** zeigt den zeitlichen Verlauf der Beladung der Kieselgeltabletten mit verschiedenen Konzentrationen an Pt(cod)(me)<sub>2</sub> in CO<sub>2</sub> bei 60 °C und 15 MPa. Das entsprechende Diagramm für das monolithische Trägermaterial ist in **Abb. 8.7** dargestellt. Beide verwendeten Trägermaterialien zeigen einen ähnlichen Einfluss der Konzentration auf die Beladung. Hierbei wird einerseits die erreichbare Maximalbeladung und andererseits die Beladungsgeschwindigkeit beeinflusst. Mit zunehmender Konzentration an Pt(cod)(me)<sub>2</sub> in CO<sub>2</sub> ergibt sich für beide verwendeten Trägermaterialien eine höhere Beladungsgeschwindigkeit sowie eine insgesamt höhere Beladung des Trägermaterials. Sowohl für die Beladungsgeschwindigkeit als auch für die erreichbare Maximalbeladung scheint jedoch ein Grenzwert zu existieren, der auch bei weiterer Erhöhung der Komplexkonzentration nicht überschritten wird. So ergibt sich beim monolithischen Träger nach Erhöhung der Komplexmenge von 40 auf 60 mg keine nennenswerte Erhöhung der Beladung. Die Unterschiede in den entsprechenden Beladungsverläufen bei Zeiten über etwa 2500 s liegen in der zunehmenden Ungenauigkeit der UV/Vis-Spektren begründet und können nicht auf eine unterschiedliche Endbeladung zurückgeführt werden. Bei den Kieselgeltabletten führt eine Erhöhung der Substanzmenge von 50 auf 60 mg zu keiner weiteren Erhöhung der Beladung. Die durch Rückwaage der beladenen Trägermaterialien ermittelten Beladungsendwerte bestätigen dieses Verhalten. Die Endbeladung nimmt zunächst mit zunehmender Substanzkonzentration zu und erreicht bei weiterer Konzentrationserhöhung einen Grenzwert. Dieses Verhalten liegt in der Form der Beladungsisotherme begründet, die in Kapitel 8.5 näher diskutiert wird. Der Grenzwert der Beladung ist dabei für die Kieselgeltabletten offensichtlich höher als für den monolithischen Träger, was sich auf die höhere spezifische Oberfläche der Kieselgeltabletten zurückführen lässt.

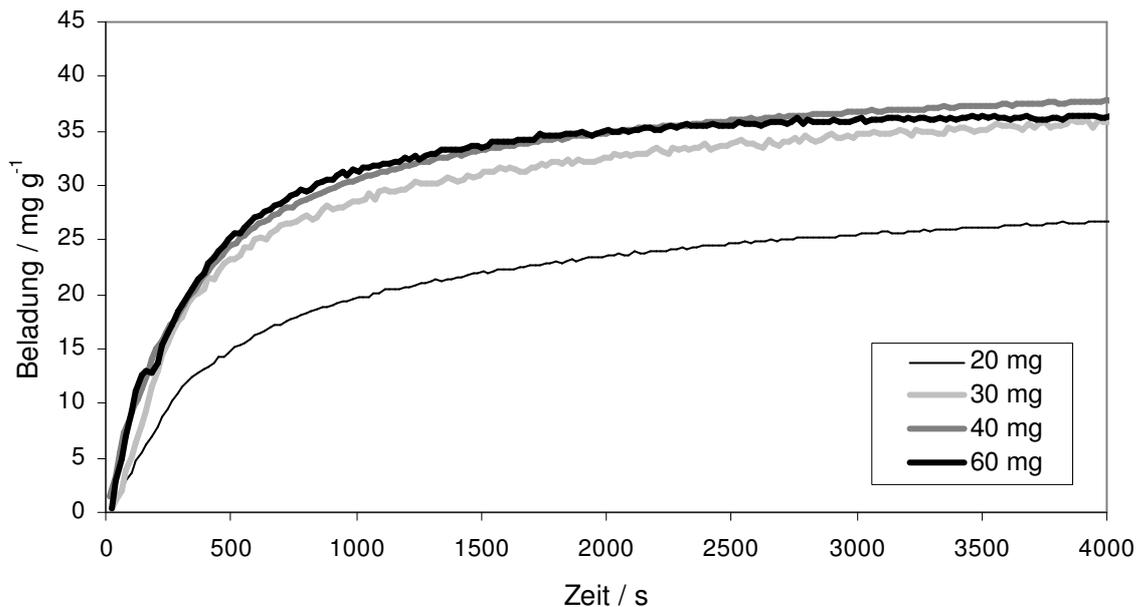
Die aktuelle Substanzkonzentration im Fluid ist zeitabhängig und nimmt im gleichen Maß ab wie die Beladung zunimmt. Aus der Massenerhaltung kann die Substanzkonzentration  $c$  zur Zeit  $t$  mit folgender Gleichung aus der Substanzeinwaage  $m_0$ , der Beladung  $B$  zur Zeit  $t$ , der Masse des Trägermaterials  $m_{\text{Träger}}$  sowie dem Apparatvolumen  $V_{\text{App}}$  ermittelt werden:

$$c(t) = \frac{m_0 - B(t) m_{\text{Träger}}}{V_{\text{App}}} \quad (8.1)$$

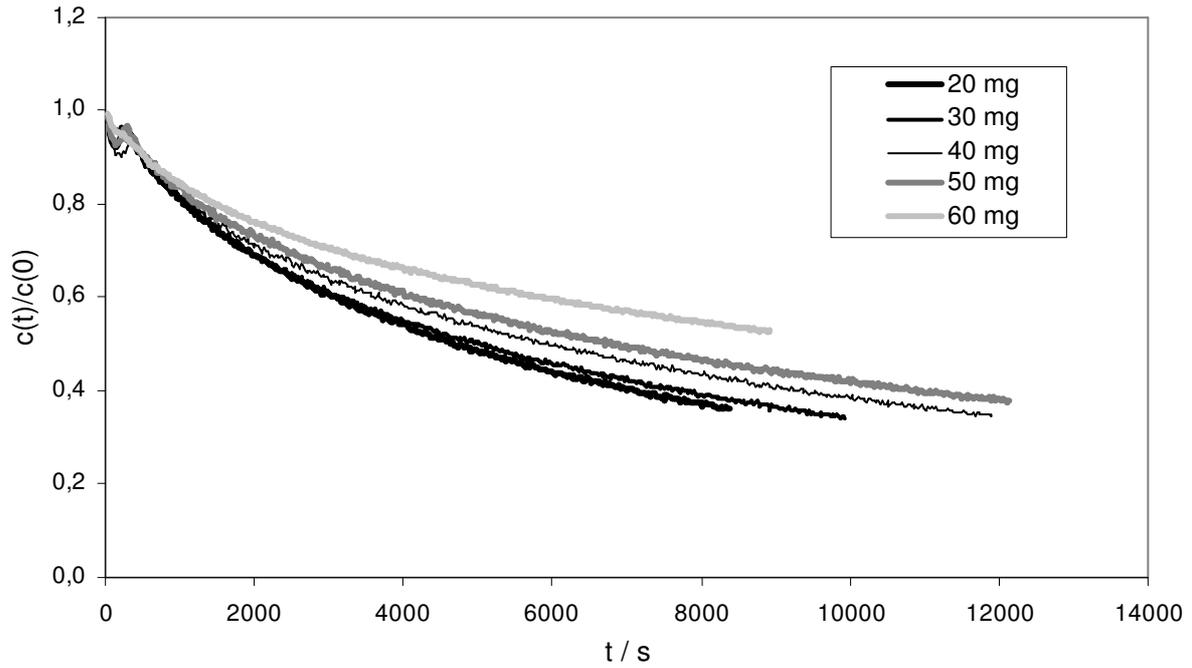
In **Abb. 8.8** und **Abb. 8.9** sind die auf die Anfangskonzentration bezogenen relativen Konzentrationen an  $\text{Pt}(\text{cod})(\text{me})_2$  im Fluid in Abhängigkeit der Zeit für die beiden Trägermaterialien dargestellt.



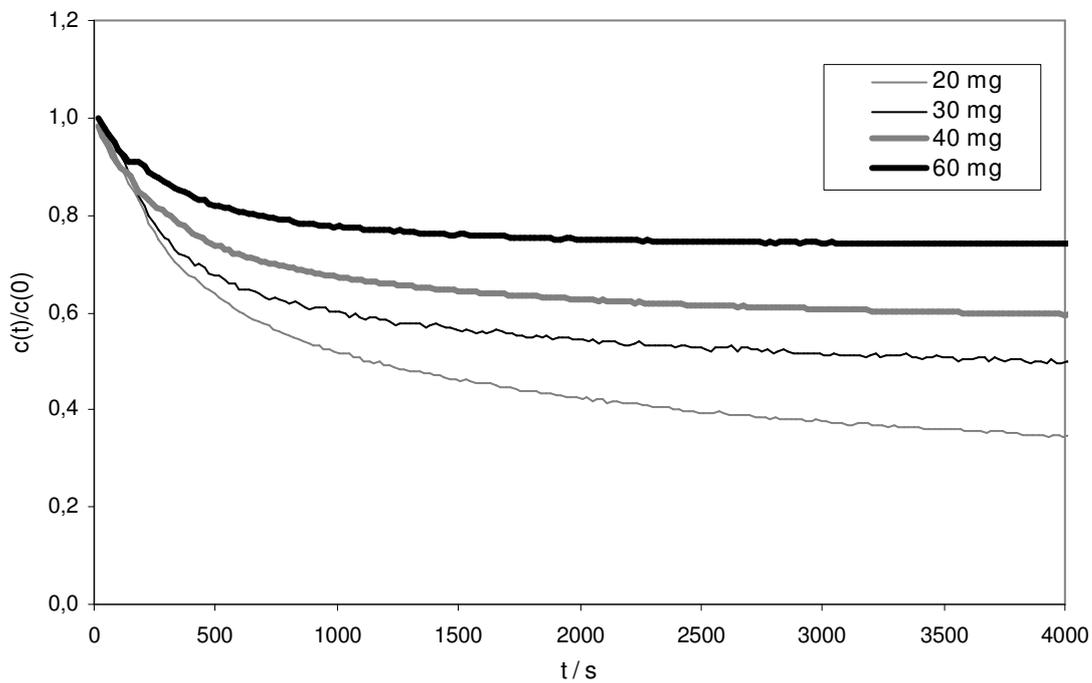
**Abb. 8.6:** Zeitlicher Verlauf der Beladung von Kieselgeltablets mit  $\text{Pt}(\text{cod})(\text{me})_2$  in  $\text{CO}_2$  für verschiedene Mengen  $\text{Pt}(\text{cod})(\text{me})_2$  bei  $60\text{ }^\circ\text{C}$  und  $15\text{ MPa}$ .



**Abb. 8.7:** Zeitlicher Verlauf der Beladung von monolithischem Trägermaterial mit  $\text{Pt}(\text{cod})(\text{me})_2$  in  $\text{CO}_2$  für verschiedene Mengen  $\text{Pt}(\text{cod})(\text{me})_2$  bei  $60\text{ }^\circ\text{C}$  und  $15\text{ MPa}$ .



**Abb. 8.8:** Zeitlicher Verlauf der relativen Konzentration an  $\text{Pt}(\text{cod})(\text{me})_2$  in  $\text{CO}_2$  für Kieselgel mit verschiedenen Anfangskonzentrationen bei 60 °C und 15 MPa.



**Abb. 8.9:** Zeitlicher Verlauf der relativen Konzentration an  $\text{Pt}(\text{cod})(\text{me})_2$  in  $\text{CO}_2$  für monolithisches Trägermaterial mit verschiedenen Anfangskonzentrationen bei 60 °C und 15 MPa.

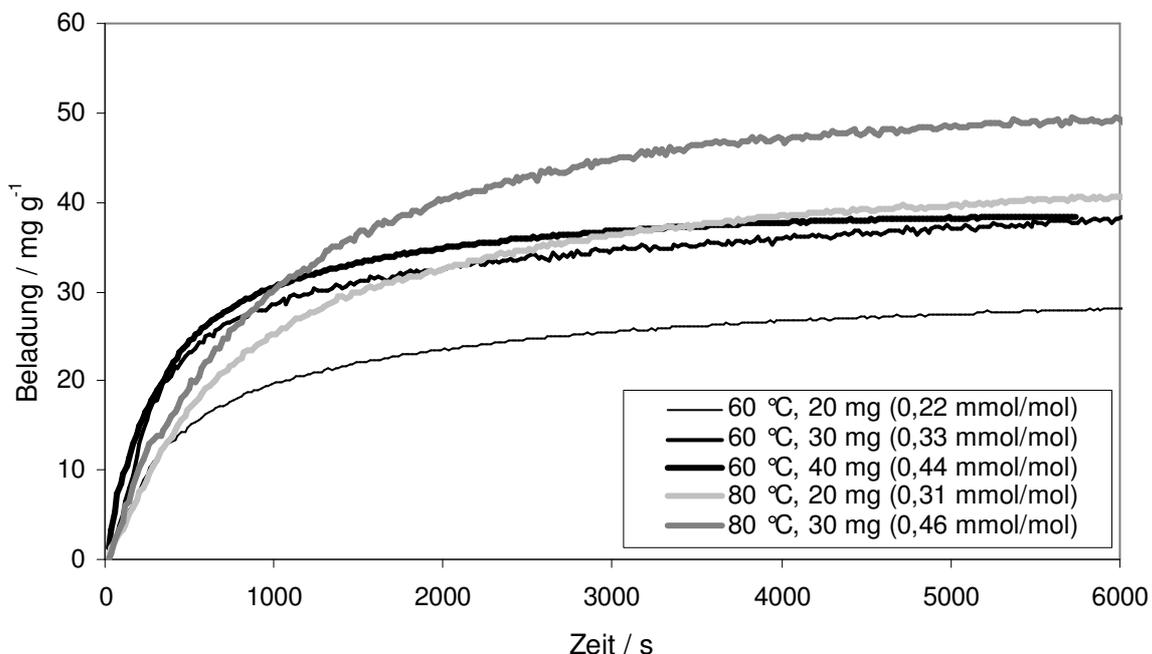
Die relative Konzentrationsabnahme erfolgt trotz der langsameren absoluten Beladung bei niedrigeren Anfangskonzentrationen schneller. Für das monolithische Trägermaterial ergeben sich dabei deutliche Unterschiede in den relativen Konzentrationen für die verschiedenen Substanzmengen, da die absoluten Beladungsverläufe für die eingesetzten Substanzmengen von 30 bis 60 mg annähernd identisch sind. Es wird außerdem deutlich, dass für den monolithischen Träger auch bei der geringsten verwendeten Substanzmenge von 20 mg noch ein gewisser Anteil an Substanz von etwa 35 % in der überkritischen Lösung verbleibt. Die mit der Zeit erreichten Endwerte der Beladung sind also nicht die Folge einer Adsorption der gesamten Substanzmenge, sondern stellen offensichtlich Gleichgewichtsbeladungen für die jeweilige Substanzkonzentration dar.

### 8.4 Einfluss der Temperatur auf den Beladungsverlauf

Der Einfluss der Temperatur auf die Beladung des monolithischen Trägermaterials mit Pt(cod)(me)<sub>2</sub> in CO<sub>2</sub> bei 15 MPa ist in **Abb. 8.10** dargestellt. Eine Erhöhung der Temperatur bei konstanter Menge an gelöstem Komplex in der Apparatur führt offensichtlich zu einer Erhöhung der Beladung, wie aus dem Vergleich der Beladungsverläufe für die Einwaagen von 20 mg und 30 mg Metallkomplex jeweils bei 60 und 80 °C ersichtlich ist. Hierbei ist die Dichte des überkritischen Fluids bei der höheren Temperatur erheblich geringer als bei der niedrigeren Temperatur. Für reines CO<sub>2</sub> bei 15 MPa ergibt sich nach der Zustandsgleichung von Span/Wagner (Span 1996) eine Fluidichte von 427 kg m<sup>-3</sup> bei 80 °C im Vergleich zu 604 kg m<sup>-3</sup> bei 60 °C. Dadurch ergibt sich für die höhere Temperatur jeweils eine um etwa 40 % höhere Konzentration an Pt(cod)(me)<sub>2</sub> bezogen auf die Menge an CO<sub>2</sub>. Die Substanzkonzentrationen bezogen auf CO<sub>2</sub> sind in **Abb. 8.10** mit angegeben. Dabei handelt es sich um die theoretische Anfangskonzentration bei einer homogenen Lösung nach Einkoppeln der Beladungszelle in den Apparaturkreislauf. Ein vergleichbares Stoffmengenverhältnis von ca. 0,3 mmol Substanz je mol CO<sub>2</sub> liegt für 30 mg Substanz bei 60 °C und 20 mg Substanz bei 80 °C vor. Aus dem Vergleich der beiden Beladungsverläufe ist ersichtlich, dass die Gleichgewichtsbeladung gut übereinstimmt. Die höhere Beladung bei höherer Temperatur und identischer Gesamtmenge an gelöster Substanz lässt sich somit durch das höhere Mengenverhältnis von Substanz zu CO<sub>2</sub> begründen. Offensichtlich hat die relative Konzentration an gelöster Substanz im Verhältnis zum Lösungsmittel einen erheblich größeren Einfluss auf die Beladung als die absolute Konzentration an gelöster Substanz im Apparaturvolumen. Die Geschwindigkeit der Beladung scheint jedoch bei der höheren Temperatur etwas langsamer zu sein.

Für die beiden Versuche mit 40 mg Pt(cod)(me)<sub>2</sub> bei 60 °C und mit 30 mg bei 80 °C ergibt sich ebenfalls ein vergleichbares Stoffmengenverhältnis von ca. 0,45 mmol Substanz je mol CO<sub>2</sub>. Bei 60 °C ist hierbei allerdings bereits der Grenzwert der Beladung erreicht (siehe Kapitel 8.3). Der Beladungsverlauf für 0,44 mmol mol<sup>-1</sup> bei 60 °C ist daher mit demjenigen

bei 0,33 mmol mol<sup>-1</sup> praktisch identisch. Dagegen ergibt sich bei 80 °C mit der höheren Konzentration eine weitere Erhöhung der Beladung. Der Maximalwert der Beladung, der auch bei Konzentrationserhöhung nicht mehr überschritten werden kann, ist somit bei höheren Temperaturen zu höheren Werten verschoben. Die Beladungsisotherme, die die Abhängigkeit der Gleichgewichtsbeladung von der Komplexkonzentration angibt, liegt daher mit zunehmender Temperatur bei höheren Beladungen. Dieses Verhalten ist aufgrund der Endothermie der Desorption außergewöhnlich. Möglicherweise wird die Beladung nicht durch das Adsorptionsgleichgewicht, sondern durch Stofftransportprozesse dominiert, die bei der höheren Temperatur aufgrund der höheren Diffusionskoeffizienten zu einer besseren Beladung führen. Eine andere Erklärung könnte die Zersetzung eines Teils des Pt(cod)(me)<sub>2</sub> sein. Die bei 80 °C eingesetzten monolithischen Träger weisen im Gegensatz zu den bei 60 °C verwendeten Trägern nach dem Versuch eine schwache Graufärbung auf, was auf eine geringfügige Zersetzung der Verbindung zum Metall hindeutet. Die Zersetzung des Metallkomplexes kann sich auf verschiedene Weise auf das Versuchsergebnis auswirken. Einerseits kann die Zersetzung von gelöster Substanz die im Versuch gemessene Konzentrationsabnahme verfälschen und damit zu einer nur scheinbar höheren Beladung führen. Zum anderen kann die Zersetzung von adsorbierter Substanz das tatsächliche Adsorptionsgleichgewicht des Trägermaterials verändern. Grund hierfür ist der Unterschied in den Eigenschaften der zersetzten und der unzersetzten Moleküle, wodurch vor allem die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen sowie der jeweilige Platzbedarf beeinflusst werden. Im Fall der Zersetzung zum Metall ist die Adsorption außerdem irreversibel, was sich ebenfalls auf die Gleichgewichtsbeladung auswirkt.



**Abb. 8.10:** Zeitlicher Verlauf der Beladung von monolithischem Trägermaterial mit Pt(cod)(me)<sub>2</sub> in CO<sub>2</sub> bei den Temperaturen 60 und 80 °C bei 15 MPa; angegeben sind die absoluten Mengen an Pt(cod)(me)<sub>2</sub> sowie in Klammern die entsprechenden Stoffmengenverhältnisse von Pt(cod)(me)<sub>2</sub> zu CO<sub>2</sub>.

## 8.5 Beladungsgleichgewicht

Auch wenn das vorrangige Ziel der Beladungsuntersuchungen in dieser Arbeit die Ermittlung der Kinetik war, soll hier zunächst auf das Beladungsgleichgewicht näher eingegangen werden. Aufgrund der verwendeten Messmethode war es nicht möglich, verlässliche Werte für die Gleichgewichtsbeladungen zu erhalten. Die erhaltenen UV/Vis-Spektren liefern nach etwa einer Stunde aufgrund der in Kapitel 6.3 beschriebenen Schwierigkeiten keine genauen Messdaten mehr. Dennoch soll hier versucht werden, das Beladungsgleichgewicht zumindest grob abzuschätzen. Dabei sollen aus den erhaltenen Gleichgewichtsbeladungen und den zugehörigen Substanzkonzentrationen für die beiden Trägermaterialien die Beladungsisothermen bei 60 °C ermittelt werden. Für die Messungen bei 80 °C mit dem monolithischen Trägermaterial liegen nur zwei verwertbare Beladungsverläufe vor, so dass die Erstellung einer Isotherme eigentlich nicht sinnvoll ist. Dennoch sollen der Vollständigkeit halber auch diese Messungen entsprechend ausgewertet werden.

Um die Beladungsisothermen erstellen zu können, ist die Kenntnis der Beladungswerte im Gleichgewicht notwendig, d.h. der Grenzwert der Beladungsverläufe für unendlich lange Wartezeit. Im Fall des monolithischen Trägermaterials wird bereits sehr schnell ein einigermaßen konstantes Niveau der Beladung erreicht. Für genaue Ergebnisse wäre es dennoch vorteilhaft, die Beladungswerte im Gleichgewicht erst nach einer möglichst langen Wartezeit aufzunehmen. Dies ist allerdings aufgrund der zunehmenden Ungenauigkeit des UV/Vis-Spektrums nicht möglich. Für die Auswertung der Beladungsisotherme wird daher als Abschätzung der Wert der Beladung nach 4000 s als Näherungswert für die Gleichgewichtsbeladung verwendet.

Für die Kieselgeltabletten ist selbst nach 8000 s noch kein Beladungsgleichgewicht erreicht. Längere Messungen wären allerdings nicht sinnvoll, da bereits die erhaltenen Werte für Messzeiten über einer Stunde nicht verlässlich sind. Um das Beladungsgleichgewicht tatsächlich zu messen, müsste eine andere Messmethode eingesetzt werden, beispielsweise die auch für Messungen unter hohen Drücken etablierte Methode der Messung von Durchbruchkurven (Gläser 2003) oder eine volumetrische Methode (Iwai 2003). Dies war jedoch nicht Ziel dieser Arbeit. Für das Beladungsgleichgewicht soll hier daher lediglich eine grobe Abschätzung erfolgen. Aus dem zeitlichen Verlauf der Beladungskurven nach Abb. 8.6 lässt sich erkennen, dass die Zunahme der Beladung im Zeitraum zwischen 4000 und 8000 s nur etwa halb so groß ist wie die Zunahme zwischen 0 und 4000 s. Unter der Annahme, dass die Steigung der Kurven auch für höhere Zeiten annähernd in der gleichen Weise abnimmt, stellt der doppelte Wert der Beladung bei 4000 s demnach einen Grenzwert der Kurven für unendliche Zeiten dar. Dieser Grenzwert wurde jeweils als Abschätzung für das Beladungsgleichgewicht angenommen. Für die Erstellung der Beladungsisotherme für das Kieselgel wurden somit die doppelten Werte der Beladung bei 4000 s als fiktive Gleichgewichtsbeladungen verwendet.

Bei der Ermittlung der jeweils zugehörigen Konzentration an gelöster Substanz im Fluid ist zu berücksichtigen, dass die Substanzkonzentration mit zunehmender Beladung abnimmt.

Daher wurden für die Auswertung mit Hilfe der angenommenen Beladungswerte im Gleichgewicht  $B_{GGW}$  nach Gleichung 8.1 die Substanzkonzentrationen  $c_{GGW}$  ermittelt, die sich dabei mit dem Trägermaterial im Gleichgewicht befinden sollten:

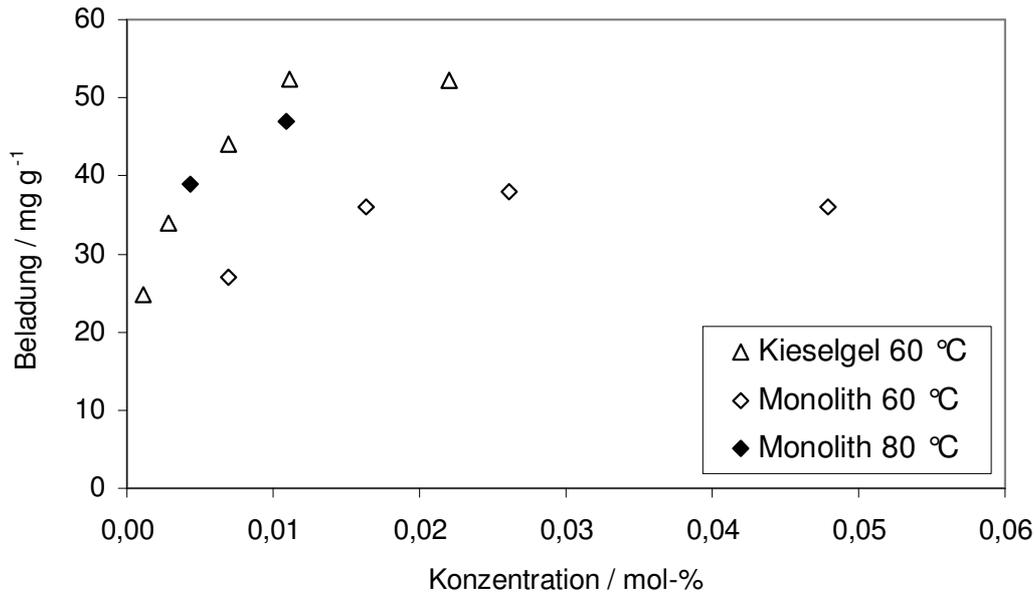
$$c_{GGW} = \frac{m_0 - B_{GGW} m_{Träger}}{V_{App}} \quad (8.2)$$

Für das Apparaturvolumen wird dabei das Volumen mit der Beladungszelle im Kreislauf eingesetzt. Mit der Annahme, dass die Dichte des Fluids der Dichte von reinem CO<sub>2</sub> bei identischen Bedingungen entspricht, können aus den Massenkonzentrationen  $c$  die Stoffmengenanteile  $x$  berechnet werden. Die verwendeten Werte sind in **Tab. 8.3** aufgelistet.

**Tab. 8.3: Verwendete Werte für die Berechnung der Pt(cod)(me)<sub>2</sub>-Konzentration und der Beladung im Gleichgewicht zur Ermittlung der Beladungsisothermen.**

Träger	Temperatur	Versuch	$m_0$ / mg	$m_{Träger}$ / g	$B_{GGW}$ / (mg g <sup>-1</sup> )	$c_{GGW}$ / (mg ml <sup>-1</sup> )	$x_{GGW}$ / mol-%
Monolith	60 °C	M60C20	17,4	0,426	27	0,32	0,007
		M60C30	29,9	0,418	36	0,75	0,016
		M60C40	40,1	0,429	38	1,20	0,026
		M60C60	59,8	0,427	36	2,19	0,048
	80 °C	M80C20	19,8	0,421	39	0,20	0,004
		M80C30	29,6	0,434	47	0,50	0,011
Kieselgel	60 °C	K60C20	20,8	0,771	25	0,05	0,001
		K60C30	30,3	0,804	34	0,13	0,003
		K60C40	39,9	0,762	44	0,32	0,007
		K60C50	50,1	0,759	52	0,51	0,011
		K60C60	59,7	0,762	52	1,01	0,022

Die so ermittelten Isothermen sind in **Abb. 8.11** dargestellt. Es ist ersichtlich, dass die 60 °C-Isotherme für Kieselgel im Vergleich zu der für das monolithische Trägermaterial zu höheren Beladungen verschoben ist. Dies ist vermutlich auf die höhere spezifische Oberfläche der Kieselgeltabletten zurückzuführen (siehe Kapitel 8.2). Für das monolithische Material liegt die 80 °C-Isotherme höher als die 60 °C-Isotherme. Dieses Verhalten ist eher ungewöhnlich, da Adsorption in der Regel durch niedrigere Temperaturen begünstigt wird. Es handelt sich bei der beobachteten Erhöhung der Beladung möglicherweise nicht um eine Erhöhung der Adsorption, sondern um eine Verbesserung der Diffusion der Metallverbindung in die Poren des Trägermaterials. Wie in Kapitel 8.4 bereits diskutiert, kann auch eine Zersetzung des Metallkomplexes bei der höheren Temperatur für dieses Verhalten verantwortlich sein.



**Abb. 8.11: Beladungsisothermen von monolithischem Trägermaterial und Kieselgel-tabletten für die Beladung mit  $\text{Pt}(\text{cod})(\text{me})_2$  in  $\text{CO}_2$  bei 60 und 80 °C und 15 MPa.**

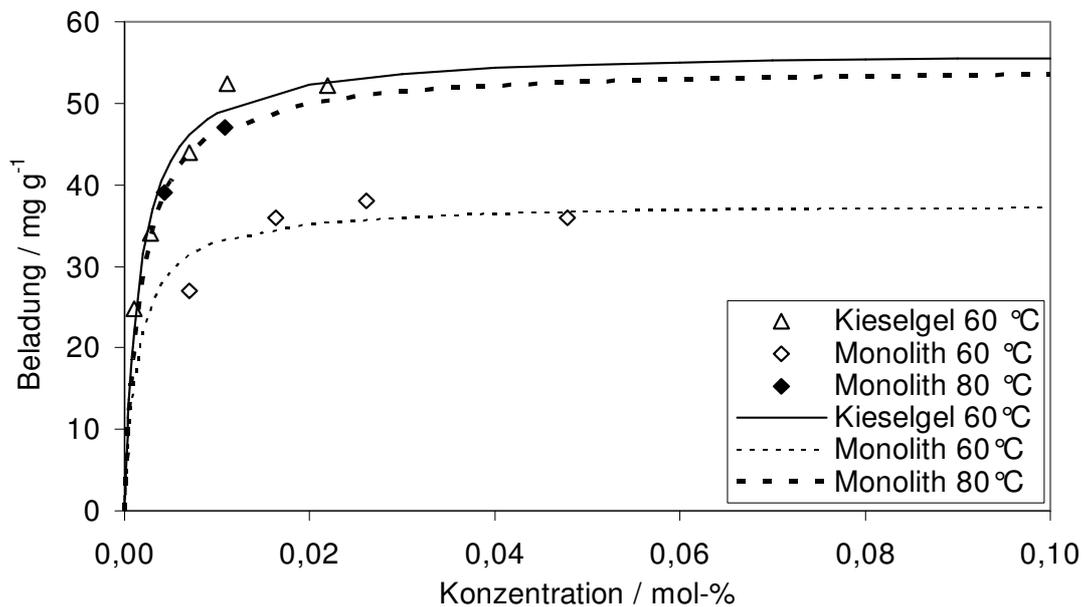
Die Anpassung der Isothermen an einfache Modelle zur Beschreibung von Adsorptionsgleichgewichten (siehe Kapitel 3.4) ergibt die in **Tab. 8.4** aufgeführten Ergebnisse. Das Modell nach Langmuir zeigt eine sehr gute Korrelation, während die Modelle nach Temkin und Freundlich nur mäßig mit den vorhandenen Daten korrelierbar sind. Der hauptsächliche Unterschied dieser drei einfachen Modelle liegt in der angenommenen Abhängigkeit der Adsorptionenthalpie von der Substanzkonzentration. Für das Langmuir-Modell wird die Adsorptionenthalpie als konstant angenommen, während im Temkin-Modell von einer linearen und im Freundlich-Modell von einer logarithmischen Abhängigkeit der Enthalpie von der Konzentration ausgegangen wird. Die Tatsache, dass das Langmuir-Modell die beste Anpassung an die erhaltenen Isothermendaten liefert, könnte somit ein Hinweis darauf sein, dass die Enthalpie der Adsorption in diesem Fall nicht von der Konzentration an  $\text{Pt}(\text{cod})(\text{me})_2$  im Fluid abhängt. Allerdings sind die den Isothermen zugrundeliegenden Daten nur eine grobe Abschätzung und mit großen Fehlern behaftet, so dass keine sicheren Rückschlüsse aus diesem Verhalten gezogen werden können. Außerdem sind die hier betrachteten Modelle sehr einfach und lassen wichtige Einflussfaktoren wie z.B. Wechselwirkungen zwischen benachbarten adsorbierten Molekülen unberücksichtigt.

Mit Hilfe der jeweils erhaltenen Anpassungsparameter für das Langmuir-Modell können die Beladungsisothermen rechnerisch ermittelt werden. In **Abb. 8.12** sind die aus den experimentellen Daten abgeschätzten Werte und die daraus erhaltenen Langmuir-Isothermen dargestellt. Man erkennt die gute Übereinstimmung zwischen Modell und experimentellen Werten. Eine gute Korrelation der gemessenen Gleichgewichtsdaten mit dem Langmuir-Modell wird ebenfalls für die Adsorption sowohl von  $\text{Pt}(\text{cod})(\text{me})_2$  als auch von  $\text{Ru}(\text{thd})_2(\text{cod})$  an Kohlenstoffaerogelen in überkritischem  $\text{CO}_2$  berichtet (Saquing 2005, Zhang 2005a). Smirnova et al. beschreiben die Adsorptionisothermen verschiedener in

überkritischem CO<sub>2</sub> gelöster Substanzen auf einem Silica-Aerogel ebenfalls mit dem Langmuir-Modell (Smirnova 2003).

**Tab. 8.4: Modelle für Adsorptionsisothermen und die mit den jeweiligen Modellen erhaltenen Regressionsfaktoren R<sup>2</sup> sowie Modellparameter für die Beladung *B* von Trägermaterialien mit Pt(cod)(me)<sub>2</sub> in CO<sub>2</sub> bei 60 bzw. 80 °C und 15 MPa in Abhängigkeit des Stoffmengenanteils *x*. Für das monolithische Trägermaterial lassen sich bei 80 °C keine Regressionsfaktoren angeben, da nur zwei Datenpunkte vorliegen.**

Modell	Langmuir			Temkin			Freundlich		
Gleichung	$B = Q K x / (1 + K x)$			$B = K_1 \ln (K_2 x)$			$B = K c^{1/n}$		
Anpassung	$x/B = f(x)$ linear			$B = f(\ln x)$ linear			$\ln B = f(\ln x)$ linear		
	R <sup>2</sup>	<i>Q</i>	<i>K</i>	R <sup>2</sup>	<i>K</i> <sub>1</sub>	<i>K</i> <sub>2</sub>	R <sup>2</sup>	<i>K</i>	<i>n</i>
Kieselgel 60 °C	0,997	0,0564	638	0,955	0,00996	11600	0,949	1,01	3790
Monolith 60 °C	0,994	0,0377	699	0,668	0,00495	52500	0,677	1,00	6370
Monolith 80 °C	-	0,0544	579	-	0,00873	20100	-	1,00	4900



**Abb. 8.12: Beladungsisothermen von monolithischem Trägermaterial und Kieselgel-tabletten für die Beladung mit Pt(cod)(me)<sub>2</sub> in CO<sub>2</sub> bei 60 und 80 °C und 15 MPa und Anpassung der Daten an das Modell nach Langmuir.**

Der Anpassungsparameter *Q* des Langmuir-Modells gibt die Beladungskapazität des Trägers an und ist somit der Grenzwert der Beladung für beliebig hohe Substanzkonzentrationen. Die erhaltenen Werte sind 37,7 mg g<sup>-1</sup> (0,11 mmol g<sup>-1</sup>) für den monolithischen Träger bei 60 °C,

54,4 mg g<sup>-1</sup> (0,16 mmol g<sup>-1</sup>) für den monolithischen Träger bei 80 °C und 56,4 mg g<sup>-1</sup> (0,17 mmol g<sup>-1</sup>) für das Kieselgel in Tablettenform bei 60 °C. Saqing et al. erhalten für die Adsorption von Pt(cod)(me)<sub>2</sub> an verschiedenen Kohlenstoffaerogelen in überkritischem CO<sub>2</sub> bei 80 °C erheblich höhere Beladungskapazitäten von 1200 bis 2000 mg g<sup>-1</sup> (4 bis 6 mmol g<sup>-1</sup>) (Saqing 2005). Für die Metallverbindung Ru(thd)<sub>2</sub>(cod), deren molekulare Masse etwa doppelt so hoch ist wie die von Pt(cod)(me)<sub>2</sub>, geben Zhang et al. für die Adsorption an Kohlenstoffaerogelen in überkritischem CO<sub>2</sub> bei 80 °C Beladungskapazitäten von 175 bis 500 mg g<sup>-1</sup> (0,3 bis 0,9 mmol g<sup>-1</sup>) an (Zhang 2005a). Auch diese Werte liegen trotz der größeren Molekülgröße und damit des höheren Platzbedarfs der Rutheniumverbindung höher als die in dieser Arbeit gefundenen Werte. Ein Grund hierfür ist die hohe BET-Oberfläche der von Zhang et al. verwendeten Kohlenstoffaerogele, die mit etwa 700 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> erheblich höher ist als bei den hier verwendeten Trägermaterialien. Außerdem kann die unterschiedliche chemische Zusammensetzung der auf Kohlenstoff und der auf Kieselgel basierenden Trägermaterialien Unterschiede in den Beladungskapazitäten bewirken. Ein mit den in dieser Arbeit verwendeten Trägermaterialien vergleichbares Silica-Aerogel wurde von Smirnova et al. für die Adsorption verschiedener in überkritischem CO<sub>2</sub> gelöster Verbindungen bei 40 °C und 18 MPa eingesetzt (Smirnova 2003). Aus dem Langmuir-Modell wurden dabei folgende Beladungskapazitäten gefunden: Naphthalin 0,82 mmol g<sup>-1</sup>, Miconazol 1,69 mmol g<sup>-1</sup>, Ketoprofen 1,86 mmol g<sup>-1</sup>. Auch diese Werte sind höher als die in dieser Arbeit für Pt(cod)(me)<sub>2</sub> auf Kieselgel erhaltenen Werte. Dies liegt zum einen an der höheren Oberfläche des Aerogels, die von Smirnova et al. zwar nicht explizit gemessen, aber mit ca. 400 bis 1000 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> angegeben wird. Zum anderen sind die adsorbierenden Substanzen in ihren Eigenschaften von Pt(cod)(me)<sub>2</sub> verschieden, was sich ebenfalls auf die Adsorptionskapazität auswirkt.

Unter der Annahme, dass die Adsorption nur direkt auf der Oberfläche des Trägermaterials erfolgt, also maximal eine Schicht an adsorbierten Molekülen vorliegen kann, lässt sich die Beladungskapazität aus der molaren Masse  $M$  und dem mittleren Moleküldurchmesser  $d$  der adsorbierenden Substanz sowie der spezifischen Oberfläche  $a_{BET}$  des Trägermaterials wie folgt abschätzen:

$$Q = \frac{M a_{BET}}{N_A d^2} \quad (8.3)$$

**Tab. 8.5** zeigt die zur Berechnung benötigten Werte und die daraus erhaltenen Beladungskapazitäten für die beiden Trägermaterialien. Für den mittleren Moleküldurchmesser von Pt(cod)(me)<sub>2</sub> liegen keine Daten vor. Der in der Tabelle angegebene Wert wurde aus bekannten Bindungslängen abgeschätzt.

Ausgehend von der getroffenen Annahme, dass die Adsorption bis zur vollständigen Bedeckung der Trägeroberfläche erfolgen kann, ergibt sich aus der Abschätzung nach Gleichung 8.3 eine Beladungskapazität von etwa 92 mg g<sup>-1</sup> für das monolithische Trägermaterial. Dieser Wert ist im Vergleich zu dem experimentell gefundenen und dem aus dem Langmuir-Modell erhaltenen Wert mehr als doppelt so hoch. Dies könnte bedeuten, dass beispielsweise aufgrund von vorhandenen Mikroporen nicht die gesamte innere Oberfläche

des monolithischen Trägermaterials für die Pt(cod)(me)<sub>2</sub>-Moleküle zugänglich ist. Für die Kieselgelttabletten ergibt sich aus der Abschätzung ebenfalls eine im Vergleich zu den Versuchs- und Modellierungsergebnissen zu hohe Beladungskapazität von etwa 340 mg g<sup>-1</sup>. Die Diskrepanz der Werte ist hierbei mit einem Faktor von etwa 6 noch erheblich höher als für das monolithische Material. Möglicherweise wurden die Werte für das Beladungsgleichgewicht bei den Kieselgelttabletten als zu niedrig angenommen. Allerdings ist aus den Beladungsverläufen kaum vorstellbar, dass die Gleichgewichtswerte um den Faktor 6 höher liegen als angenommen. Auch hier ist vermutlich ein Teil der inneren Oberfläche nicht für die Moleküle der Metallverbindung zugänglich. Aufschluss hierüber könnte eine Untersuchung der Porenradienverteilung geben, die für keines der beiden Trägermaterialien bekannt ist. Zu beachten ist darüber hinaus die Unsicherheit der durch die Abschätzung erhaltenen Werte für die Beladungskapazität aufgrund der Unsicherheit in der Molekülgröße. Da diese Größe quadratisch in die Gleichung 8.3 eingeht, wirken sich Fehler besonders groß auf das Ergebnis der Abschätzung aus. Beispielsweise ergibt eine Änderung des Wertes für die Molekülgröße um 17 % von 6·10<sup>-10</sup> m auf 7·10<sup>-10</sup> m bereits um etwa 26 % niedrigere Werte für die Beladungskapazität von 68 mg g<sup>-1</sup> für Monolith und 248 mg g<sup>-1</sup> für Kieselgel.

**Tab. 8.5: Verwendete Werte für die Abschätzung der Beladungskapazität sowie die erhaltenen Ergebnisse für die untersuchten Trägermaterialien; Bezeichnungen siehe Text.**

	$a_{BET}$ in m <sup>2</sup> /g	$M_{\text{Pt(cod)(me)}_2}$ in g/mol	$d$ in m	$Q$ in mg/g
Monolith	60	333	6·10 <sup>-10</sup>	92
Kieselgel	220	333	6·10 <sup>-10</sup>	338

Die Werte des Anpassungsparameters  $K$  des Langmuir-Modells liegen für die drei in Abb. 8.12 dargestellten Isothermen zwischen 580 und 700. Nach der dem Langmuir-Modell zugrundeliegenden Theorie gibt dieser Wert das Verhältnis der Geschwindigkeitskoeffizienten für die Adsorption und die Desorption an:

$$K = \frac{k_{ads}}{k_{des}} \quad (8.4)$$

Bei den hier betrachteten Bedingungen sind also die Geschwindigkeitskoeffizienten für die Adsorption etwa zwei Größenordnungen höher als für die Desorption. Allerdings liegen die von Saquing et al. angegebenen Werte des Parameters  $K$  für die Adsorption auf Kohlenstoff-aerogelen nach Umrechnung auf die hier verwendeten Einheiten im Bereich von 5000 bis 6000 und damit etwa zehnmal so hoch (Saquing 2005). Für Ru(thd)<sub>2</sub>(cod) auf Kohlenstoff-aerogel ergeben sich sogar Werte in der Größenordnung 10<sup>4</sup> (Zhang 2005a). Mit Silica-Aerogel als Trägermaterial fanden Smirnova et al. für die Adsorption aus überkritischem CO<sub>2</sub> Werte für  $K$  von umgerechnet etwa 4·10<sup>2</sup> für Naphthalin, 2·10<sup>6</sup> für Miconazol sowie 2·10<sup>4</sup> für

Ketoprofen (Smirnova 2003). Der Wert für Naphthalin liegt damit in der gleichen Größenordnung wie der hier gefundene Wert für Pt(cod)(me)<sub>2</sub>.

### 8.6 Beladungskinetik

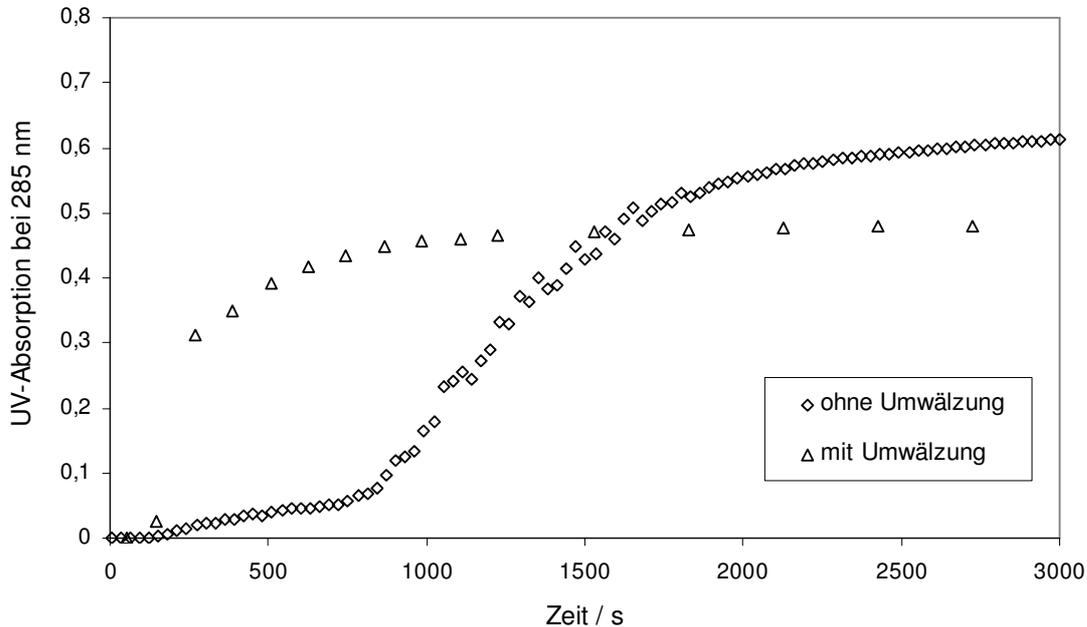
Der Vorgang der Beladung eines Trägermaterials mit einer in einem Fluid gelösten Substanz stellt eine Überlagerung von Diffusions- und Adsorptionsprozessen dar. Ein Modell zur Beschreibung der zeitlichen Beladungsverläufe muss daher neben der Adsorption auch Stofftransportvorgänge berücksichtigen. Dabei müssen sowohl der äußere Stofftransport aus der fluiden Phase zur Trägeroberfläche als auch der innere Stofftransport in den Poren des Trägermaterials betrachtet werden. Der Gesamtprozess der Beladung lässt sich somit in folgende Einzelvorgänge aufteilen:

- Stofftransport aus der fluiden Phase zur äußeren Oberfläche des Trägers
- Diffusion in den Poren des Trägermaterials
- Adsorption an die Oberfläche des Trägermaterials

Sofern die fluide Phase gut durchmischt ist, kann der Stofftransportwiderstand für die Diffusion zur äußeren Oberfläche des Trägermaterials vernachlässigt werden. In der in dieser Arbeit verwendeten Apparatur wird die Durchmischung durch die permanente Umwälzung des Fluids im Kreislauf mit der Zahnradpumpe gewährleistet. Um die Güte dieser Durchmischung zu überprüfen, wurde in einer zusätzlichen experimentellen Untersuchung der Einfluss der Umwälzung auf den Stofftransport ermittelt. Hierzu wurde der gemessene zeitliche Konzentrationsverlauf in einem Versuch mit Umwälzung und einem Versuch ohne Umwälzung verglichen. Für eine bessere Sichtbarkeit des Effekts wurde der Vergleich des Konzentrationsverlaufs nicht für die Konzentrationsabnahme, sondern für die Zunahme der Konzentration während der Auflösung des Metallkomplexes im Fluid ermittelt. **Abb. 8.13** zeigt die Kurvenverläufe für den mit UV-Spektroskopie beobachteten Konzentrationsanstieg für Versuche mit und ohne Umwälzung des Fluids. Der dargestellte Kurvenverlauf für den Versuch mit Umwälzung kann als repräsentativ angesehen werden, da sich für alle bei diesen Bedingungen durchgeführten Versuche sehr ähnliche Verläufe für den Konzentrationsanstieg ergaben.

Zunächst ist zu Abb. 8.13 festzustellen, dass sich aus dem Versuch der Auflösung des Komplexes ohne Umwälzung, also bei reiner Diffusion, eine höhere UV-Absorption und somit scheinbar höhere Endkonzentration an Pt(cod)(me)<sub>2</sub> in CO<sub>2</sub> ergab. Dies ist sehr wahrscheinlich auf Ablagerungen des Metallkomplexes auf den Fenstern der UV-Hochdruckzelle zurückzuführen, die eine Abschwächung des Lichtstrahls bewirken und daher zu einem höheren Wert für die UV-Absorption führen. In Versuchen mit Umwälzung wird eine Ablagerung des Komplexes auf den Fenstern der UV-Zelle offenbar dadurch vermieden

oder zumindest vermindert, dass die Fluidströmung für eine schnellere Wiederauflösung der abgelagerten Substanz sorgt.



**Abb. 8.13: Konzentrationsverlauf in Abhängigkeit der Zeit dargestellt als UV-Absorption bei 285 nm für die Auflösung von 40 mg  $\text{Pt}(\text{cod})(\text{me})_2$  in  $\text{CO}_2$  bei 60 °C und 15 MPa mit und ohne Umwälzung des Fluids.**

Weiterhin ist aus Abb. 8.13 ersichtlich, dass die in der UV-Zelle sichtbare Konzentrationszunahme bei reiner Diffusion erheblich langsamer erfolgt als mit Durchströmung des Apparaturkreislaufs. Die Durchmischung des Fluids durch die Strömung kann somit als effektiv angesehen werden. Die Vernachlässigung des Stofftransportwiderstands für die Diffusion zur Oberfläche des Trägermaterials scheint daher gerechtfertigt.

Hingegen ist die Diffusion in den Poren des Trägermaterials vermutlich nicht vernachlässigbar. Für die Berechnung der Porendiffusion sind allerdings verschiedene Eigenschaften des Trägermaterials wie Porosität und Tortuosität notwendig, die hier nicht bekannt sind und daher abgeschätzt werden müssten. Aufgrund der ohnehin vorhandenen Ungenauigkeit der gemessenen Beladungskurven erscheint eine explizite Berechnung der Porendiffusion im Modell daher nicht sinnvoll. Statt dessen soll hier lediglich ein einfaches Modell zur Beschreibung der Kinetik der reinen Adsorption unter Vernachlässigung von Diffusionsprozessen verwendet werden. Die so erhaltene Kinetik kann dann als eine effektive Kinetik des Gesamtprozesses der Beladung angesehen werden, die auch die Porendiffusion beinhaltet.

Für die Ermittlung der Adsorptionskinetik aus dem zeitlichen Verlauf der Beladung wird der Bedeckungsgrad  $\theta$  der Oberfläche des Trägermaterials mit der adsorbierenden Substanz nach Gleichung 3.1 verwendet:

$$\theta = \frac{B}{Q} \quad (8.5)$$

Die Kinetik der Adsorption einer gelösten Substanz auf ein Trägermaterial kann dann als zeitliche Änderung des Bedeckungsgrades in Abhängigkeit der Konzentration  $c$  der adsorbierenden Substanz in der Lösung ausgedrückt werden. Für den einfachsten Fall der irreversiblen Adsorption lässt sich folgende kinetische Gleichung angeben:

$$\frac{d\theta}{dt} = k_{ads} c (1 - \theta) \quad (8.6)$$

Die Konzentration ist nach der hier verwendeten Messmethode zeitabhängig und lässt sich aus der notwendigen Erhaltung der Gesamtmasse an Substanz folgendermaßen berechnen:

$$c(t) = c_0 \left( 1 - \theta(t) \cdot \frac{Q m_{Träger}}{m_0} \right) \quad (8.7)$$

Dabei gilt für die Anfangskonzentration  $c_0$  der adsorbierenden Substanz in der Lösung:

$$c_0 = \frac{m_0}{V_{App}} \quad (8.8)$$

Die Beladungskapazität  $Q$  des Trägermaterials ist dabei die unter den jeweiligen Bedingungen maximal erreichbare Beladung für beliebig lange Zeiten  $t \rightarrow \infty$ .

Mit der Definition

$$\alpha = Q \cdot \frac{m_{Träger}}{m_0} \quad (8.9)$$

lässt sich die Kinetikgleichung für irreversible Adsorption folgendermaßen schreiben:

$$\frac{d\theta}{dt} = k_{ads} c_0 (1 - \alpha \theta)(1 - \theta) \quad (8.10)$$

Mit der Annahme, dass der Geschwindigkeitskoeffizient unabhängig vom momentanen Bedeckungsgrad ist, erhält man nach Auflösung der Gleichung und Integration zwischen den Grenzen 0 und  $t$  bzw. 0 und  $\theta$  die folgende Gleichung für den kinetischen Verlauf des Bedeckungsgrades bei irreversibler Adsorption:

$$\theta(t) = \frac{1 - \exp\{(1 - \alpha)k_{ads} c_0 t\}}{\alpha - \exp\{(1 - \alpha)k_{ads} c_0 t\}} \quad (8.11)$$

Für den Fall der reversiblen Adsorption lässt sich die Kinetikgleichung wie folgt aufstellen:

$$\frac{d\theta}{dt} = k_{ads} c (1 - \theta) - k_{des} c \theta \quad (8.12)$$

Für die Konzentration gilt auch hier wiederum Gleichung 8.7, wobei nun die Beladungskapazität  $Q$  des Trägermaterials die maximal erreichbare Beladung für beliebig lange Zeiten  $t \rightarrow \infty$  und beliebig hohe Substanzkonzentrationen  $c \rightarrow \infty$  darstellt. Mit der

Definition von  $\alpha$  nach Gleichung 8.9 ergibt sich folgende Gleichung für die Kinetik der reversiblen Adsorption:

$$\frac{d\theta}{dt} = k_{ads} c_0 (1 - \alpha\theta)(1 - \theta) - k_{des} \theta \quad (8.13)$$

Unter der Annahme, dass die Geschwindigkeitskoeffizienten unabhängig vom Bedeckungsgrad sind, erhält man nach Auflösung der Gleichung und Integration zwischen den Grenzen 0 und  $t$  bzw. 0 und  $\theta$  die folgende Gleichung für den kinetischen Verlauf des Bedeckungsgrades bei reversibler Adsorption:

$$\theta(t) = \frac{1}{2\alpha} \cdot \frac{(b - \sqrt{b^2 - 4\alpha}) \left( \exp\{k_{ads} c_0 \sqrt{b^2 - 4\alpha} \cdot t\} - 1 \right)}{1 - \frac{b - \sqrt{b^2 - 4\alpha}}{b + \sqrt{b^2 - 4\alpha}} \exp\{k_{ads} c_0 \sqrt{b^2 - 4\alpha} \cdot t\}} \quad (8.14)$$

$$b = - \left( 1 + \alpha + \frac{k_{des}}{k_{ads} c_0} \right) \quad (8.15)$$

Für beide kinetischen Gleichungen wurde eine Anpassung an die gemessenen kinetischen Daten durchgeführt. Hierfür wurde ein numerisches Verfahren verwendet, das über eine Minimierung der Fehlerquadratsumme der einzelnen Messwerte für jeden gemessenen Kurvenverlauf die optimale Anpassung ermittelt (NRC 1992). Die Programmierung erfolgte in MATLAB. Der Quellcode der Berechnungsprozedur und der verwendeten Funktionen ist im Anhang I angegeben. Als Anpassungsparameter dienten  $(k_{ads, irr} c_0)$  im Modell für irreversible Adsorption und die beiden Parameter  $(k_{ads, rev} c_0)$  sowie  $k_{des}$  im Modell für reversible Adsorption. Angepasst wurde an die erhaltenen Beladungskurven bis  $t = 4000$  s für das monolithische Trägermaterial bei 60 °C, bis  $t = 6000$  s für das monolithische Trägermaterial bei 80 °C und bis  $t = 8000$  s für die Kieselgeltabletten.

Für die Anpassung werden zunächst die aus der Auswertung der Experimente vorliegenden Beladungswerte  $B$  nach Gleichung 8.5 in Bedeckungsgrade  $\theta$  umgerechnet. Für die Beladungskapazität  $Q$  wird dabei im Fall der irreversiblen Adsorption der für das jeweilige Trägermaterial und die jeweilige Temperatur erhaltene zeitliche Maximalwert der Beladung verwendet, wobei die Abschätzung der Maximalwerte wie in Kapitel 8.5 erfolgt. Im Fall der reversiblen Adsorption werden die aus dem Langmuir-Modell ermittelten Beladungskapazitäten verwendet (Kapitel 8.5). **Tab. 8.6** zeigt eine Zusammenfassung der verwendeten Größen für die Anpassung der Kinetikkurven an die Modellgleichungen.

Die erhaltenen Anpassungsparameter und die daraus berechneten Geschwindigkeitskoeffizienten sind in **Tab. 8.7** aufgeführt. Die auf die Substanzkonzentration  $c_0$  in mg ml<sup>-1</sup> bezogenen Geschwindigkeitskoeffizienten können auch bezogen auf den Stoffmengenanteil  $x_0$  angegeben werden. Dazu gilt folgende Umrechnung:

$$\frac{k_{ads}}{\text{ml mg}^{-1} \text{s}^{-1}} \cdot \frac{c_0}{\text{mg ml}^{-1}} = \frac{k_{ads}}{\text{s}^{-1}} \cdot \frac{x_0}{\text{mol mol}^{-1}} \quad (8.16)$$

Die dadurch erhaltenen Werte sind in Tab. 8.7 ebenfalls angegeben.

**Tab. 8.6: Verwendete Größen für die Anpassung der zeitlichen Beladungsverläufe an die Modellgleichungen für irreversible und reversible Adsorption.**

Träger	Temperatur	Versuch	$m_0$ / mg	$m_{\text{Träger}}$ / g	$Q_{\text{irr}}$ / (mg g <sup>-1</sup> )	$Q_{\text{rev}}$ / (mg g <sup>-1</sup> )
Monolith	60 °C	M60C20	17,4	0,426	27	38
		M60C30	29,9	0,418	36	38
		M60C40	40,1	0,429	38	38
		M60C40a	40,0	0,423	34	38
		M60C40b	40,9	0,447	35	38
		M60C60	59,8	0,427	36	38
	80 °C	M80C20	19,8	0,421	41	54
		M80C30	29,6	0,434	49	54
Kieselgel	60 °C	K60C20	20,8	0,771	25	56
		K60C30	30,3	0,804	34	56
		K60C40	39,9	0,762	44	56
		K60C40a	39,7	0,793	40	56
		K60C40b	40,0	0,380	44	56
		K60C50	50,1	0,759	52	56
		K60C60	59,7	0,762	52	56

Für alle untersuchten Trägermaterialien und Temperaturen ergibt sich mit dem Kinetikmodell für die irreversible Adsorption eine eindeutige Abnahme des Geschwindigkeitskoeffizienten  $k_{ads, irr}$  mit zunehmender Substanzkonzentration. Der Anpassungsparameter ( $k_{ads, irr} c_0$ ) scheint hingegen um einen konstanten oder nur leicht abnehmenden Mittelwert zu streuen. Mit zunehmender Anfangskonzentration an Substanz werden höhere Beladungen erreicht. Da im verwendeten Modell die erreichte Maximalbeladung als Wert für den vollständigen Bedeckungsgrad angenommen wird, entspricht ein identischer Bedeckungsgrad bei einer höheren eingesetzten Substanzmenge auch einer höheren absoluten Beladung. Es ist einleuchtend, dass der gleiche Bedeckungsgrad bei höheren Substanzmengen daher langsamer erreicht wird und sich somit ein geringerer Wert für den Geschwindigkeitskoeffizienten ergibt.

Die gefundenen Geschwindigkeitskoeffizienten für das monolithische Trägermaterial liegen um etwa eine Größenordnung höher als die für das Kieselgel. Wie in Kapitel 8.2 erläutert, kann dieser Unterschied möglicherweise darauf zurückgeführt werden, dass im Fall der Kieselgeltabletten Diffusionsvorgänge eine erhebliche Rolle spielen.

**Tab. 8.7: Durch Anpassung ermittelte Parameterwerte für die Kinetikmodelle der irreversiblen und der reversiblen Adsorption von Pt(cod)(me)<sub>2</sub> in CO<sub>2</sub> bei 15 MPa sowie daraus errechnete Geschwindigkeitskoeffizienten  $k_{ads, irr}$ ,  $k_{ads, rev}$  und  $k_{des}$ . Berechnung mit  $V_{App} = 20,0$  ml.**

$c_0$ (g l <sup>-1</sup> )	$x_0$ (-)	irreversibel			reversibel					
		$k_{ads, irr} c_0$ (s <sup>-1</sup> )	$k_{ads, irr}$ (l g <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	(s <sup>-1</sup> )	$k_{ads, rev} c_0$ (s <sup>-1</sup> )	$k_{ads, rev}$ (l g <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	(s <sup>-1</sup> )	$k_{des}$ (s <sup>-1</sup> )	$k_{ads, rev} / k_{des}$ (l g <sup>-1</sup> )	(-)
Monolith 60 °C										
0,9	1,9·10 <sup>-4</sup>	1,9·10 <sup>-3</sup>	2,2·10 <sup>-3</sup>	10	1,2·10 <sup>-3</sup>	1,4·10 <sup>-3</sup>	6,3	2,0·10 <sup>-4</sup>	6,8	3,1·10 <sup>4</sup>
1,5	3,3·10 <sup>-4</sup>	2,2·10 <sup>-3</sup>	1,5·10 <sup>-3</sup>	6,8	2,2·10 <sup>-3</sup>	1,5·10 <sup>-3</sup>	6,8	1,0·10 <sup>-4</sup>	14	6,5·10 <sup>4</sup>
2,0	4,4·10 <sup>-4</sup>	2,1·10 <sup>-3</sup>	1,1·10 <sup>-3</sup>	4,8	2,4·10 <sup>-3</sup>	1,2·10 <sup>-3</sup>	5,5	6,0·10 <sup>-5</sup>	20	9,2·10 <sup>4</sup>
2,0	4,4·10 <sup>-4</sup>	2,0·10 <sup>-3</sup>	1,0·10 <sup>-3</sup>	4,6	1,9·10 <sup>-3</sup>	9,5·10 <sup>-4</sup>	4,4	1,8·10 <sup>-4</sup>	5,3	2,4·10 <sup>4</sup>
2,0	4,5·10 <sup>-4</sup>	1,9·10 <sup>-3</sup>	9,3·10 <sup>-4</sup>	4,2	1,8·10 <sup>-3</sup>	8,8·10 <sup>-4</sup>	4,0	1,4·10 <sup>-4</sup>	6,5	3,0·10 <sup>4</sup>
3,0	6,5·10 <sup>-4</sup>	2,5·10 <sup>-3</sup>	8,4·10 <sup>-4</sup>	3,8	2,4·10 <sup>-3</sup>	8,1·10 <sup>-4</sup>	3,7	1,1·10 <sup>-4</sup>	7,2	3,3·10 <sup>4</sup>
Monolith 80 °C										
1,0	3,0·10 <sup>-4</sup>	1,6·10 <sup>-3</sup>	1,6·10 <sup>-3</sup>	5,3	9,3·10 <sup>-4</sup>	9,5·10 <sup>-4</sup>	3,1	2,9·10 <sup>-5</sup>	33	1,1·10 <sup>5</sup>
1,5	4,6·10 <sup>-4</sup>	1,4·10 <sup>-3</sup>	9,5·10 <sup>-4</sup>	3,1	1,1·10 <sup>-3</sup>	7,5·10 <sup>-4</sup>	2,4	8,7·10 <sup>-6</sup>	85	2,8·10 <sup>5</sup>
Kieselgel 60 °C										
1,0	2,3·10 <sup>-4</sup>	2,4·10 <sup>-4</sup>	2,3·10 <sup>-4</sup>	1,1	1,1·10 <sup>-4</sup>	1,0·10 <sup>-4</sup>	0,47	7,0·10 <sup>-5</sup>	1,5	6,7·10 <sup>3</sup>
1,5	3,3·10 <sup>-4</sup>	2,4·10 <sup>-4</sup>	1,6·10 <sup>-4</sup>	0,73	1,5·10 <sup>-4</sup>	1,0·10 <sup>-4</sup>	0,46	6,8·10 <sup>-5</sup>	1,5	6,8·10 <sup>3</sup>
2,0	4,3·10 <sup>-4</sup>	2,3·10 <sup>-4</sup>	1,2·10 <sup>-4</sup>	0,53	2,1·10 <sup>-4</sup>	1,0·10 <sup>-4</sup>	0,48	6,9·10 <sup>-5</sup>	1,5	6,9·10 <sup>3</sup>
2,0	4,3·10 <sup>-4</sup>	2,3·10 <sup>-4</sup>	1,2·10 <sup>-4</sup>	0,54	1,9·10 <sup>-4</sup>	9,7·10 <sup>-5</sup>	0,44	9,1·10 <sup>-5</sup>	1,1	4,9·10 <sup>3</sup>
2,0	4,4·10 <sup>-4</sup>	2,0·10 <sup>-4</sup>	1,0·10 <sup>-4</sup>	0,46	1,6·10 <sup>-4</sup>	8,2·10 <sup>-5</sup>	0,37	4,6·10 <sup>-5</sup>	1,8	8,1·10 <sup>3</sup>
2,5	5,5·10 <sup>-4</sup>	2,3·10 <sup>-4</sup>	9,1·10 <sup>-5</sup>	0,41	2,4·10 <sup>-4</sup>	9,6·10 <sup>-5</sup>	0,44	4,6·10 <sup>-5</sup>	2,1	9,6·10 <sup>3</sup>
3,0	6,5·10 <sup>-4</sup>	2,2·10 <sup>-4</sup>	7,5·10 <sup>-5</sup>	0,34	2,6·10 <sup>-4</sup>	8,8·10 <sup>-5</sup>	0,40	7,6·10 <sup>-5</sup>	1,2	5,3·10 <sup>3</sup>

Für das monolithische Trägermaterial ergeben sich bei gleicher volumenbezogener Substanzkonzentration bei 80 °C bedeutend niedrigere Geschwindigkeitskoeffizienten als bei 60 °C. Da jedoch das unterschiedliche Mengenverhältnis von Substanz zu Fluid aufgrund der unterschiedlichen Fluidichte berücksichtigt werden muss (siehe Kapitel 8.4), ist es in diesem Fall notwendig, auch das Verhalten der Geschwindigkeitskoeffizienten bei gleichem Stoffmengenanteil zu vergleichen. Ein Vergleich ist dabei für die beiden Temperaturen bei den Stoffmengenanteilen  $x_0 \approx 3 \cdot 10^{-4}$  und  $x_0 \approx 4,5 \cdot 10^{-4}$  möglich. Man erkennt aus Tab. 8.7, dass die entsprechenden Geschwindigkeitskoeffizienten in einem jeweils ähnlichen Wertebereich liegen. Die mit volumenbezogener Konzentration berechneten Geschwindigkeitskoeffizienten stimmen jeweils gut überein. Auch für die Kinetik scheint daher der Stoffmengenanteil der Substanz ausschlaggebend zu sein. Die aus den Stoffmengenanteilen berechneten

Koeffizienten sind allerdings dennoch für die höhere Temperatur etwas geringer. Dies bestätigt die bereits qualitativ in Kapitel 8.4 beschriebene Abnahme der Beladungsgeschwindigkeit mit zunehmender Temperatur. Diese Abnahme der Geschwindigkeit lässt sich möglicherweise auf die Zunahme der Energie der im Fluid gelösten Moleküle bei zunehmender Temperatur zurückführen. Durch die höhere Energie der adsorbierenden Moleküle wird zwar die Wahrscheinlichkeit eines Kontakts mit der Oberfläche des Trägermaterials erhöht. Gleichzeitig wird jedoch die Wahrscheinlichkeit geringer, dass ein Oberflächenkontakt zur Adsorption führt, da die energiereichen Moleküle die Anziehungskräfte der Oberfläche leicht überwinden können. Wenn der letztere Effekt überwiegt, kommt es insgesamt zu einer Verringerung der Adsorptionsgeschwindigkeit, was das hier gefundene Verhalten erklären kann.

Für das Kinetikmodell der reversiblen Adsorption sind die Geschwindigkeitskoeffizienten ebenfalls in Tab. 8.7 angegeben. Die Werte für die Koeffizienten für die Adsorption liegen beim reversiblen Kinetikmodell in der gleichen Größenordnung wie für das irreversible Kinetikmodell. Im Gegensatz zur irreversiblen Adsorption lässt sich hier jedoch nur eine geringfügige Abnahme der Geschwindigkeitskoeffizienten mit zunehmender Substanzkonzentration erkennen. Bei diesem Modell wird für die Beladungskapazität unabhängig von der Konzentration jeweils der aus der Beladungsisotherme erhaltene Maximalwert eingesetzt, so dass die Bezugsgröße für den Bedeckungsgrad konstant bleibt. Die dennoch beobachtete leichte Abnahme des Geschwindigkeitskoeffizienten könnte darauf hindeuten, dass der Geschwindigkeitskoeffizient für die Adsorption vom aktuellen Bedeckungsgrad abhängig ist und nicht als konstant angenommen werden kann. Eine Verringerung des Koeffizienten bedeutet somit eine Verlangsamung der Adsorption mit zunehmendem Bedeckungsgrad. Der Geschwindigkeitskoeffizient für die Desorption zeigt keine erkennbare Abhängigkeit von der Konzentration.

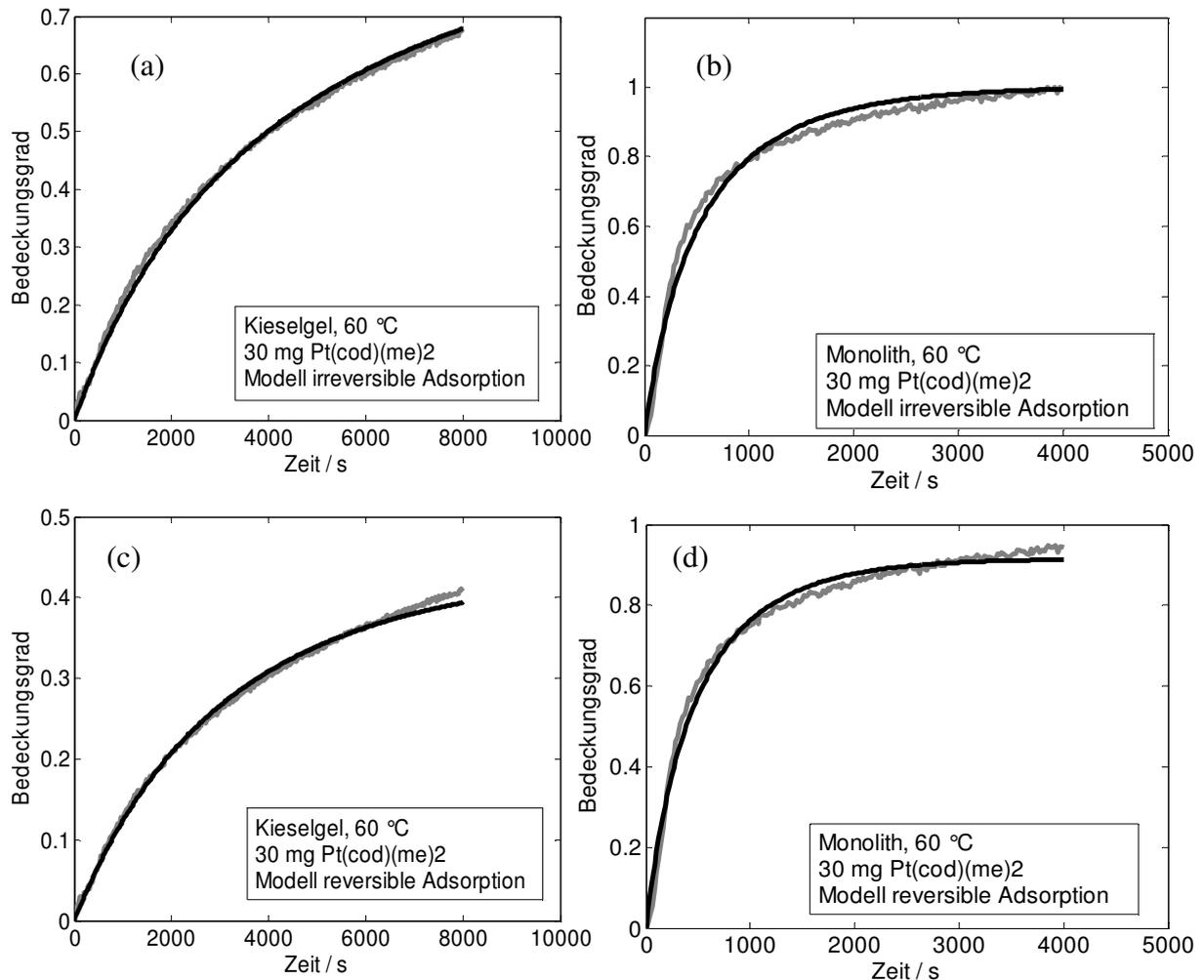
Interessant ist das Verhältnis der Geschwindigkeitskoeffizienten für die Adsorption und die Desorption. Dieses Verhältnis findet sich auch in der Gleichung für die Adsorptionisotherme nach Langmuir wieder. Aus der Isothermenanpassung in Kapitel 8.5 wurden dabei für die verwendeten Trägermaterialien Werte von etwa 600 erhalten. Dabei wurde die Konzentration durch Stoffmengenanteile beschrieben. Für einen Vergleich mit den aus der Kinetikanpassung ermittelten Werten müssen daher diejenigen Geschwindigkeitskoeffizienten der Adsorption verwendet werden, die auf Stoffmengenanteilen basieren (Einheit  $\text{s}^{-1}$ ). Das Verhältnis der Geschwindigkeitskoeffizienten von Adsorption und Desorption ist dann dimensionslos (letzte Spalte in Tab. 8.7). Die aus der Kinetikmodellierung erhaltenen Werte für das Verhältnis sind im Fall des Kieselgels um etwa eine Größenordnung und im Fall des monolithischen Trägers um etwa zwei Größenordnungen höher als die aus der Isotherme erhaltenen Werte. Da die berechneten Isothermen zur Ermittlung der Beladungskapazitäten  $Q$  herangezogen und somit in das Kinetikmodell einbezogen wurden, sollte man eigentlich eine bessere Übereinstimmung der Werte erwarten. Die Ungenauigkeit in der Abschätzung der Beladungskapazitäten könnte eine Ursache für die Abweichung sein. Allerdings ist diese Ungenauigkeit für die Kieselgelttabletten erheblich größer als für das monolithische Trägermaterial, bei dem sich die Gleichgewichtsbeladung immerhin direkt aus den Versuchen

ergibt. Daher sollte die Abweichung zwischen dem Isothermenmodell und dem Kinetikmodell für die Kieselgeltabletten größer sein als für den Monolithen. Dies ist offensichtlich nicht der Fall, so dass der Fehler in der Beladungskapazität nicht die Ursache für die Abweichung der Werte für das Koeffizientenverhältnis sein kann. Vielmehr ist diese Abweichung wohl Ausdruck einer generellen Ungenauigkeit der verwendeten Modelle, die aufgrund der vereinfachenden Annahmen keine korrekte Darstellung der tatsächlich gefundenen experimentellen Ergebnisse zulassen.

Im Gegensatz zu den aus der Isotherme erhaltenen Werten für das Koeffizientenverhältnis, die für alle drei betrachteten Trägermaterial-Temperatur-Kombinationen von gleicher Größenordnung sind (Kapitel 8.5), ergeben sich nach Tab. 8.7 große Unterschiede für die verschiedenen Temperaturen. Bei 80 °C ist bei gleichem Stoffmengenanteil das Verhältnis von Adsorptions- zu Desorptionsgeschwindigkeitskoeffizient für das monolithische Trägermaterial etwa doppelt so hoch wie bei 60 °C. Dies gilt trotz der bereits diskutierten Abnahme des Geschwindigkeitskoeffizienten für die Adsorption mit zunehmender Temperatur. Ursache hierfür ist eine enorme Abnahme des Geschwindigkeitskoeffizienten für die Desorption um fast eine Größenordnung mit Zunahme der Temperatur von 60 auf 80 °C. Dieses Verhalten ist außergewöhnlich, da in der Regel eine höhere Temperatur nicht nur zu einer Verlangsamung der Adsorption, sondern auch zu einer Beschleunigung der Desorption führt. Für die Desorption eines adsorbierten Moleküls ist immer Energie aufzuwenden, weshalb eine Temperaturerhöhung sich in der Regel günstig auf die Desorption auswirkt. Das hier beobachtete umgekehrte Verhalten stimmt mit der in Kapitel 8.4 beschriebenen Zunahme der Gleichgewichtsbeladung mit zunehmender Temperatur überein. Eine Ursache für dieses Verhalten könnte sein, dass die Diffusion eine erhebliche Rolle bei der Beladung spielt und durch eine Verbesserung des Stofftransports bei höheren Temperaturen eine Erhöhung des Verhältnisses von Adsorptions- und Desorptionskoeffizienten bewirkt wird. Eine weitere Möglichkeit ist die Zersetzung eines Teils der verwendeten Metallverbindung, die bei der höheren Temperatur vermehrt auftreten kann.

Zum Vergleich der beiden verwendeten Modelle für die Adsorptionskinetik sind in **Abb. 8.14** beispielhaft für einen Versuch die Verläufe der gemessenen Beladungskinetik und der mit den angepassten Parametern aus der Kinetikgleichung für irreversible bzw. für reversible Adsorption erhaltenen Kurven für die beiden Trägermaterialien gezeigt. Für die übrigen Versuche ergeben sich jeweils qualitativ ähnliche Verläufe.

Der Vergleich der Diagramme in Abb. 8.14 zeigt, dass sich für die beiden verwendeten Modelle praktisch kein Unterschied in der Güte der Anpassung ergibt. Beide Modelle können den experimentell gefundenen Verlauf gleichermaßen gut wiedergeben. Für die theoretische Beschreibung der Kinetik ist allerdings das Modell der reversiblen Adsorption besser geeignet, da es die Konzentrationsabhängigkeit der Beladungskapazität berücksichtigt.



**Abb. 8.14:** Verlauf des Bedeckungsgrads in Abhängigkeit der Zeit für gemessene Werte (grau) und aus den Modellen für irreversible und reversible Adsorption durch Anpassung berechnete Werte (schwarz). Versuchsparameter: 30 mg  $\text{Pt}(\text{cod})(\text{me})_2$  in  $\text{CO}_2$ , 60 °C, 15 MPa. (a) Kieselgeltabletten, irreversibles Modell; (b) Monolith, irreversibles Modell; (c) Kieselgeltabletten, reversibles Modell; (d) Monolith, reversibles Modell.

Eine Modellierung der Kinetik der Beladung von Trägermaterialien mit Metallverbindungen in überkritischem  $\text{CO}_2$  wurde von Zhang/Erkey durchgeführt (Zhang 2005b). Das dabei verwendete Stoffsystem  $\text{Ru}(\text{thd})_2(\text{cod})$  in  $\text{CO}_2$  auf Kohlenstoffaerogel ist abgesehen vom Trägermaterial dem in dieser Arbeit verwendeten System sehr ähnlich. Die Autoren verwenden zur Beschreibung der Kinetik einen Modellansatz, der auch die Porendiffusion berücksichtigt. Der Stofftransportwiderstand für die Diffusion zur äußeren Trägeroberfläche wird von Zhang/Erkey ebenso wie in dieser Arbeit vernachlässigt. Für die Adsorption wird lokales Adsorptionsgleichgewicht angenommen, das nach dem Modell nach Langmuir berechnet wird. Mit einer hier nicht wiedergegebenen Modellgleichung für die Porendiffusion und unter Annahme einer kugelförmigen Partikel des Trägermaterials ergibt sich daraus folgende zu lösende Gleichung:

$$\varepsilon_P \frac{\partial c}{\partial t} + \rho_P \frac{\partial q}{\partial t} = D_{e,P} \left( \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right) \quad (8.17)$$

Darin bezeichnet  $c$  die Konzentration der adsorbierenden Substanz in der fluiden Phase,  $q$  die aus der Adsorptionsisotherme berechnete Gleichgewichtsbeladung,  $\varepsilon_P$  die Porosität der Trägerpartikel,  $\rho_P$  die Dichte der Trägerpartikel und  $D_{e,P}$  den effektiven Diffusionskoeffizienten für die Porendiffusion.

Zhang/Erkey erhalten durch Lösung dieser Modellgleichung eine gute Anpassung an den experimentell ermittelten zeitlichen Verlauf der Konzentrationsabnahme. Da das Modell hauptsächlich auf der Porendiffusion beruht, sind demnach vor allem Stofftransportvorgänge für die Beladungskinetik verantwortlich. Dies steht im Einklang mit den hier gefundenen Ergebnissen zum Einfluss der Temperatur auf die Beladungskinetik.

Shen et al. verwenden für die Beschreibung der Kinetik der Adsorption von Proteinmolekülen auf einer mit Thiol modifizierten Goldoberfläche ein erweitertes Modell aus einer Kombination von irreversibler und reversibler Adsorption (Shen 2001). Das Modell geht davon aus, dass ein Anteil der Adsorption reversibel erfolgt mit einem Geschwindigkeitskoeffizienten  $k_{ads,1}$ , der andere Teil irreversibel mit einem Geschwindigkeitskoeffizienten  $k_{ads,2}$ . Neben der Desorption ( $k_{des}$ ) kann außerdem eine Umwandlung der reversibel adsorbierten Moleküle in den Zustand der irreversiblen Adsorption erfolgen ( $k_f$ ). Aus diesem Ansatz ergibt sich das folgende Gleichungssystem, wobei  $\theta_1$  den Bedeckungsgrad der reversibel adsorbierten Moleküle und  $\theta_2$  den Bedeckungsgrad der irreversibel adsorbierten Moleküle angibt:

$$\frac{d\theta_1}{dt} = k_{ads,1} c (1 - \theta_1 - \theta_2) - (k_{des} + k_f) \theta_1 \quad (8.18)$$

$$\frac{d\theta_2}{dt} = k_{ads,2} c (1 - \theta_1 - \theta_2) + k_f \theta_1 \quad (8.19)$$

Für den Gesamtbedeckungsgrad gilt dabei:

$$\theta = \theta_1 + \theta_2 \quad (8.20)$$

Aufgrund der Komplexität dieser Modellgleichungen und in Anbetracht der relativ großen Ungenauigkeit der in dieser Arbeit experimentell ermittelten Beladungskurven wird auf eine Anpassung an dieses Modell hier verzichtet. Man kann jedoch davon ausgehen, dass aufgrund der größeren Zahl von vier Anpassungsparametern eine bessere Beschreibung der Kurvenverläufe resultieren würde als mit den beiden bisher betrachteten Modellen.

Shen et al. erhalten aus diesem Modell Geschwindigkeitskoeffizienten der Größenordnung  $10^1 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  für die reversible Adsorption,  $1 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  für die irreversible Adsorption und  $10^{-2} \text{ s}^{-1}$  für die Desorption. Der Geschwindigkeitskoeffizient für die Umwandlung aus dem reversiblen in den irreversiblen Zustand ist mit etwa  $10^{-5} \text{ s}^{-1}$  nur gering. Insgesamt ergibt sich aus diesen Werten ein Verhältnis der Geschwindigkeitskoeffizienten von Gesamtadsorption zu Desorption von etwa  $10^3 \text{ mol}^{-1}$ . Zum Vergleich mit den Werten von Shen et al. müssen

die in dieser Arbeit erhaltenen Werte für den Geschwindigkeitskoeffizienten der Adsorption zunächst durch Multiplikation mit der molaren Masse  $M = 333 \text{ g mol}^{-1}$  des Pt(cod)(me)<sub>2</sub> von der Konzentrationseinheit ( $\text{mg ml}^{-1}$ ) auf die Einheit ( $\text{mol l}^{-1}$ ) umgerechnet werden. Die dadurch erhaltenen Werte für die Geschwindigkeitskoeffizienten der reversiblen Adsorption liegen mit einer Größenordnung von  $10^{-1} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  jedoch immer noch erheblich niedriger als bei Shen et al. Entsprechendes gilt auch für die Geschwindigkeitskoeffizienten der Desorption von etwa  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Das Verhältnis der Koeffizienten von Adsorption zu Desorption beträgt in dieser Arbeit für die reversible Adsorption etwa  $10^3 \text{ l mol}^{-1}$  und stimmt somit sehr gut mit den Werten von Shen et al. überein. Ein Vergleich der Werte für die irreversible Adsorption ist nicht sinnvoll, da nach den von Shen et al. erhaltenen Werten die reversible Adsorption eindeutig überwiegt. Insgesamt lassen sich die in dieser Arbeit erhaltenen Werte ohnehin nur bedingt mit denjenigen von Shen et al. vergleichen, da sowohl die adsorbierende Substanz als auch das Trägermaterial völlig unterschiedlich sind. Ein Vergleich der hier erhaltenen Werte mit ähnlichen Träger-Substanz-Systemen ist mangels Literaturdaten allerdings nicht möglich.

Für die Adsorption von Aldehyden in der Gasphase an Kieselgel geben Yang et al. Daten für die Geschwindigkeitskoeffizienten der Adsorption und der Desorption an (Yang 2005). Das verwendete Kieselgel hat eine spezifische Oberfläche von etwa  $300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  und ist daher mit dem in dieser Arbeit verwendeten Kieselgel vergleichbar. Nach Umrechnung auf die hier verwendeten Einheiten ergeben sich Werte für den Adsorptionskoeffizienten in der Größenordnung von  $10^8 \text{ s}^{-1}$  und für den Desorptionskoeffizienten in der Größenordnung von  $10^4$  bis  $10^5 \text{ s}^{-1}$ . Beide Koeffizienten sind damit um einige Größenordnungen höher als für Pt(cod)(me)<sub>2</sub>. Dies liegt vermutlich an der erheblich geringeren Molekülmasse und Molekülgröße der Aldehyde im Vergleich zu der Metallverbindung, was sowohl für die Adsorption als auch für die Desorption eine bessere Beweglichkeit der Moleküle mit sich bringt. Das Verhältnis von Adsorptionskoeffizient zu Desorptionskoeffizient liegt mit etwa  $10^3$  in der gleichen Größenordnung wie in dieser Arbeit.

Es sei hier allerdings noch einmal darauf hingewiesen, dass es sich bei den in dieser Arbeit verwendeten Modellen um eine effektive Kinetik des Gesamtprozesses aus Adsorption und Porendiffusion handelt. Die Geschwindigkeitskoeffizienten beschreiben daher nicht die reine Adsorption bzw. Desorption und lassen sich folglich nur bedingt mit den Literaturwerten vergleichen. Es handelt sich vielmehr um effektive Geschwindigkeitskoeffizienten, die in der Praxis für einen Vergleich der Beladungsgeschwindigkeit von Substanzen auf verschiedenen Trägermaterialien und bei verschiedenen Bedingungen herangezogen werden können.

## 9 Schlussfolgerungen und Ausblick

Hintergrund dieser Arbeit war die Reaktivabscheidung von Metallen aus überkritischem CO<sub>2</sub> auf porösen Trägermaterialien. Als hierfür besonders geeignete Vorläuferverbindungen wurden Metallkomplexe mit rein organischen Liganden sowie  $\beta$ -Diketonat-Komplexe identifiziert. Anhand einer Auswahl dieser Verbindungen wurden die Löslichkeit der Vorläufersubstanz in CO<sub>2</sub> und die Beladung von Trägermaterialien mit der Vorläufersubstanz als wichtige Aspekte für die Abscheidung näher untersucht. Schwerpunkt war dabei einerseits der Einfluss des Metallatoms auf die Löslichkeit der Verbindung und andererseits die Kinetik der Beladung.

Für die Ermittlung der Löslichkeit wurde eine Apparatur mit dynamisch-gravimetrischer Messmethode verwendet. Zur Erweiterung des Messbereichs wurde zusätzlich eine Apparatur mit Kreislaufführung und UV-spektroskopischer Analyse geplant und gebaut. Die dynamisch-gravimetrische Methode eignet sich gut für Substanzen mit niedriger Löslichkeit sowie für Substanzen, die zur Zersetzung neigen, während die Apparatur mit Kreislaufführung eine gute Messung auch hoher Löslichkeiten ermöglicht.

Für die Verbindung Pt(cod)(me)<sub>2</sub> in CO<sub>2</sub> ergibt sich eine Zunahme der Löslichkeit mit zunehmender Temperatur bei Drücken ab etwa 15 MPa. Die Löslichkeit ist insgesamt relativ hoch, so dass für Anwendungen zur Abscheidung dieser Substanz ein weites Spektrum an möglichen Drücken, Temperaturen und Konzentrationen zur Verfügung steht.

Aus einer systematischen Untersuchung der Löslichkeit von Metallkomplexen mit  $\beta$ -Diketonat-Liganden bzw. organischen Liganden und verschiedenen Metallen in CO<sub>2</sub> lassen sich Einflüsse von Ligand und Zentralatom auf die Löslichkeit erkennen. Der Einfluss der Liganden lässt sich näherungsweise durch den Löslichkeitsparameter nach Hildebrand abschätzen. Eine gute Löslichkeit wird mit Liganden erreicht, die aus Atomgruppen von möglichst geringer Polarität bestehen, deren Ladung über ein möglichst großes Volumen verteilt ist. Der Ersatz von H-Atomen im Liganden durch Alkylgruppen führt in der Regel zu einer Verbesserung der Löslichkeit.

Neben dem Liganden hat das Zentralatom einen erheblichen Einfluss auf die Löslichkeit der Verbindung. Mit zunehmender Zahl von Liganden, die das Zentralatom umgeben, wird die Löslichkeit in der Regel höher, solange eine kompakte Anordnung der Liganden um das Zentralatom nicht aus sterischen Gründen verhindert wird. Bei identischer Komplexstruktur nimmt die Löslichkeit mit zunehmender Masse des Zentralatoms und mit zunehmender Molekülgröße ab. Auch die Elektronenkonfiguration des Komplexmoleküls beeinflusst die Löslichkeit. Von den experimentell einfach zugänglichen Moleküleigenschaften kann die Schmelztemperatur als Anhaltspunkt für die Löslichkeit der Verbindung dienen, da ihre Zunahme häufig mit einer Abnahme der Löslichkeit einhergeht.

Eine quantitative Abschätzung der gefundenen Einflussfaktoren auf die Löslichkeit mit einer einfachen Korrelation ist nicht möglich. Die gewonnenen Erkenntnisse ermöglichen jedoch eine qualitative Abschätzung der Löslichkeit von Metallkomplexen aufgrund der Molekülstruktur und der Stoffeigenschaften. Dabei wird erstmals auch der Einfluss des Zentralatoms berücksichtigt.

Die hier gefundenen Ergebnisse liefern nützliche Informationen für alle Arten von Anwendungen von Metallverbindungen in überkritischem CO<sub>2</sub>. Daraus lassen sich konkrete Schlüsse ableiten. So ist beispielsweise absehbar, dass sich für Metalle mit höheren Ordnungszahlen, die gleichzeitig nur niedrige Oxidationsstufen annehmen können, wie z.B. Silber, aus den hier betrachteten Ligandgruppen kein Komplex mit ausreichender Löslichkeit finden lassen wird. Sofern das Metall nicht ersetzt werden kann, muss in diesem Fall entweder auf eine andere Ligandgruppe wie z.B. fluorierte Liganden umgestiegen werden, oder es wird ein schlecht löslicher Vorläuferkomplex verwendet und die Löslichkeit in CO<sub>2</sub> durch Zugabe eines organischen Lösungsmittels als Modifier erhöht.

In zukünftigen Forschungsarbeiten könnte eine genauere Untersuchung der Molekülstrukturen weitere Erkenntnisse über die Art der Abhängigkeit der Löslichkeit vom Zentralatom liefern. Ein wichtiger Aspekt für weitere Untersuchungen ist auch die Überprüfung der Übertragbarkeit der hier erhaltenen Abhängigkeiten auf Verbindungen mit anderen Ligandtypen.

Zur Ermittlung der Beladungskinetik poröser Trägermaterialien mit gelösten Metallverbindungen in überkritischen Fluiden wurde eine Messmethode entwickelt und optimiert. Charakteristisch für die neue Methode sind zum einen der definierte Anfangszeitpunkt der Beladung bei Kontakt mit der homogenen überkritischen Lösung und zum anderen die kontinuierliche Messung des zeitlichen Verlaufs mittels online-Spektroskopie. Beide Charakteristika stellen Vorteile gegenüber der einzigen bisher beschriebenen Methode für derartige Kinetikmessungen dar.

Der zeitliche Verlauf der Beladung kann mit der entwickelten Methode reproduzierbar und mit ausreichender Genauigkeit bis zu einer Versuchsdauer von etwa zwei Stunden gemessen werden. Längere Versuchszeiten sind derzeit aufgrund der mit der Zeit zunehmenden Ungenauigkeit der online-UV-Analyse nicht möglich. Außerdem können keine pulverförmigen Trägermaterialien verwendet werden, da die hierfür erforderlichen Fritten einen zu hohen Strömungswiderstand verursachen.

Aus den erhaltenen Erkenntnissen während der Entwicklung der Messmethode ergeben sich verschiedene Ansätze zur Optimierung der Apparatur und Methode, die parallel realisiert werden können. Ein wichtiger Faktor ist dabei die Verbesserung der online-Analyse durch Verwendung eines Zweistrahlenspektrometers mit einer separaten Referenzzelle, die mit reinem CO<sub>2</sub> gefüllt ist und eine Aufnahme der Basislinie in regelmäßigen Intervallen erlaubt. Zur Vermeidung der Ablagerung von zersetzter Substanz auf dem optischen Fenster wäre außerdem eine Hochdruckzelle mit horizontaler Durchstrahlung der Fluidlösung der hier verwendeten vertikalen Variante vorzuziehen. Eventuell kann auch der Einsatz einer anderen spektroskopischen Methode wie z.B. IR oder NMR zu genaueren Messungen führen. Durch

Verbesserung der online-Analyse wird einerseits die Messgenauigkeit erhöht und andererseits eine längere Versuchsdauer ermöglicht, was die Ermittlung des Beladungsgleichgewichts auch für Trägermaterialien mit langsamer Beladungskinetik und hoher Beladungskapazität erlaubt.

Ein weiterer Schritt zur Optimierung der Apparatur ist die Verkürzung des Abstandes zwischen Ort der Beladung und Ort der Konzentrationsanalyse durch Änderung der räumlichen Anordnung der Komponenten in der Apparatur. Durch eine Platzierung der Spektroskopiezelle direkt hinter der Beladungszelle, jedoch noch im Bereich des eigentlichen Kreislaufs, wird die Totzeit zwischen dem Beginn der Beladung und der Beobachtung der Konzentrationsabnahme verringert, was zu einer größeren Genauigkeit der erhaltenen Beladungsverläufe führt.

Eine weitere wünschenswerte Verbesserung ist die Ermöglichung der Verwendung von pulverförmigen Trägermaterialien. Hierzu müsste eine Möglichkeit gefunden werden, das Pulver in der Beladungszelle zu halten, ohne dabei die Strömung des Fluids zu behindern. Dies erfordert zunächst die Ermittlung des maximal zulässigen Porendurchmessers von eingesetzten Fritten. Darüber hinaus muss sichergestellt werden, dass das Pulver selbst nicht als undurchlässige Schüttung in der Beladungszelle vorliegt. Dies könnte beispielsweise durch einen speziellen Einsatz in der Beladungszelle realisiert werden, in dem das Pulver vorgelegt wird. Alternativ kann das Pulver agglomeriert oder zu Tabletten gepresst werden. In jedem Fall ist zu beachten, dass im Vergleich zum losen Pulver ein zusätzlicher Stofftransportwiderstand auftritt.

Für Kieselgeltabletten und einen monolithischen Formkörper als Trägermaterialien wurde die Beladung mit  $\text{Pt}(\text{cod})(\text{me})_2$  in überkritischem  $\text{CO}_2$  bei verschiedenen Konzentrationen ermittelt. Die erhaltenen Daten erlauben Aussagen über den Einfluss von Konzentration, Temperatur und Trägermaterial auf die Beladungsgeschwindigkeit und die Maximalbeladung.

Für den monolithischen Träger ergibt sich eine sehr schnelle Zunahme der Beladung des Trägers bereits innerhalb weniger Minuten. Dies ist sehr vorteilhaft für die Reaktivabscheidung, da somit nach einer sofortigen Zugabe von  $\text{H}_2$  das Metall vorwiegend auf dem Trägermaterial abgeschieden wird. Die Verwendung von Kieselgel in Tablettenform als Trägermaterial führt zu einer erheblich langsameren Beladung, was sich vermutlich auf die unterschiedliche Geometrie und damit unterschiedliche äußere Oberfläche sowie unterschiedliche Strömung des Fluids zurückführen lässt. Die geometrische Oberfläche sowie die Umströmungscharakteristik des Trägermaterials sind somit wichtige Einflussgrößen für den Prozess der Reaktivabscheidung oder der Imprägnierung. Träger mit Kanälen, die eine große äußere Oberfläche bewirken, eine Durchströmung erlauben und den Strömungswiderstand gering halten, sind dabei von Vorteil.

Die bei den jeweiligen Prozessbedingungen erreichbare Maximalbeladung ist für die Kieselgeltabletten aufgrund der höheren spezifischen Oberfläche höher als für das monolithische Material. Mit zunehmender Konzentration an Metallkomplex im Fluid nehmen sowohl die Beladungsgeschwindigkeit als auch die Maximalbeladung für beide Trägermaterialien zu. Für hohe Komplekonzentrationen ist die Maximalbeladung dabei

durch die Beladungskapazität des jeweiligen Trägermaterials begrenzt. Die Beladungskapazität des Kieselgels liegt höher als die des Monolithen.

Eine Zunahme der Temperatur bewirkt für das monolithische Trägermaterial eine Verringerung der Beladungsgeschwindigkeit und eine Erhöhung der Beladungskapazität, die möglicherweise auf vermehrt auftretende Zersetzung der Metallverbindung zurückzuführen ist. Nicht die Gesamtmenge an vorhandenem Metallkomplex, sondern das Stoffmengenverhältnis von Metallkomplex zu  $\text{CO}_2$  ist dabei entscheidend für den Verlauf der Beladung.

Der Zusammenhang zwischen der im Gleichgewicht erreichten Beladung und der zugehörigen Substanzkonzentration im Fluid kann durch Adsorptionsisothermen nach dem Modell von Langmuir angenähert werden. Der Vorgang der Beladung lässt sich mit einem Kinetikmodell für reversible Adsorption beschreiben. Es handelt sich dabei um eine Formalkinetik, die neben der eigentlichen Adsorption auch die Porendiffusion beinhaltet.

Da es mit der verwendeten Messmethode nicht möglich ist, nach mehreren Stunden brauchbare Messwerte aufzunehmen, kann die Gleichgewichtsbeladung für Trägermaterialien wie die Kieselgeltabletten, die eine langsame Beladungskinetik und/oder sehr hohe Maximalbeladung aufweisen, nur grob abgeschätzt werden. Für eine genauere Auswertung der Kinetik ist allerdings die Kenntnis des Beladungsgleichgewichts essentiell. Daher sollte für zukünftige Untersuchungen der Beladungskinetik jeweils zusätzlich eine separate Ermittlung des Beladungsgleichgewichts mit einer entsprechend geeigneten Apparatur und Methode durchgeführt werden.

Trotz der beschriebenen Unzulänglichkeiten liefert die hier entwickelte Messmethode verwertbare Daten zur Beladungskinetik und zu Einflüssen verschiedener Prozessparameter. Sie erweist sich damit als wertvolles Instrument zur Gewinnung von Informationen über den Prozess der Reaktivabscheidung oder der Imprägnierung von Trägermaterialien mit Metallverbindungen in überkritischen Fluiden. Dadurch wird sowohl ein besseres Verständnis der ablaufenden Vorgänge als auch eine Optimierung des Prozesses möglich.

Durch Realisierung der vorgeschlagenen Verbesserungsmöglichkeiten kann das Potential der entwickelten Methode weiter ausgeschöpft werden. Für zukünftige Untersuchungen steht damit eine Methode zur Verfügung, mit der die Ermittlung der Einflüsse von Prozessgrößen wie Konzentration, Temperatur oder Druck auf den Verlauf der Beladung verschiedenster Trägermaterialien mit zahlreichen gelösten Verbindungen in überkritischen Fluiden möglich ist.

Gemeinsam mit den gewonnenen Erkenntnissen über die Beladung von Trägermaterialien mit  $\text{Pt}(\text{cod})\text{me}_2$  und über die Einflüsse der Molekülstruktur und der Stoffeigenschaften auf die Löslichkeit von Metallverbindungen in  $\text{CO}_2$  stellt dies einen wichtigen Schritt dar auf dem Weg zur theoretischen Beschreibung und praktischen Umsetzung der Abscheidung von gelösten Verbindungen auf Materialien in überkritischem  $\text{CO}_2$ .

## IV LITERATUR

- Allada 1984: Allada S.R., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 23 (1984), 344.
- Almenningen 1976: Almenningen A., Gard E., Haaland A., Brunvoll J., *J. Organomet. Chem.* 107 (1976), 273.
- Andersen 2001: Andersen W.C., Sievers R.E., Lagalante A.F., Bruno T.J., *J. Chem. Eng. Data* 46 (2001), 1045.
- Ashraf 1997: Ashraf-Khorassani M., Combs M.T., Taylor L.T., *Talanta* 44 (1997), 755.
- Baiker 1999: Baiker A., *Chem. Rev.* 99 (1999), 453.
- Bernay 2002: Bernay C., Marchand M., Cassir M., *J. Power Sources* 108 (2002), 139.
- Blackburn 2000: Blackburn J.M., Long D.P., Watkins J.J., *Chem. Mater.* 12 (2000), 2625.
- Blackburn 2001a: Blackburn J.M., Long D.P., Cabanas A., Watkins J.J., *Science* 294 (2001), 141.
- Blackburn 2001b: Blackburn J.M., Dissertation, University of Massachusetts Amherst, 2001.
- Boeyens 1986: Boeyens J.C.A., Levendis D.C., Bruce M.I., Williams M.L., *J. Cryst. Spect. Res.* 16 (1986), 519.
- Bönnemann 1998: Bönnemann H., Britz P., Vogel W., *Langmuir* 14 (1998), 6654.
- Bönnemann 2000: Bönnemann H., Endruschat U., Tesche B., Rufinska A., Lehmann C.W., Wagner F.E., Filoti G., Parvulescu V., Parvulescu V.I., *Eur. J. Inorg. Chem.* (2000), 819.
- Bullen 1965: Bullen G.J., Mason R., Pauling P., *Inorg. Chem.* 4 (1965), 456.
- Bünder 1978: Bünder W., Weiss E., *Z. Naturforsch.* 33b (1978), 1235.
- Cabanas 2002: Cabanas A., Blackburn J.M., Watkins J.J., *Microelectron. Eng.* 64 (2002), 53.
- Cabanas 2003: Cabanas A., Shan X., Watkins J.J., *Chem. Mater.* 15 (2003), 2910.
- Carroll 1998: Carroll M.A., Holmes A.B., *Chem. Commun.* 13 (1998), 1395.
- Chang 1985: Chang H., Morrell D.G., *J. Chem. Eng. Data* 30 (1985), 74.
- Chang 2002: Chang H., Kim J.R., Cho J.H., Kim H.K., Choi K.H., *Solid State Ionics* 148 (2002), 601.
- Choy 2003: Choy K.L., *Prog. Mater. Sci.* 48 (2003), 57.
- Chrastil 1982: Chrastil J., *J. Phys. Chem.* 86 (1982), 3016.
- Cooper 2001: Cooper A.I., *Adv. Mater.* 13 (2001), 1111.
- Cotton 1961: Cotton F.A., Fackler J.P., *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961), 2818.

- Cotton 1964: Cotton F.A., Wood J.S., *Inorg. Chem.* 3 (1964), 245.
- Cotton 1966: Cotton F.A., Wise J.J., *Inorg. Chem.* 5 (1966), 1200.
- Cowey 1995: Cowey C.M., Bartle K.D., Burford M.D., Clifford A.A., Zhu S., Smart N.G., Tinker N.D., *J. Chem. Eng. Data* 40 (1995), 1217.
- Dahmen 2005: Dahmen N., Griesheimer P., Makarczyk P., Pitter S., Walter O., *J. Organomet. Chem.* 690 (2005), 1467.
- Darr 1999: Darr J.A., Poliakoff M., *Chem. Rev.* 99 (1999), 495.
- Dreisbach 2001: Dreisbach F., Lösch H.W., Nakai K., *Chem. Ing. Tech.* 73 (2001), 246.
- Endo 1976: Endo K., Furukawa M., Yamatera H., *J. Phys. Chem.* 80 (1976), 1540.
- Erkey 2000: Erkey C., *J. Supercrit. Fluids* 17 (2000), 259.
- Fackler 1966: Fackler J.P., *Progr. Inorg. Chem.* 7 (1966), 361.
- Fedors 1974: Fedors R.F., *Polymer Eng. Sci.* 14 (1974), 147.
- Fedotov 1997: Fedotov A.N., Simonov A.P., Popov V.K., Bagratashvili V.N., *J. Phys. Chem. B* 101 (1997), 2929.
- Fernandes 2001: Fernandes, N.E., Fisher S.M., Poshusta J.C., Vlachos D.G., Tsapatsis M., Watkins J.J., *Chem. Mater.* 13 (2001), 2023.
- Foster 1991: Foster N.R., Gurdial G.S., Yun J.S.L., Liong K.K., Tilly K.D., Ting S.S.T., Singh H., Lee J.H., *Ind. Eng. Chem. Res.* 30 (1991), 1955.
- Gard 1975: Gard E., Haaland A., Novak D.P., Seip R., *J. Organomet. Chem.* 88 (1975), 181.
- Gläser 2003: Gläser R., Weitkamp J., *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003), 6294.
- Gonsalves 2000: Gonsalves K.E., Li H., Perez R., Santiago P., Jose-Yacaman M., *Coord. Chem. Rev.* 206–207 (2000), 607.
- Gordon 1978: Gordon K.R., Warren K.D., *Inorg. Chem.* 17 (1978), 987.
- Hammond 1963: Hammond G.S., Nonhebel D.C., Wu C.S., *Inorg. Chem.* 2 (1963), 73.
- Hansen 1992: Hansen B.N., Hybertson B.M., Barkley R.M., Sievers R.E., *Chem. Mater.* 4 (1992), 749.
- Hardgrove 1959: Hardgrove G.L., Templeton D.H., *Acta Cryst.* 12 (1959), 28.
- Heck 2001: Heck R.M., Farrauto R.J., *Appl. Catal. A: General* 221 (2001), 443.
- Hedberg 1970: Hedberg L., Hedberg K., *J. Chem. Phys.* 53 (1970), 1228.
- Hedberg 1975: Hedberg A.K., Hedberg L., Hedberg K., *J. Chem. Phys.* 63 (1975), 1262.
- Higashi 2001: Higashi H., Iwai Y., Arai Y., *Chem. Eng. Sci.* 56 (2001), 3027.
- Hildebrand 1919: Hildebrand J.H., *J. Am. Chem. Soc.* 41 (1919), 1067.
- Ismatec 2000: Bedienungsanleitung Reglo-ZS, Ismatec Laboratoriumstechnik GmbH, Wertheim-Mondfeld, 2000.

- Iwai 2003: Iwai Y., Higuchi M., Nishioka H., Takahashi Y., Arai Y., *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003), 5261.
- Jessop 1999: Jessop P.G., Ikariya T., Noyori R., *Chem. Rev.* 99 (1999), 475.
- Ji 1999: Ji M., Chen X., Wai C.M., Fulton J.L., *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999), 2631.
- King 1990: King J.W., Friedrich J.P., *J. Chromatogr.* 517 (1990), 449.
- Knyazeva 1970: Knyazeva A.N., Shugam E.A., Shkolnikova L.M., *J. Struct. Chem.* 11 (1970), 875.
- Koltsakis 1997: Koltsakis G.C., Stamatelos A.M., *Prog. Energy Combust. Sci.* 23 (1997), 1.
- Kreher 1998: Kreher U., Schebesta S., Walther D., *Z. anorg. allg. Chem.* 624 (1998), 602.
- Lagalante 1995: Lagalante A.F., Hansen B.N., Bruno T.J., Sievers R.E., *Inorg. Chem.* 34 (1995), 5781.
- Laintz 1991: Laintz K.E., Wai C.M., Yonker C.R., Smith R.D., *J. Supercrit. Fluids* 4 (1991), 194.
- Lamb 1986: Lamb D.M., Barbara T.M., Jonas J., *J. Phys. Chem.* 90 (1986), 4210.
- Long 2000: Long D.P., Blackburn J.M., Watkins J.J., *Adv. Mater.* 12 (2000), 913.
- McHugh 1980: McHugh M., Paulaitis M.E., *J. Chem. Eng. Data* 25 (1980), 326.
- Mitra 1988: Mitra S., Chen J.W., Viswanath D.S., *J. Chem. Eng. Data* 33 (1988), 35.
- Morgan 1914: Morgan G.T., Moss H.W., *J. Chem. Soc. Trans.* (1914), 189.
- Morita 1998: Morita D.K., Pesiri D.R., David S.A., Glaze W.H., Tumas W., *Chem. Commun.* 13 (1998), 1397.
- Morley 2002: Morley K.S., Marr P.C., Webb P.B., Berry A.R., Allison F.J., Moldovan G., Brown P.D., Howdle S.M., *J. Mater. Chem.* 12 (2002), 1898.
- NIST 2005: Lemmon E.W., McLinden M.O., Friend D.G., *Thermophysical Properties of Fluid Systems*, in: *NIST Chemistry WebBook*, NIST Standard Reference Database No. 69, Hrsg.: Linstrom P.J., Mallard W.G., National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg (Maryland), USA 2005 (<http://webbook.nist.gov>).
- NRC 1992: *Numerical Recipes in C: The art of scientific computing*, Cambridge University Press, 1988-1992 (<http://www.nr.com>).
- Ohde 2001: Ohde H., Hunt F., Wai C.M., *Chem. Mater.* 13 (2001), 4130.
- Özel 2000: Özel M.Z., Bartle K.D., Clifford A.A., Burford M.D., *Anal. Chim. Acta* 417 (2000), 177.
- Popov 1996: Popov V.K., Bagratashvili V.N., Antonov E.N., Lemenovski D.A., *Thin Solid Films* 279 (1996), 66.
- Powell 2001: Powell C.J., Beckman E.J., *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001), 2897.
- Raveendran 2003: Raveendran P., Wallen S.L., *J. Phys. Chem. B* 107 (2003), 1473.

- Roggeman 2001: Roggeman E.J., Scurto A.M., Brennecke J.F., *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001), 980.
- Rothe 1998: Rothe J., Hormes J., Bönnemann H., Brijoux W., Siepen K., *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998), 6019.
- Rubotherm 2004: <http://www.rubotherm.de/ENGL/MAINFR021.HTM>, Prinzipschema der Magnetschwebewaage, Rubotherm Präzisionsmesstechnik GmbH, Bochum, 2004,.
- Ryu 2000: Ryu Y.-K., Kim K.-L., Lee C.-H., *Ind. Eng. Chem. Res.* 39 (2000), 2510.
- Saito 1990: Saito N., Ikushima Y., Goto T., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 63 (1990), 1532.
- Saquinig 2005: Saquinig C.D., Kang D., Aindow M., Erkey C., *Micropor. Mesopor. Mater.* 80 (2005), 11.
- Schaumburg 2003: Schaumburg K., Jespersen H., Khokhlov A., Said-Galiyev E., Grishin D., Nikitin L., Vinokur R., Galliamov M., Kurykin M., Volkov V., Aliev A., Lebedeva O., Tameev A., in: *Proceedings of the 6th International Symposium on Supercritical Fluids, Versailles 2003*.
- Seiler 1982: Seiler P., Dunitz J.D., *Acta Cryst. B* 38 (1982), 1741.
- Shah 2001: Shah P.S., Husain S., Johnston K.P., Korgel B.A., *J. Phys. Chem. B* 105 (2001), 9433.
- Shannon 1976: Shannon R.D., *Acta Cryst. A* 32 (1976), 751.
- Shen 2001: Shen D., Huang M., Chow L.M., Yang M., *Sens. Actuat. B* 77 (2001), 664.
- Shezad 1999: Shezad N., Oakes R.S., Clifford A.A., Rayner C.M., *Tetrahedron Lett.* 40 (1999), 2221.
- Shibata 1956: Shibata S., Sone K., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 29 (1956), 852.
- Slater 1964: Slater J.C., *J. Chem. Phys.* 41 (1964), 3199.
- Smart 1997: Smart N.G., Carleson T.E., Elshani S., Wang S., Wai C.M., *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997), 1819.
- Smirnova 2003: Smirnova I., Mamic J., Arlt W., *Langmuir* 19 (2003), 8521.
- Span 1996: Span R., Wagner W., *J. Phys. Chem. Ref. Data* 25 (1996), 1509. Verwendung der Zustandsgleichung in Form eines vom Lehrstuhl für Thermodynamik der Ruhr-Universität Bochum erstellten Computerprogramms.
- Stone 2002: Stone C., Morrison A.E., *Solid State Ionics* 152–153 (2002), 1.
- Suarez 1998: Suarez J.J., Medina I., Bueno J.L., *Fluid Phase Equil.* 153 (1998), 167.
- Sun 1999: Sun Y., Rollins H.W., Guduru R., *Chem. Mater.* 11 (1999), 7.
- Tjong 2004: Tjong S.C., Chen H., *Mater. Sci. Eng. R* 45 (2004), 1.

- Tsuruta 2003: Tsuruta N., Yoda S., Hasegawa A., Sugeta T., Takebayashi Y., Tsuji T., Otake K., in: Proceedings of the 6th International Symposium on Supercritical Fluids, Versailles 2003.
- Ullmann 2002: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH, 2002.
- Upper 2006: Upper G., in: Endbericht zum wissenschaftlichen Verbundforschungsprojekt „Reaktivabscheidung von Metallen aus überkritischen Fluiden zur Herstellung von funktionsoptimierten Katalysatoren“, 2006.
- Wai 1996: Wai C.M., Wang S., Yu J., Anal. Chem. 68 (1996), 3516.
- Wang 1994: Wang J., Marshall W.D., Anal. Chem. 66 (1994), 1658.
- Watkins 1995: Watkins J.J., McCarthy T.J., Chem. Mater. 7 (1995), 1991.
- Watkins 1999: Watkins J.J., Blackburn J.M., McCarthy T.J., Chem. Mater. 11 (1999), 213.
- Wawrzyniak 2001: Wawrzyniak P., Rogacki G., Pruba J., Bartczak Z., J. Non-Cryst. Solids 285 (2001), 50.
- Wilkinson 1956: Wilkinson G., Cotton F.A., Birmingham J.M., J. Inorg. Nucl. Chem. 2 (1956), 95.
- Williams 2004: Williams L.L., Rubin J.B., Edwards H.W., Ind. Eng. Chem. Res. 43 (2004), 4967.
- Wolf 1999: Wolf A., Dissertation, Universität-Gesamthochschule Siegen, 1999.
- Xu 2003: Xu Z.F., Xie Y., Feng W.L., Schaefer H.F., J. Phys. Chem. A 107 (2003), 2716.
- Yang 2000: Yang X., Coelho L.A.F., Matthews M.A., Ind. Eng. Chem. Res. 39 (2000), 3059.
- Yang 2001: Yang X., Matthews M.A., J. Chem. Eng. Data 46 (2001), 588.
- Yang 2005: Yang H., Weinstock B.A., Hirsche B.L., Griffiths P.R., Langmuir 21 (2005), 3921.
- Yazdi 1996: Yazdi A.V., Beckman E.J., Ind. Eng. Chem. Res. 35 (1996), 3644.
- Zeiss 1997: Benutzerhandbuch MCS 501 UV-NIR, Carl Zeiss Jena GmbH, Jena, 1997.
- Zhang 2001: Zhang X., Han B., Zhang J., Li H., He J., Yan H., Chem. Eur. J. 7 (2001), 4237.
- Zhang 2005a: Zhang Y., Kang D., Aindow M., Erkey C., J. Phys. Chem. B 109 (2005), 2617.
- Zhang 2005b: Zhang Y., Erkey C., in: Proceedings of the 10<sup>th</sup> European Meeting on Supercritical Fluids, Colmar 2005.
- Zhang 2006: Zhang Y., Erkey C., J. Supercrit. Fluids 38 (2006), 252.

## V ANHANG

### A. Verweilzeit des Fluids in der Sättigungszelle

Die Verweilzeit des CO<sub>2</sub> in der Sättigungszelle der dynamischen Löslichkeitsapparatur kann näherungsweise berechnet werden. Aus dem Gesamtvolumen der Sättigungszelle  $V_{\text{gesamt}}$  und dem Füllgrad mit Glasperlen  $f_{\text{Glas}}$  ergibt sich das freie Volumen der Sättigungszelle  $V_{\text{Fluid}}$ :

$$V_{\text{Fluid}} = \frac{V_{\text{gesamt}}}{f_{\text{Glas}}} \quad (\text{A.1})$$

Daraus lässt sich bei bekanntem CO<sub>2</sub>-Volumenstrom  $\dot{V}_{\text{CO}_2}$  bei Versuchsbedingungen die Verweilzeit  $t_V$  ermitteln:

$$t_V = \frac{V_{\text{Fluid}}}{\dot{V}_{\text{CO}_2}} \quad (\text{A.2})$$

Mit dem verwendeten Zellvolumen von  $V_{\text{gesamt}} = 10$  ml und einer Füllung mit Glasperlen zu etwa  $f_{\text{Glas}} = 80$  % erhält man ein freies Volumen der Sättigungszelle von  $V_{\text{Fluid}} = 2$  ml. Bei einer Einstellung des CO<sub>2</sub>-Volumenstroms von  $0,25$  ml min<sup>-1</sup> bei  $10$  °C ergibt sich für die verwendeten Versuchsbedingungen ( $60$  °C,  $10$ - $30$  MPa) ein maximaler Volumenstrom in der Sättigungszelle von etwa  $\dot{V}_{\text{CO}_2} = 0,8$  ml min<sup>-1</sup> bei  $10$  MPa. Dies entspricht einer minimalen Verweilzeit von  $t_V = 2,5$  Minuten.

## B. Ermittlung des Volumens der Probenschleife

Für die Löslichkeitsmessung mit der Kreislaufapparatur ist eine möglichst genaue Kenntnis des Volumens der Probenschleife erforderlich. Dieses Volumen muss daher vorab in Kalibrierversuchen ermittelt werden. Im folgenden werden die dafür verwendete Vorgehensweise und die Ergebnisse beschrieben.

Zunächst werden verschiedene Maßlösungen von Naphthalin in n-Hexan hergestellt. Die verwendeten Konzentrationen sind in **Tab. B.1** angegeben. Mit Hilfe einer Schlauchpumpe wird die Naphthalinlösung einige Zeit durch die Probenschleife gepumpt, bis die Probenschleife vollständig mit Flüssigkeit gefüllt ist. Die Schlauchpumpe ist hierbei an denjenigen Ventilausgängen des Ventils V3 (Abb. 5.3) angeschlossen, an denen im Versuchsbetrieb der Sättigungskreislauf anliegt. Durch Umschalten des 2-Wege-Ventils V3 wird anschließend die Probenschleife von der Schlauchpumpe abgekoppelt. Über die HPLC-Pumpe wird der Inhalt der Probenschleife mit frischem n-Hexan ausgespült und in einem Messkolben aufgefangen. Der Kolben wird bis zur Markierung mit n-Hexan aufgefüllt und gut durchmischt. Zur quantitativen Analyse der Konzentration wird das UV/Vis-Spektrum der Lösung aufgenommen. Es werden mit jeder Lösung 3 bis 4 Messungen durchgeführt. Die Auswertung des UV/Vis-Spektrums erfolgt über das Integral des Absorptionsspektrums im Bereich zwischen 250 nm und 290 nm. In diesem Bereich liegt für Naphthalin ein Absorptionsmaximum vor. Eine Kalibrierkurve für Naphthalin in n-Hexan zur Ermittlung der Abhängigkeit zwischen UV/Vis-Spektrum und Konzentration wurde bereits zuvor aus Messungen erstellt.

Die erhaltenen Konzentrationen  $c_{\text{MK}}$  im Messkolben lassen mit dem bekannten Volumen des Messkolbens  $V_{\text{MK}}$  die Berechnung der in der Probenschleife enthaltenen Naphthalinmasse zu. Daraus lässt sich mit Hilfe der bekannten Konzentration  $c_0$  der eingesetzten Maßlösung das Volumen der Probenschleife  $V_{\text{PS}}$  berechnen:

$$V_{\text{PS}} = V_{\text{MK}} \cdot \frac{c_{\text{MK}}}{c_0} \quad (\text{B.1})$$

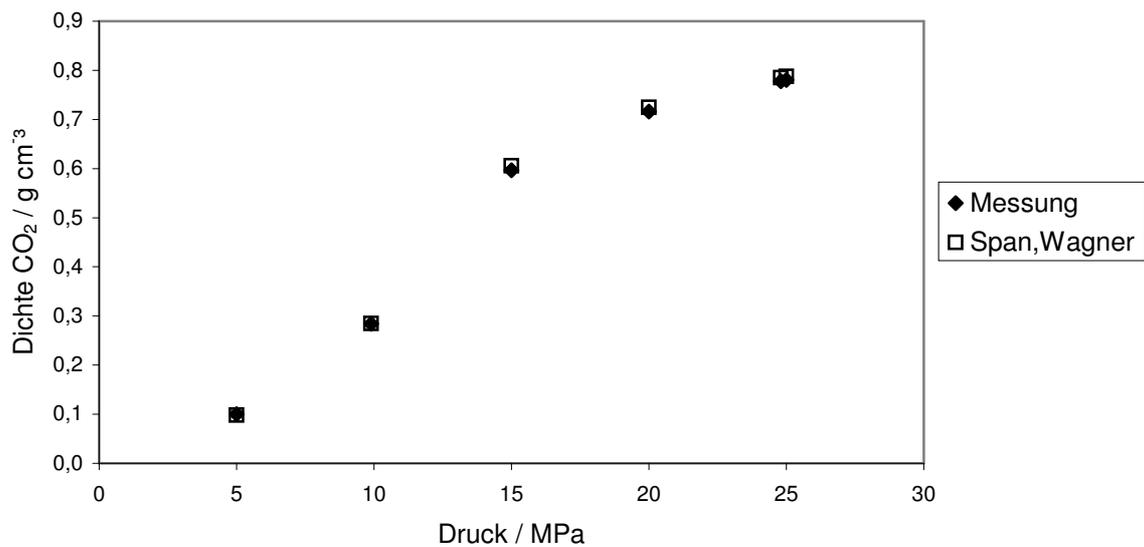
Aus den Ergebnissen wird für jede Maßlösung ein Mittelwert gebildet. Diese wiederum gemittelt ergeben das Endergebnis von 119  $\mu\text{l}$  mit einer Standardabweichung von  $\pm 4 \mu\text{l}$ .

**Tab. B.1: Versuchsdaten für die Ermittlung des Volumens der Probenschleife mit Lösungen von Naphthalin in n-Hexan. Konzentration  $c_0$  der eingesetzten Maßlösung; Peakfläche im UV/Vis-Spektrum zwischen 250 und 290 nm; Konzentration  $c_{MK}$  im Messkolben; Volumen  $V_{MK}$  des verwendeten Messkolbens; Masse  $m$  von Naphthalin in der Probenschleife; Volumen  $V_{PS}$  der Probenschleife.**

Lösung	$c_0 / \text{mg ml}^{-1}$	Peakfläche	$c_{MK} / \text{mg ml}^{-1}$	$V_{MK} / \text{ml}$	$m / \text{mg}$	$V_{PS} / \mu\text{l}$	$V_{PS} / \mu\text{l}$
		49,0374	0,0432	50	2,16	121	
1	17,8	50,5945	0,0446	50	2,23	125	120
		45,8485	0,0403	50	2,02	113	
		44,7577	0,0394	25	0,98	117	
2	8,41	45,8229	0,0403	25	1,01	120	117
		44,1387	0,0388	25	0,97	115	
		48,2523	0,0425	10	0,42	113	
3	3,75	50,7366	0,0447	10	0,45	119	119
		54,4876	0,0481	10	0,48	128	
		20,1964	0,0173	25	0,43	116	

## C. Experimentell ermittelte Dichte von CO<sub>2</sub>

Mit der Magnetschwebewaage wurden Dichtemessungen für überkritisches CO<sub>2</sub> durchgeführt. Die mit der Waage ermittelten Dichten von CO<sub>2</sub> bei 60 °C sind in **Abb. C.1** in Abhängigkeit vom Druck dargestellt. Außerdem sind Werte eingetragen, die aus einer Zustandsgleichung berechnet wurden (Span 1996). Ein Vergleich der gemessenen und berechneten Werte zeigt eine gute Übereinstimmung mit einer maximalen relativen Abweichung von 1,64 %.



**Abb. C.1:** Dichte von CO<sub>2</sub> bei 60 °C, durch Messung ermittelt sowie aus einer Zustandsgleichung berechnet (Span,Wagner: Span 1996).

## D. Ermittlung des Volumens der Kreislaufapparatur

### D.1 Löslichkeitsmessungen

Für alle Löslichkeitsmessungen muss sichergestellt sein, dass die Lösung tatsächlich gesättigt ist. Ob beim Erreichen einer konstanten Konzentration in der Kreislaufapparatur Sättigung vorliegt oder einfach nur bereits die gesamte vorgelegte Substanzmenge aufgelöst ist, lässt sich anhand der eingewogenen Substanzmenge abschätzen, sofern das Apparaturvolumen bekannt ist. Daher wird das Volumen des Kreislaufs experimentell ermittelt.

Hierfür wird die gesamte Apparatur bei Raumtemperatur betrieben. Bei zunächst geschlossenem Einlassventil V1 des Kreislaufs (Abb. 5.3) wird über die Spritzenpumpe der Apparaturteil zwischen Pumpe und V1 mit CO<sub>2</sub> bei 34 MPa gefüllt. Die Spritzenpumpe wird dabei im Modus „konstanter Druck“ betrieben. In diesem Betriebsmodus wird der Volumenstrom automatisch so angepasst, dass der Druck konstant beim vorgegebenen Wert bleibt. Nach einer Wartezeit von 30 bis 60 Minuten hat das CO<sub>2</sub> eine homogene und konstante Temperatur erreicht, und die Pumpe hört auf zu fördern. Das aktuelle Füllvolumen der Pumpe wird notiert, dann wird bei geschlossenem Auslassventil V2 das Einlassventil zum Kreislauf geöffnet. Dadurch wird der gesamte Kreislauf mit CO<sub>2</sub> bei 34 MPa gefüllt. Es wird erneut gewartet, bis sich ein thermisches Gleichgewicht eingestellt hat und die Pumpe nicht mehr fördert. Der aktuelle Füllstand der Pumpe wird wiederum notiert. Die Differenz zwischen den beiden Füllvolumina ergibt das Gesamtvolumen des Kreislaufsystems.

**Tab. D.1** zeigt die erhaltenen Ergebnisse für die beiden durchgeführten Versuche. Es ergibt sich ein Volumen des Kreislaufs von 24 ml.

**Tab. D.1: Versuchsdaten für die Ermittlung des Volumens der Kreislaufapparatur in der Variante für Löslichkeitsuntersuchungen.**

Versuch	Füllvolumen Pumpe / ml		Differenz / ml
	V1 geschlossen	V1 geöffnet	
1	126,71	102,81	23,90
2	102,39	78,73	23,66

## D.2 Beladungsmessungen

Für die Untersuchungen zur Beladungskinetik ist die genaue Kenntnis des Apparaturvolumens erforderlich, da das Volumen gemeinsam mit der eingewogenen Substanzmasse zur Berechnung der Substanzkonzentration in der überkritischen Lösung verwendet wird. Die Kalibrierung und die quantitative Analyse basieren auf den derart ermittelten Konzentrationswerten. Das Volumen des Kreislaufs muss hierfür sowohl ohne als auch mit Beladungszelle bekannt sein.

Die Durchführung der Versuche zur Ermittlung des Apparaturvolumens erfolgt entsprechend wie im vorigen Abschnitt beschrieben. Hierbei ist zunächst die Beladungszelle aus dem Kreislauf abgekoppelt. Dadurch kann wie oben beschrieben das Volumen des Kreislaufs ohne Beladungszelle ermittelt werden. Anschließend wird die Beladungszelle in den Kreislauf zugeschaltet und erneut das thermische Gleichgewicht abgewartet. Es werden somit je Versuch insgesamt drei Füllvolumina erhalten, aus denen das Volumen des Kreislaufs mit sowie ohne Beladungszelle berechnet werden kann. Die erhaltenen Werte sind in **Tab. D.2** aufgeführt. Es ergibt sich ein Volumen des Kreislaufs von  $16,7 \pm 0,05$  ml ohne Beladungszelle und  $20,0 \pm 0,05$  ml mit Beladungszelle.

**Tab. D.2: Versuchsdaten für die Ermittlung des Volumens der Kreislaufapparatur in der Variante für Beladungsmessungen. Bezeichnung der Füllvolumina: 1: Ventil V1 geschlossen; 2: Ventil V1 geöffnet, ohne Beladungszelle; 3: Ventil V1 geöffnet, mit Beladungszelle.**

Versuch	Füllvolumen Pumpe / ml			Differenz / ml	
	1	2	3	Kreislauf ohne Beladungszelle	Beladungszelle
1	101,11	84,38	81,03	16,73	3,35
2	79,49	62,78	59,45	16,71	3,33
3	59,43	42,78	39,43	16,65	3,35

## E. Geometrie der verwendeten Trägermaterialien

### Keramischer Monolith mit Washcoat beschichtet

Herkunft: Institut für Chemische Verfahrenstechnik der Universität Stuttgart

Länge:	20 mm	
Breite:	7 mm	
Höhe:	7 mm	
Volumen gesamt:	980 mm <sup>3</sup>	
Zahl der Kanäle auf Breite:	5	
Zahl der Kanäle auf Höhe:	5	
Gesamtzahl der Kanäle:	25	
Höhe der Kanäle:	1 mm	
Breite der Kanäle:	1 mm	
Volumen je Kanal:	20 mm <sup>3</sup>	
Gesamtvolumen Kanäle:	500 mm <sup>3</sup>	
Volumen reiner Träger:	480 mm <sup>3</sup>	
Außenoberfläche:	560 mm <sup>2</sup>	(Stirnfläche vernachlässigt)
Oberfläche je Kanal:	80 mm <sup>2</sup>	(Stirnfläche vernachlässigt)
Gesamtoberfläche Träger:	2560 mm <sup>2</sup>	(Stirnfläche vernachlässigt)

### Kieselgel (SiO<sub>2</sub>) in Tablettenform

Herkunft: Fluka, Produkt-Nr. 85347

Durchmesser:	11 mm	
Mittlere Dicke:	4 mm	(Zentrum: 4,5 mm; Rand: 3,5 mm)
Volumen einer Tablette:	380 mm <sup>3</sup>	
Volumen zweier Tabletten:	760 mm <sup>3</sup>	
Oberfläche je Tablette:	328 mm <sup>2</sup>	(Form angenähert als Zylinder)
Oberfläche je halbe Tablette:	208 mm <sup>2</sup>	(Form angenähert als Zylinder)
Oberfläche 1 Tablette halbiert:	416 mm <sup>2</sup>	
Oberfläche 2 Tabletten halbiert:	833 mm <sup>2</sup>	

## F. Abschätzung der Volumenänderung durch das Trägermaterial

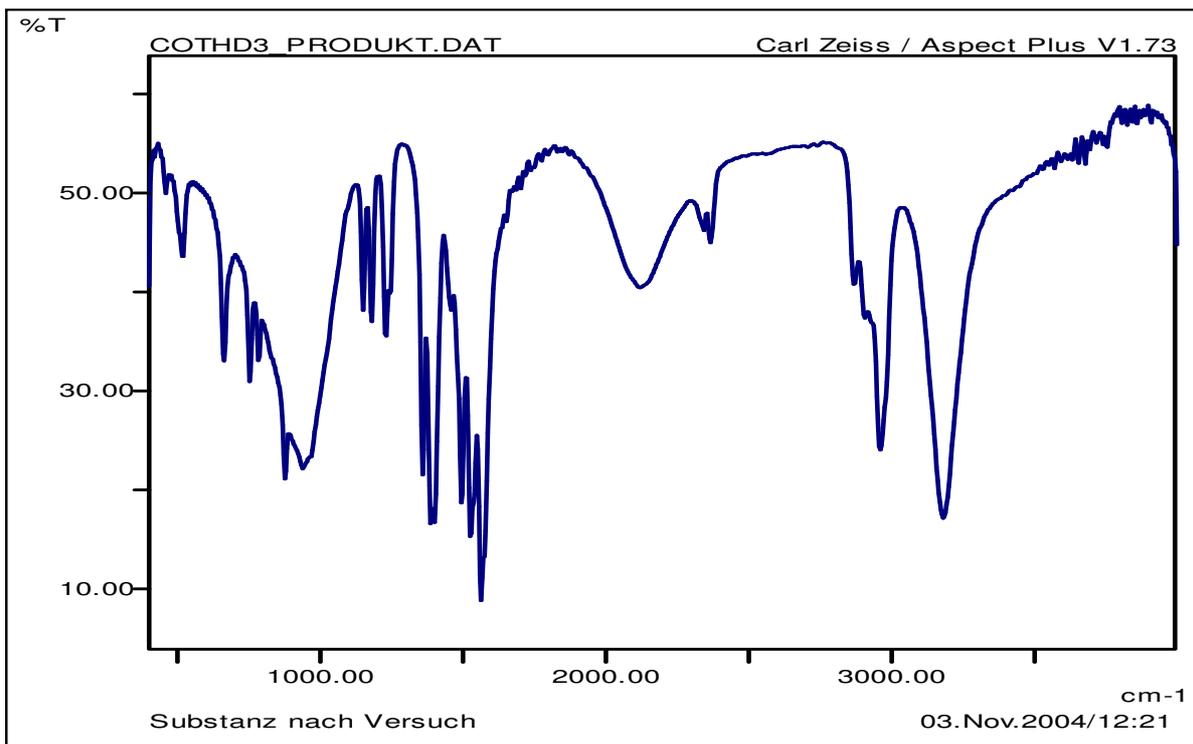
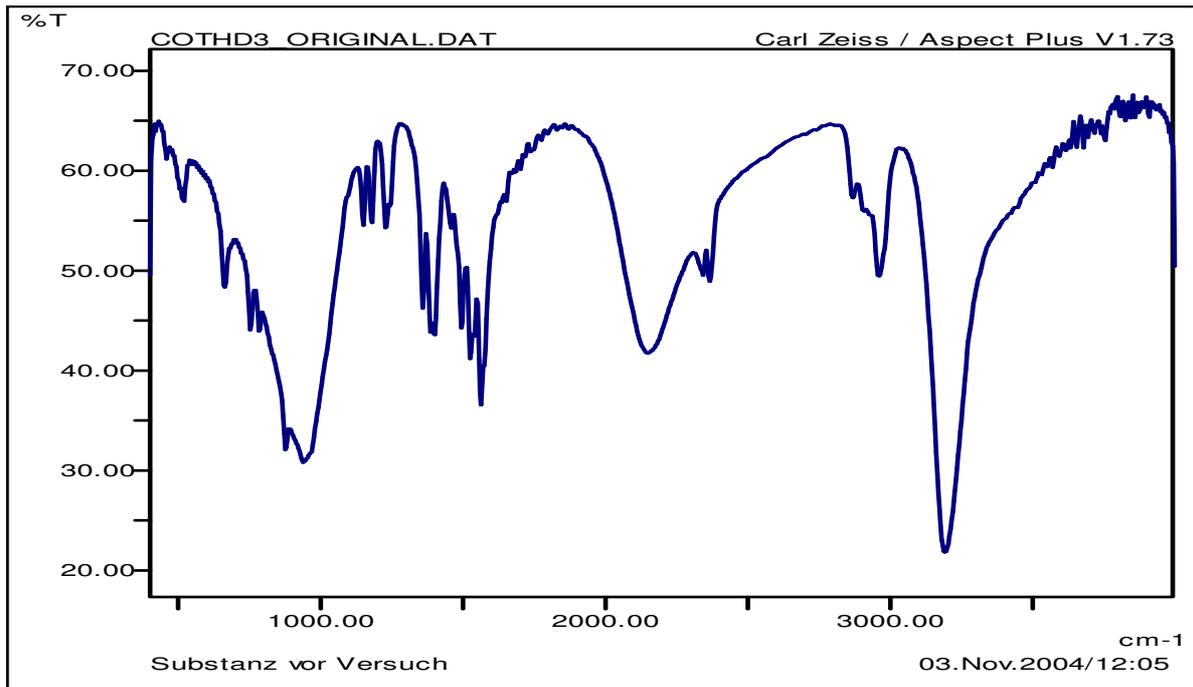
Bei den Experimenten zur Ermittlung der Beladungskinetik wird die Konzentration jeweils aus dem Apparaturvolumen ohne bzw. mit Beladungszelle errechnet. Die Ergebnisse der Versuche ohne Trägermaterial werden als Referenz für die Konzentrationsänderung durch die Vergrößerung des Apparaturvolumens bei Messungen mit Trägermaterial verwendet. Das Volumen des Trägermaterials selbst wird dabei vernachlässigt. Im folgenden soll überprüft werden, ob diese Vernachlässigung zulässig ist. Dazu sind in **Tab. F.1** die geometrischen Daten und die daraus berechneten Volumina für die beiden eingesetzten Trägermaterialien angegeben. Mit dem für die Konzentrationsberechnung relevanten Apparaturvolumen von 20,0 ml (mit Beladungszelle) ergeben sich die in Tab. F.1 angegebenen Fehler im Volumen bezogen auf den Wert ohne Trägermaterialien. Der relative Fehler liegt für beide Trägermaterialien unter 4 %, so dass in Anbetracht des ohnehin relativ großen Gesamtfehlers eine Vernachlässigung des Trägervolumens gerechtfertigt erscheint.

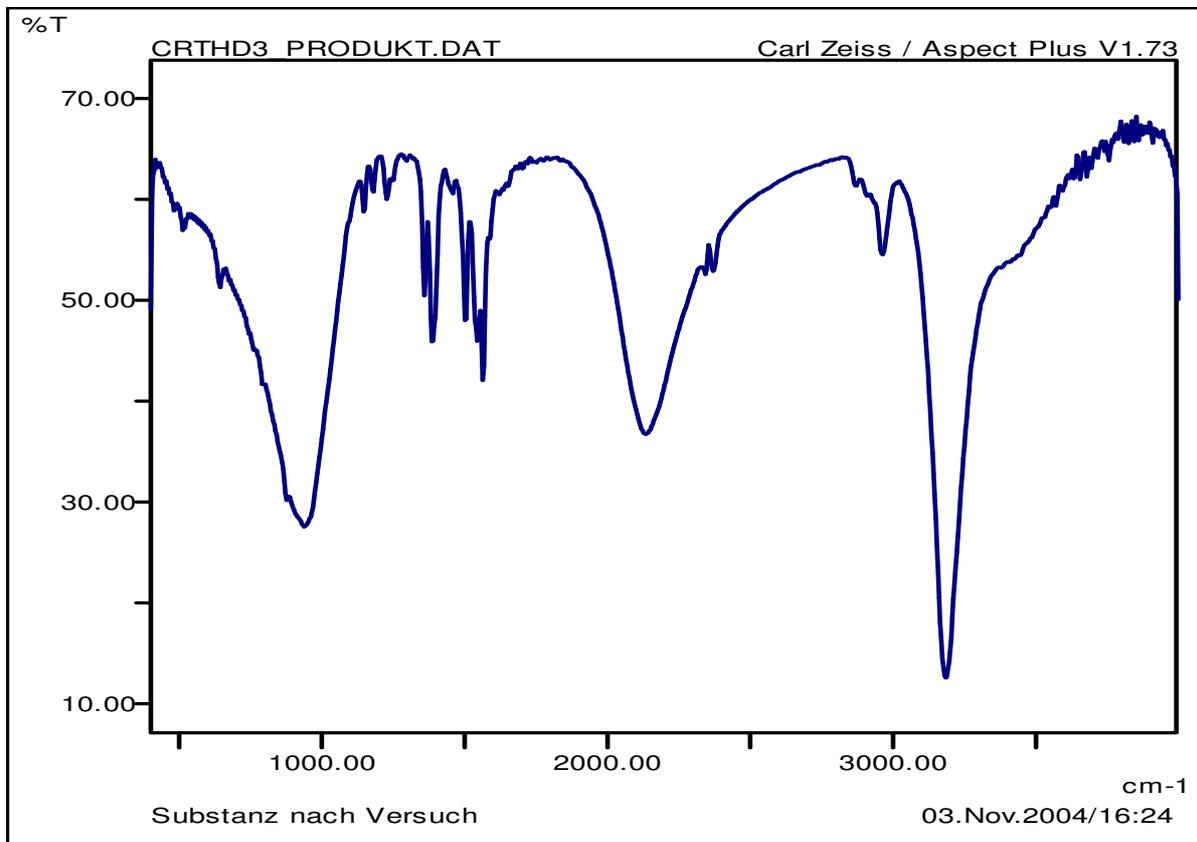
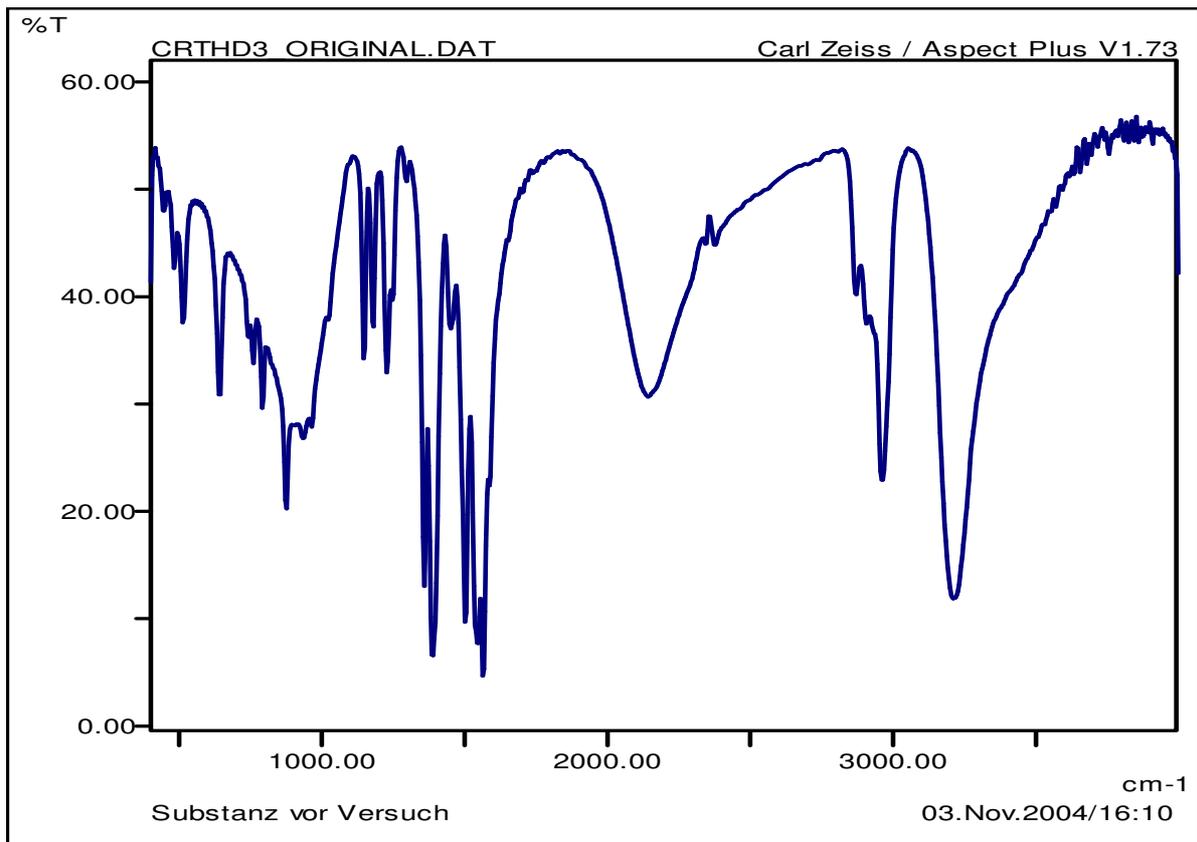
**Tab. F.1: Geometrische Daten für die beiden verwendeten Trägermaterialien sowie die daraus ermittelten Abweichungen im Volumen der überkritischen Lösung.**

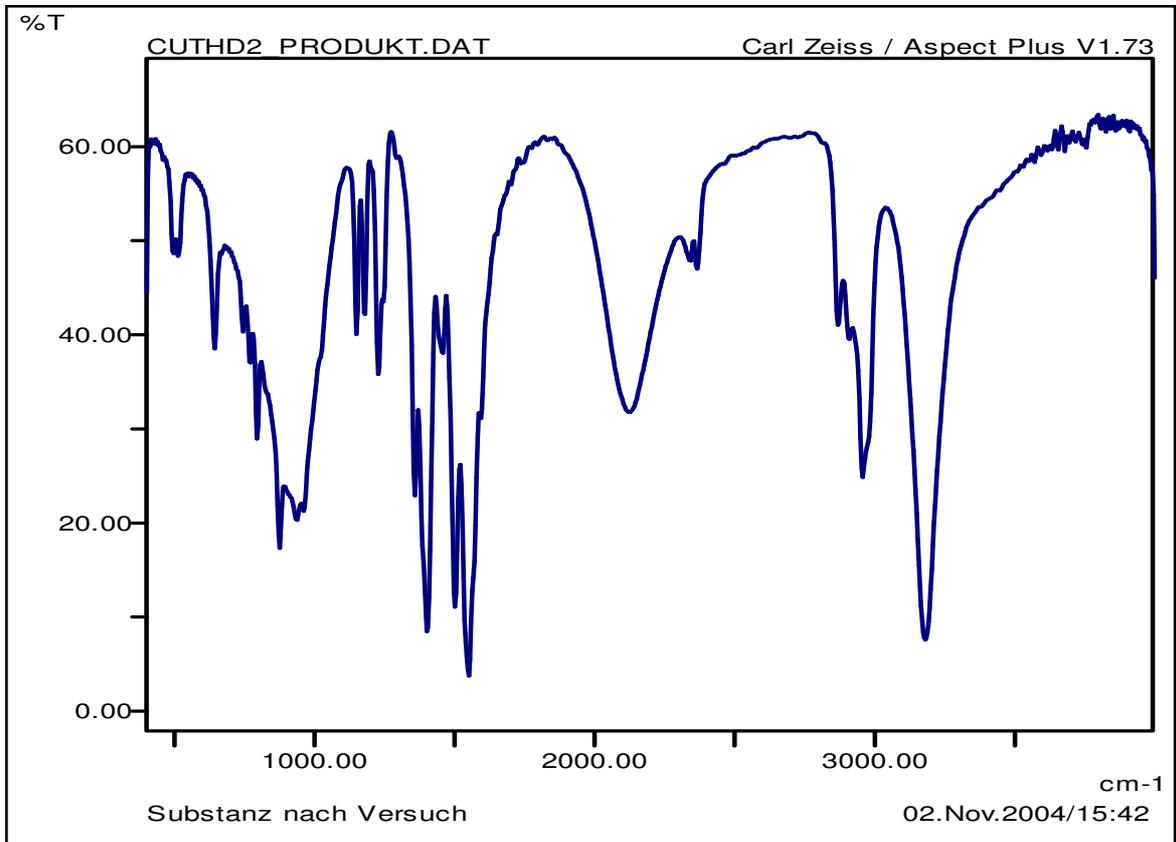
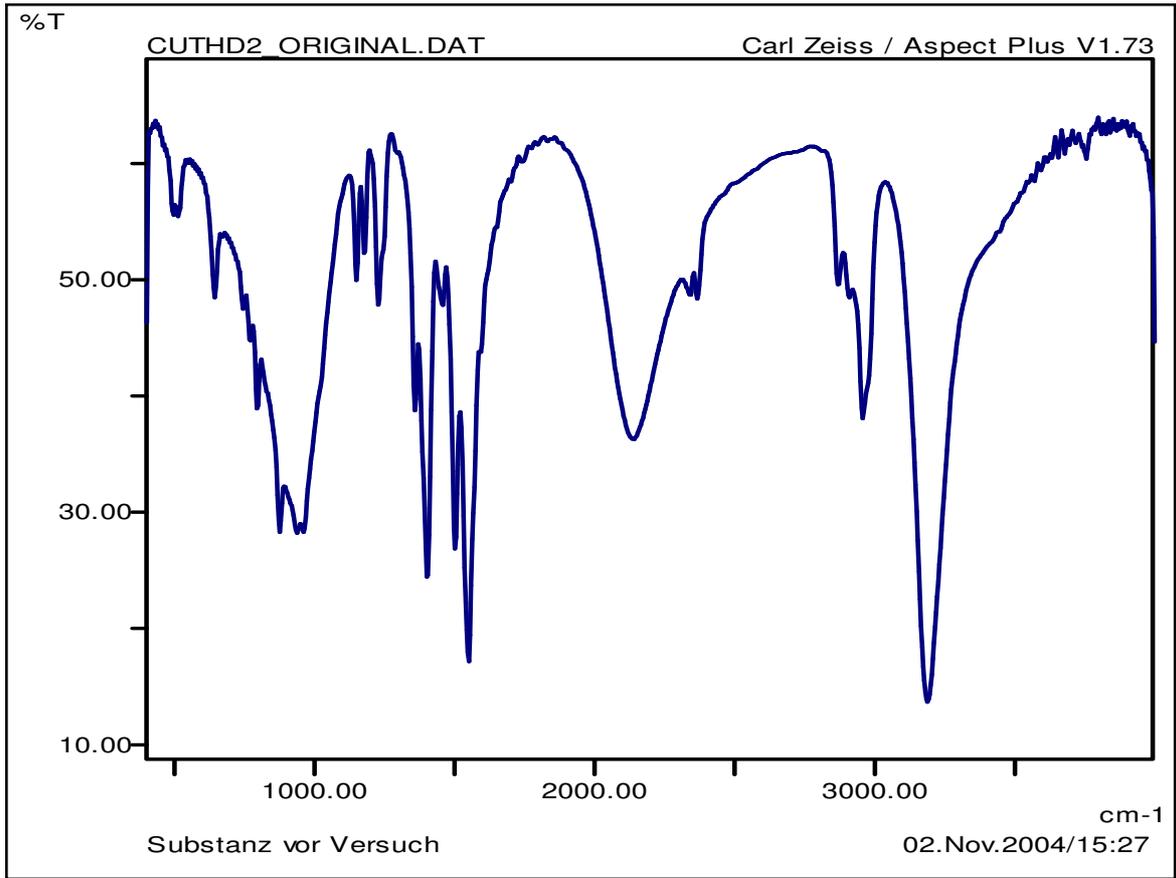
	Geometrie	Trägervolumen	Relativer Volumenfehler	
Monolith	Länge:	20 mm		
	Breite:	7 mm		
	Höhe:	7 mm		
	Höhe der Kanäle:	1 mm		
	Breite der Kanäle:	1 mm	0,48 ml	2,4 %
	Zahl der Kanäle:	25		
	Volumen je Kanal:	0,02 ml		
	Volumen der Kanäle:	0,50 ml		
	Volumen gesamt:	0,98 ml		
Kieselgel (2 Tabletten)	Durchmesser:	11 mm		
	Mittlere Dicke:	4 mm	0,76 ml	3,8 %
	Volumen einer Tablette:	0,38 ml		

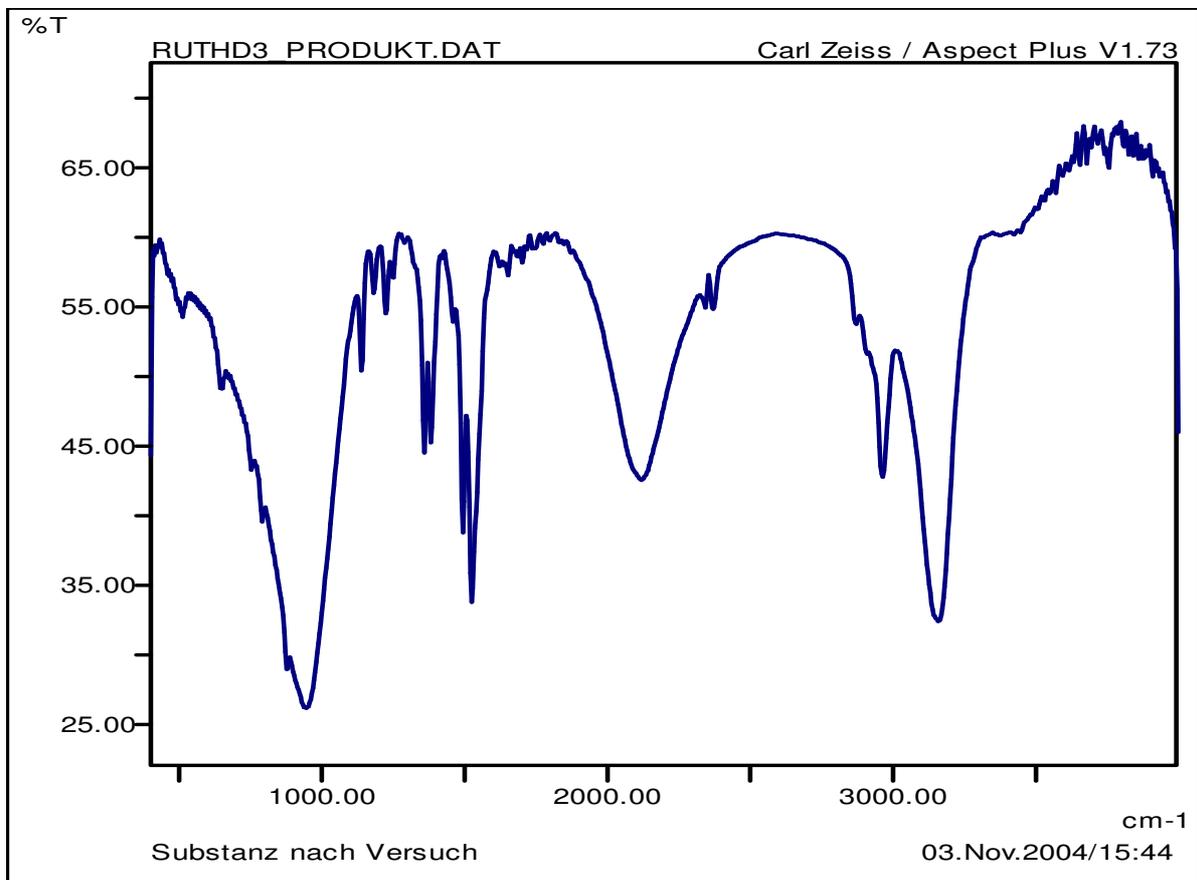
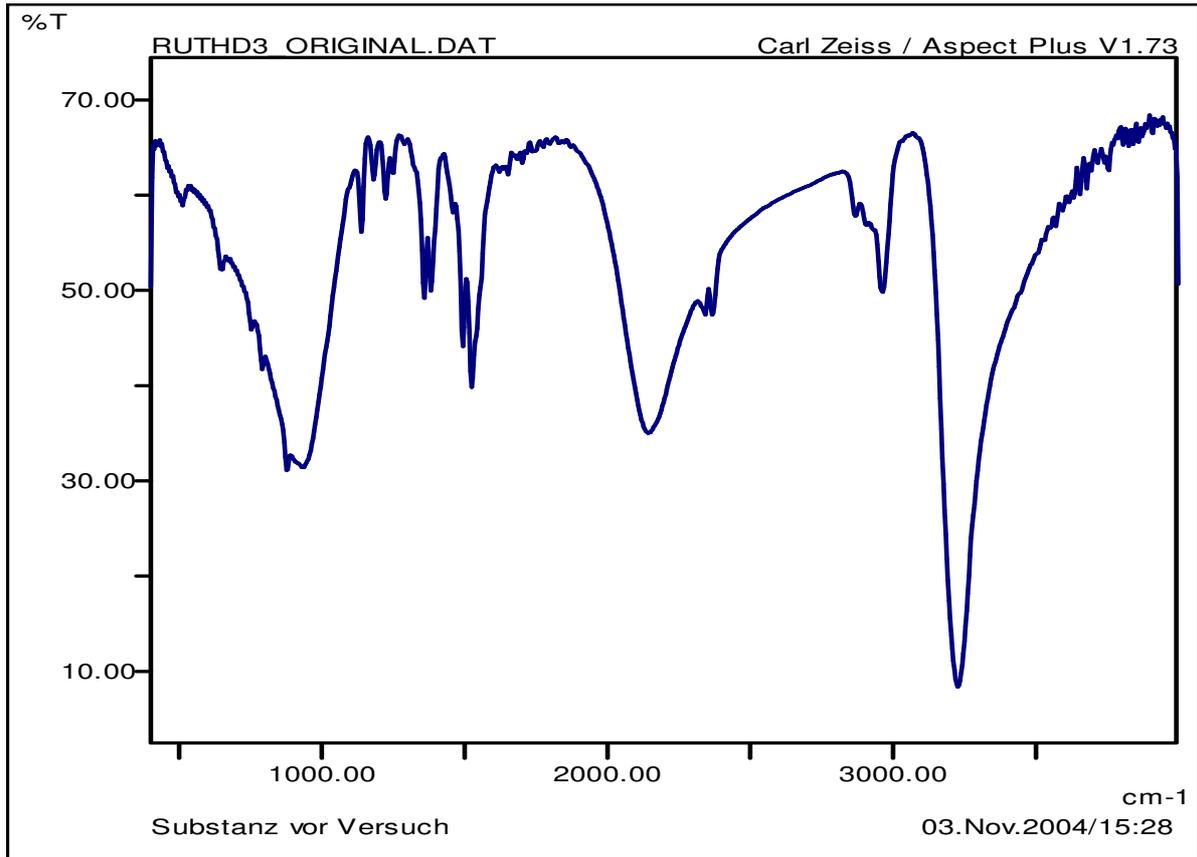
## G. IR-Spektren der untersuchten Metallverbindungen

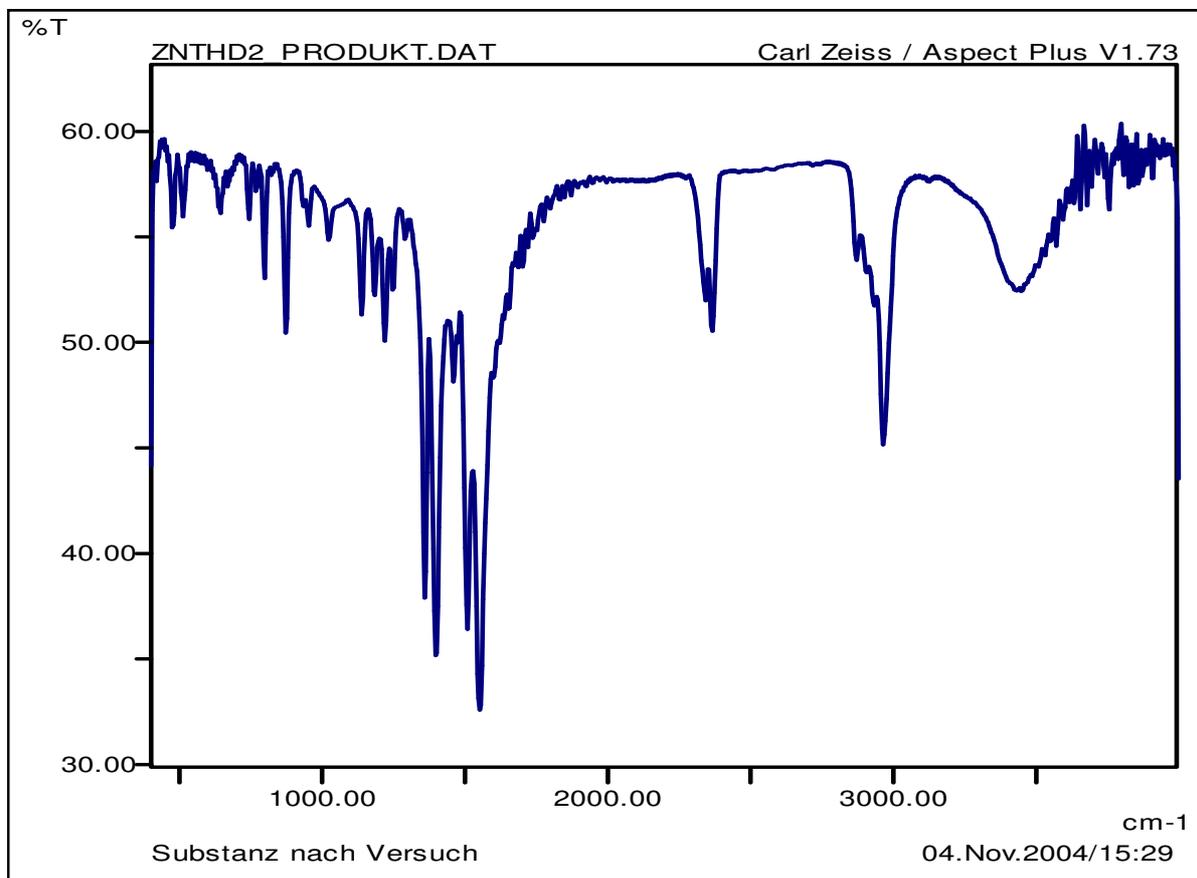
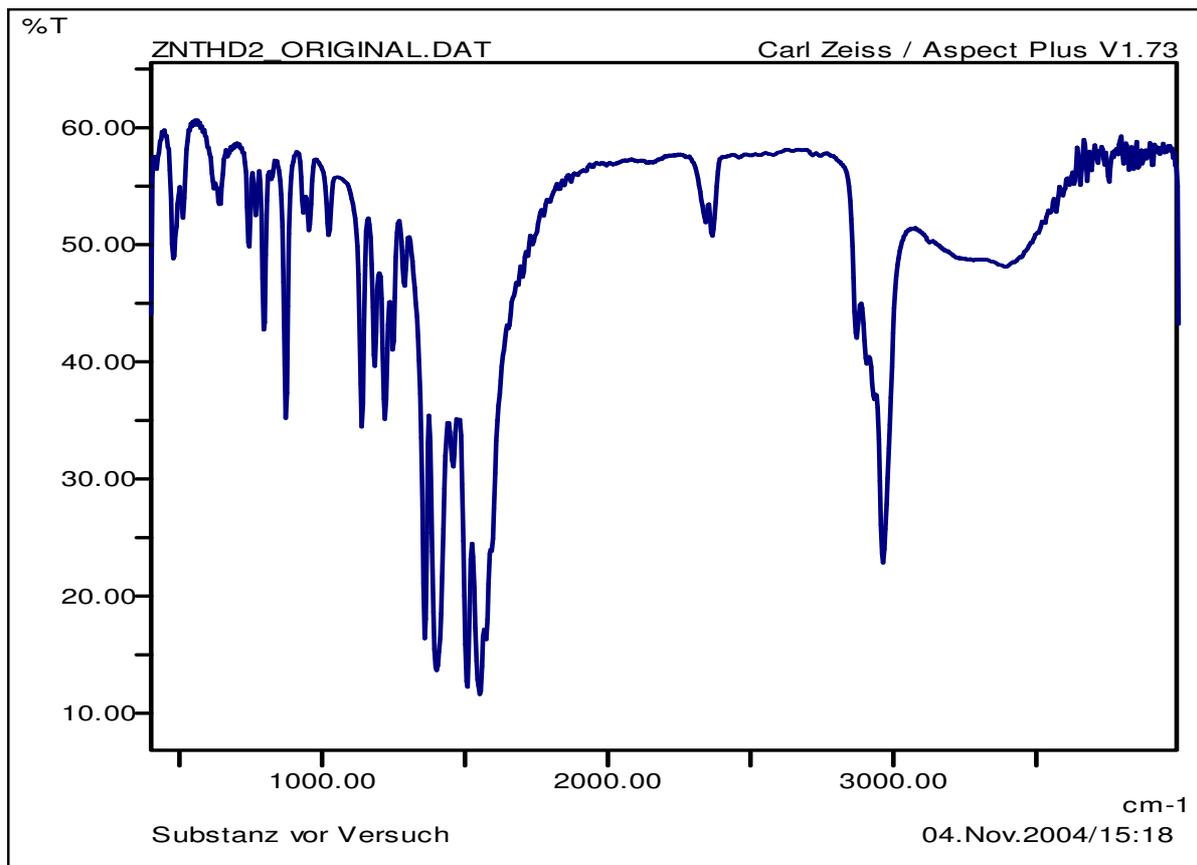
Um festzustellen, ob eine Zersetzung in  $\text{CO}_2$  erfolgte, wurden einige der für die Löslichkeitsmessungen eingesetzten Metallverbindungen nach der Messung mittels IR-Spektroskopie untersucht und mit der jeweiligen Originalsubstanz verglichen. Die erhaltenen IR-Spektren sind in den folgenden Abbildungen dargestellt.

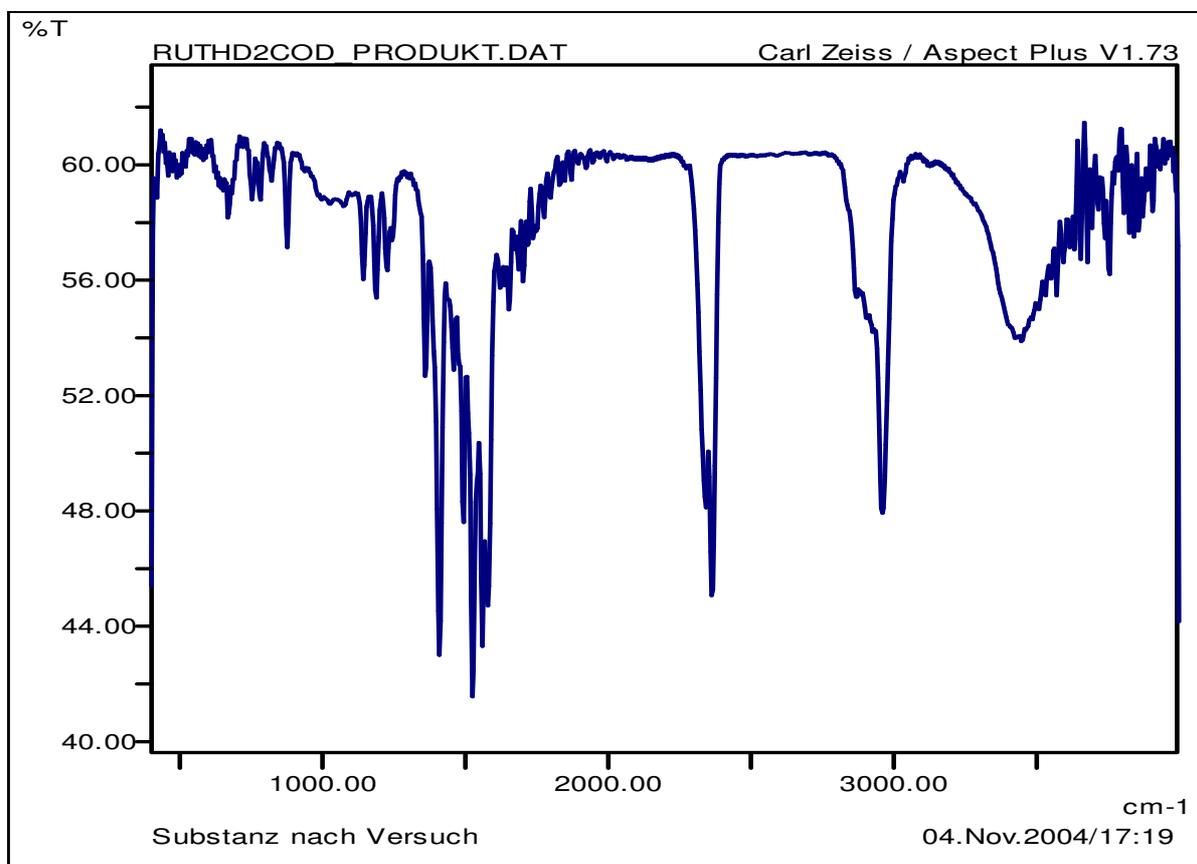
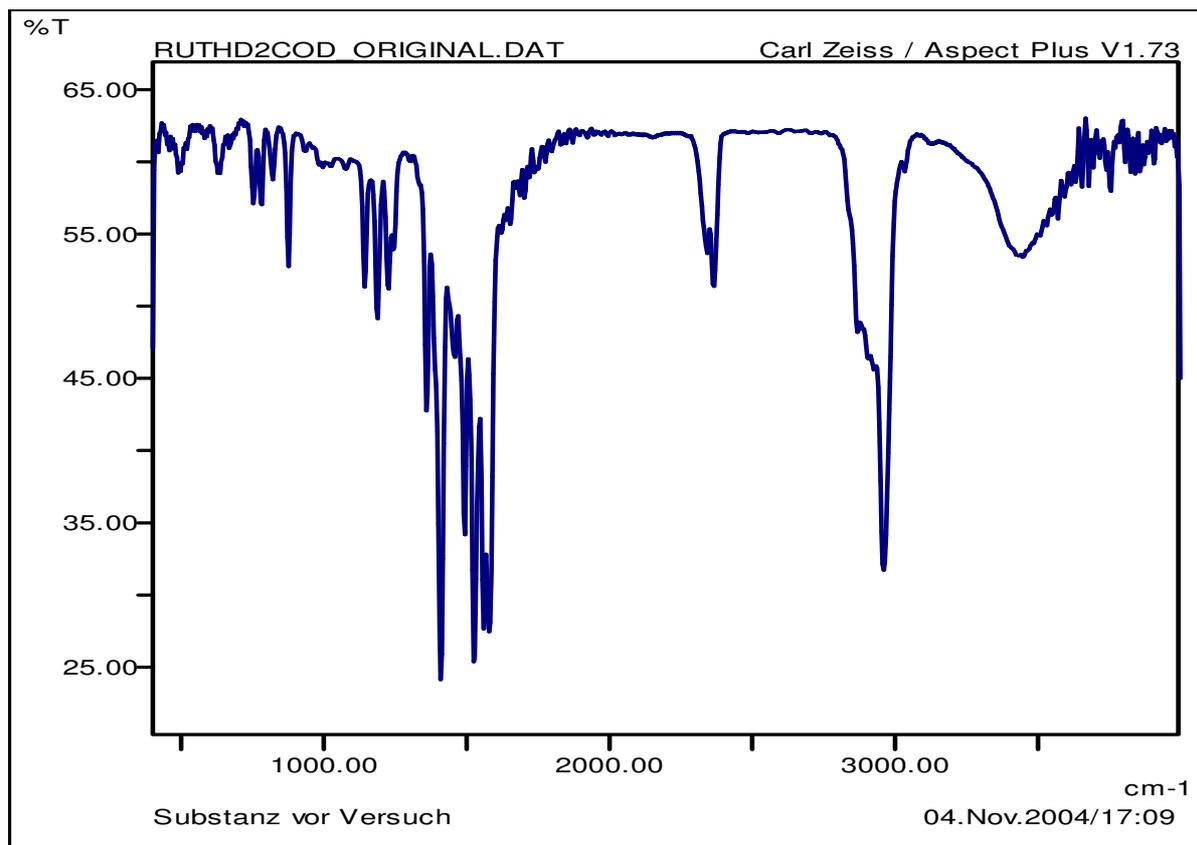


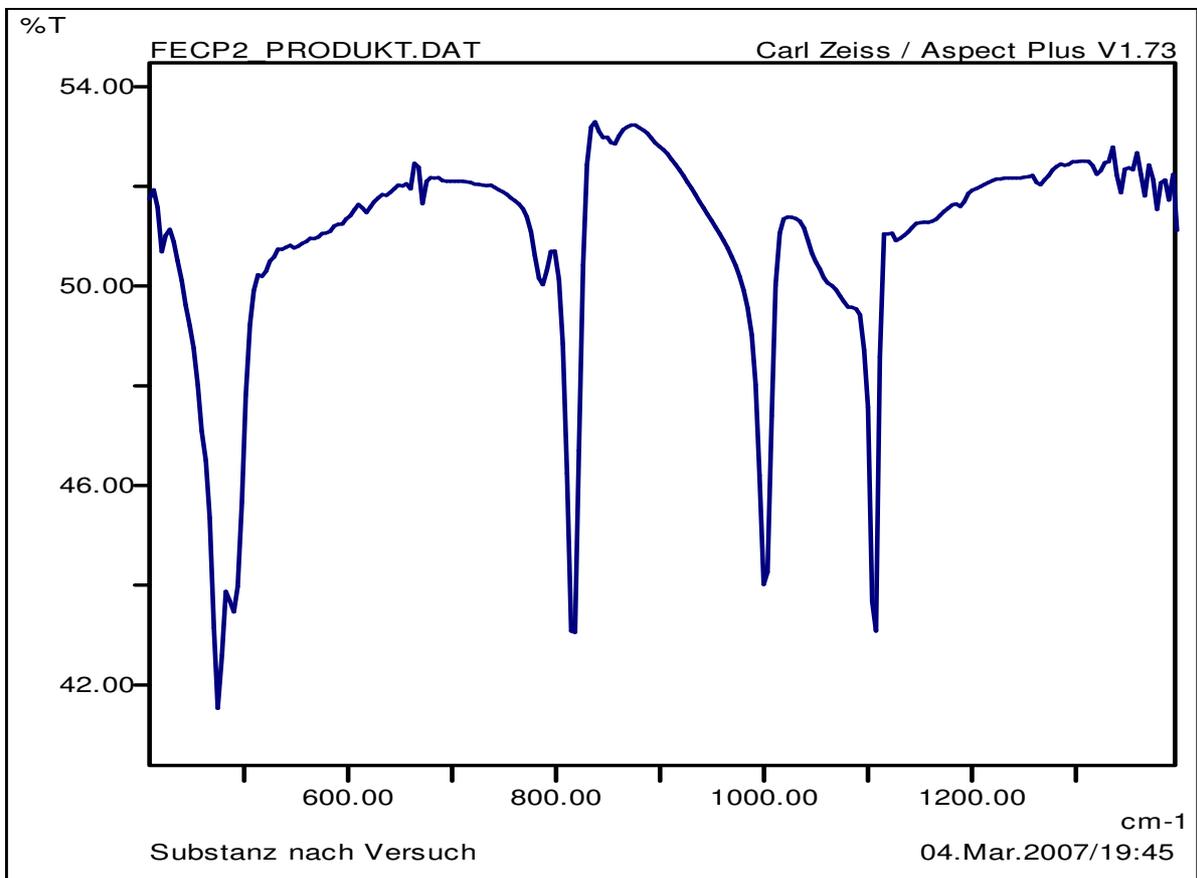
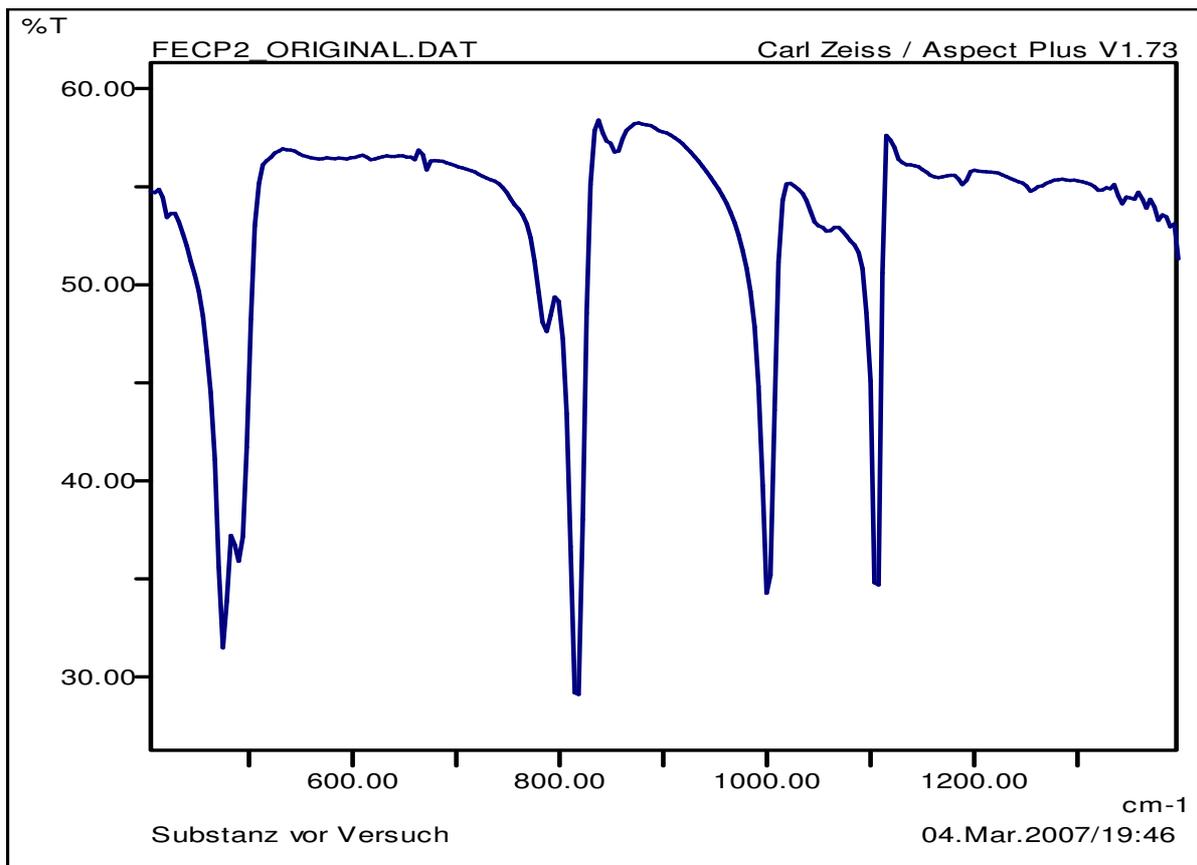


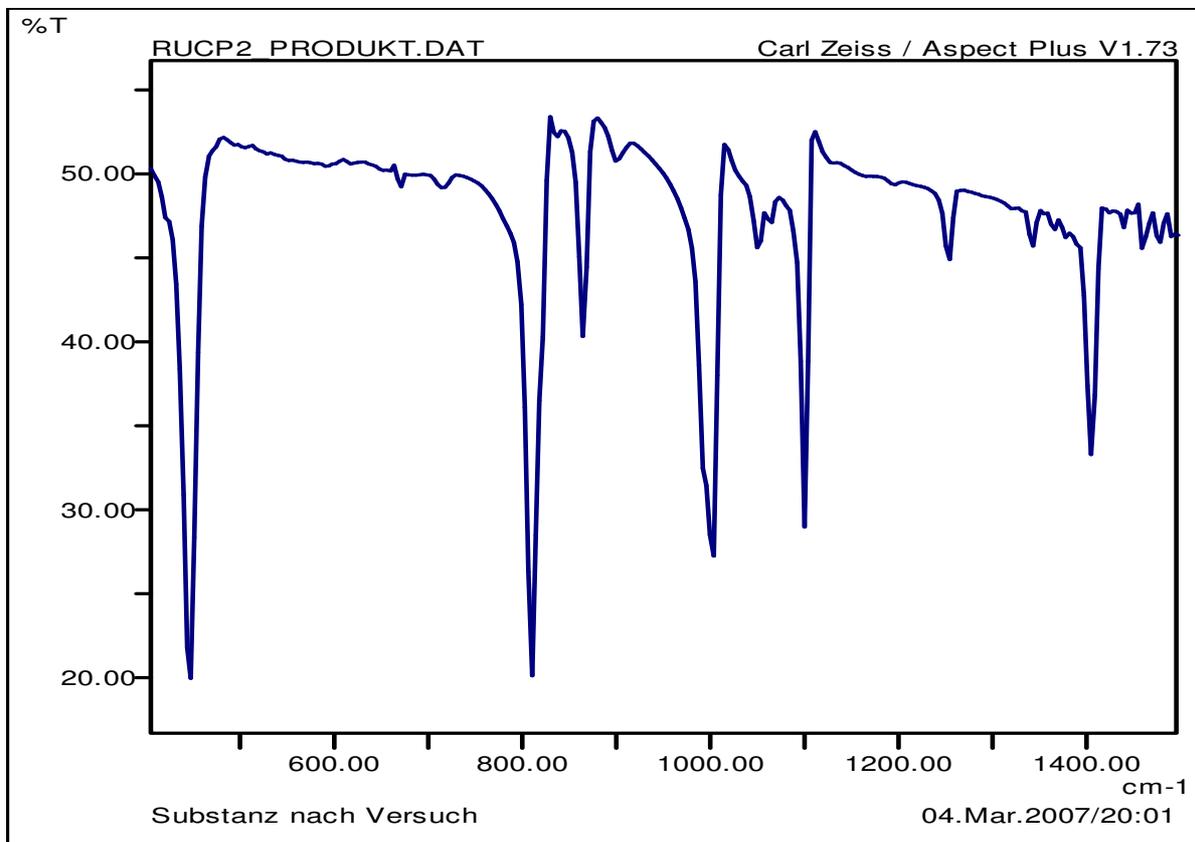
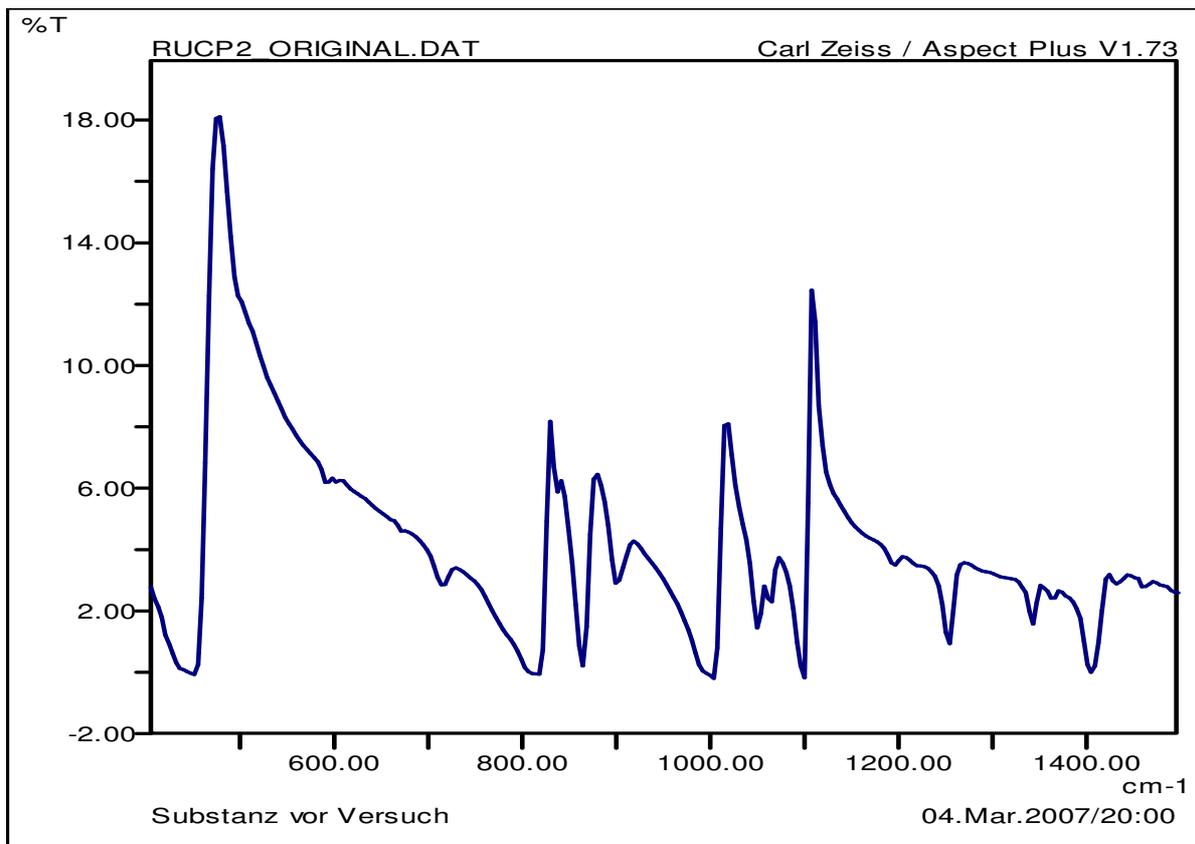












## H. Löslichkeitsdaten für Pt(cod)(me)<sub>2</sub> in CO<sub>2</sub>

40 °C

Druck MPa	CO <sub>2</sub> -Dichte kg/m <sup>3</sup>	Löslichkeit 10 <sup>-5</sup> mol mol <sup>-1</sup>
8,9	458,0	16
9,9	620,7	37
10,9	679,3	51
12,2	720,6	64
13,1	745,2	71
14,0	763,3	78
15,1	781,8	83
16,1	796,3	91
17,1	809,1	96
18,0	819,5	102
19,0	830,1	104
20,1	840,7	109
21,1	849,7	112
22,1	858,0	113
24,1	873,2	116
26,0	886,1	118
28,0	898,5	123
30,1	910,4	129

60 °C

Druck MPa	CO <sub>2</sub> -Dichte kg/m <sup>3</sup>	Löslichkeit 10 <sup>-5</sup> mol mol <sup>-1</sup>
8,9	230,6	0
10,0	290,0	5
11,0	357,8	8
12,0	434,4	20
13,0	505,4	31
13,9	556,4	75
15,0	604,1	95
16,1	640,5	120
17,1	667,0	128
18,1	689,3	151
19,1	708,5	158
20,2	726,8	173
21,1	740,2	188
22,1	753,7	199
23,2	767,1	210
24,2	778,2	214
25,5	791,5	223
27,2	807,2	242
28,7	819,7	245
30,4	832,7	260

80 °C

Druck MPa	CO <sub>2</sub> -Dichte kg/m <sup>3</sup>	Löslichkeit 10 <sup>-5</sup> mol mol <sup>-1</sup>
10,1	225,0	33
11,0	257,4	35
12,0	296,7	52
13,0	339,2	51
14,0	383,4	62
15,0	427,2	91
16,0	468,4	112
17,0	505,9	140
18,1	542,2	162
19,1	571,0	193
20,0	593,9	211
21,0	616,6	242
22,1	638,6	264
23,0	654,9	261
25,1	687,6	294
27,6	719,8	325
30,2	747,6	342

# I. Modellierung der Adsorptionskinetik mit MATLAB

## Hauptprozedur:

### Programmtext

### Erklärung

<code>load datei;</code>	erzeugt eine Matrix aus den Messdaten in der Datei
<code>x = datei(:, 1);</code>	erzeugt einen Vektor x aus der ersten Spalte der Matrix <i>datei</i>
<code>y = datei(:, 2);</code>	erzeugt einen Vektor y aus der zweiten Spalte der Matrix <i>datei</i>
<code>m0 = Anfangsmasse Komplex in mg;</code>	
<code>mTr = Trägermasse in g;</code>	
<code>Q = Beladungskapazität in mg g<sup>-1</sup>;</code>	
<code>fak = Q * mTr / m0;</code>	
<code>y = y ./ Q;</code>	Umrechnung von Beladung auf dimensionslosen Bedeckungsgrad
<code>sigma = ones(zahl, 1);</code>	Erzeugung des sigma-Vektors; <i>zahl</i> ist die Zahl der Messwerte
<code>sigma = 0.1 .* sigma;</code>	Annahme der Standardabweichung als 0,1 für alle Messwerte
<code>a = 0.1;</code>	nur irreversibles Modell, Festlegung des Startwertes für den Parameter a
<code>a1 = 0.0001;</code>	nur reversibles Modell, Festlegung des Startwertes für den Parameter a1
<code>a2 = 0.0001;</code>	nur reversibles Modell, Festlegung des Startwertes für den Parameter a2
<code>[parameter, ymod] = anpassung_adsmod_irr(x, y, sigma, a, fak)</code>	nur irreversibles Modell
<code>[parameter1, parameter2, ymod] = anpassung_adsmod_rev(x, y, sigma, a1, a2, fak)</code>	nur reversibles Modell
<code>plot(x, [y, ymod])</code>	Erstellen einer Grafik aus den experimentellen und berechneten Werten

## Funktionen:

### **function [parameter, ymodell] = anpassung\_adsmod\_irr(x, y, sigma, a, fak)**

*%* Übergabe der Messwerte x und y als Vektoren, der jeweiligen Standardabweichung sigma für jeden Messdatenpunkt als Vektor, des Parameters a als Skalar, des Wertes fak als Skalar.  
*%* Anpassung der Messdaten an ein Kinetikmodell für irreversible Adsorption.  
*%* a = k\*C0 ist der Anpassungsparameter des Modells.  
*%* fak = Q mTr / m0 ist eine Konstante, berechnet aus Beladungskapazität Q, Trägermasse mTr und eingesetzter Substanzmasse m0.  
*%* Durchführung einer Iteration mit Berechnung des Parameters a zur Ermittlung der besten  
*%* Anpassung; die Iteration wird beendet, wenn sich a in der 4. Nachkommastelle nicht mehr ändert.

```

% Rückgabe von parameter als Skalar (berechneter Parameter a), Rückgabe von ymodell als Vektor
% (berechnete y-Werte)
%
% Initialisierung der benötigten Parameter
alpha = 0;
beta = 0;
chisq = 0;
lambda = -1; % negatives lambda für Start der Iteration
parameter = 0; % neuer a-Wert
differenz = 1; % Abbruchkriterium für die Iteration
% Iterationsschleife
while differenz > 0.001 % Fehler des Parameterwerts maximal 0,1 %
    [parameter, chisq, lambdaneu, alpha, beta] = iteration_adsmod_irr(x, y, sigma, a, chisq, lambda,
        alpha, beta, fak)
    if lambdaneu > lambda
        differenz = 1 % Schleife soll auf jeden Fall fortgesetzt werden
    else
        differenz = abs((parameter - a)/parameter) % Bildung der relativen Abweichung von altem und
            % neuem a-Wert
    end;
    lambda = lambdaneu; % Übergabe des aktuellen lambda-Wertes
    a = parameter; % Übergabe des neuen a-Wertes
end;
% Berechnung der y-Werte
ymodell = (1 - exp((1-fak) .* parameter .* x)) ./ (fak - exp((1-fak) .* parameter .* x));

```

```

function [parameter1, parameter2, ymodell] = anpassung_adsmod_rev(x, y, sigma, a1, a2, fak)
% Übergabe der Messwerte x und y als Vektoren, der jeweiligen Standardabweichung sigma für jeden
% Messdatenpunkt als Vektor, der Parameter a1, a2 als Skalare, des Wertes fak als Skalar.
% Anpassung der Messdaten an ein Kinetikmodell für reversible Adsorption.
% Anpassungsparameter des Modells:
%  $a1 = k_a \cdot c_0$ 
%  $a2 = k_d$ 
%  $fak = Q \cdot m_{Tr} / m_0$  ist eine Konstante, berechnet aus Beladungskapazität Q, Trägermasse  $m_{Tr}$  und
% eingesetzter Substanzmasse  $m_0$ .
% Durchführung einer Iteration mit Berechnung der Parameter a1 und a2 zur Ermittlung der besten
% Anpassung; die Iteration wird beendet, wenn sich a1 und a2 in der 4. Nachkommastelle nicht mehr
% ändern.
% Rückgabe von parameter1, parameter2 als Skalare (berechnete Parameter a1, a2), Rückgabe von
% ymodell als Vektor (berechnete y-Werte)
%
% Initialisierung der benötigten Parameter
alpha1 = 0;
alpha2 = 0;
alpha21 = 0;

```

```

alpha22 = 0;
beta1 = 0;
beta2 = 0;
chisq = 0;
lambda = -1; % negatives lambda für Start der Iteration
parameter1 = 0; % neuer a1-Wert
parameter2 = 0; % neuer a2-Wert
differenz = 1; % Abbruchkriterium für die Iteration
% Iterationsschleife
while differenz > 0.001 % Fehler des Parameterwerts maximal 0,1 %
    [parameter1, parameter2, chisq, lambdaneu, alpha11, alpha12, alpha21, alpha22, beta1, beta2] =
        iteration_adsmod_rev(x, y, sigma, a1, a2, chisq, lambda, alpha11,
            alpha12, alpha21, alpha22, beta1, beta2, fak)
    if lambdaneu > lambda
        differenz = 1 % Schleife soll auf jeden Fall fortgesetzt werden
    else
        d1 = abs((parameter1 - a1)/parameter1) % Bildung der relativen Abweichung von altem und
            % neuem a1-Wert
        d2 = abs((parameter2 - a2)/parameter2) % Bildung der relativen Abweichung von altem und
            % neuem a2-Wert
        differenz = max(d1,d2) % größte relative Abweichung von altem und neuem a-Wert
    end;
    lambda = lambdaneu; % Übergabe des aktuellen lambda-Wertes
    a1 = parameter1; % Übergabe des neuen a1-Wertes
    a2 = parameter2; % Übergabe des neuen a1-Wertes
end;
% Berechnung der y-Werte
b = (-1) .* (1 + fak + parameter2./parameter1); % Zwischenrechnung: b-Wert der negativen
    % Determinante 4ac-b^2
wurzel = sqrt(b.^2 - 4 .* fak); % Zwischenrechnung: Wurzel aus der Determinante -(4ac-b^2)
ymodell = 1./(2.*fak).*(b-wurzel).*(exp(parameter1.*wurzel.*x)-1)./(1-(b-wurzel)./(b+wurzel)
    .*exp(parameter1.*wurzel.*x)); % Berechnung von ymodell

```

```

function [a, chisq, lambda, alpha, beta] = iteration_adsmod_irr(x, y, sigma, a, chisq, lambda,
    alpha, beta, fak)

```

```

% Übergabe der Messwerte x und y als Vektoren, der jeweiligen Standardabweichung sigma für jeden
% Messdatenpunkt als Vektor, des Parameters a als Skalar, der Werte chisq und lambda als Skalar, des
% Wertes fak als Skalar.
% a = k*C0 ist der Anpassungsparameter des Modells
% fak = Q mTr / m0 ist eine Konstante
% Durchführung eines Iterationsschritts mit Berechnung des Parameters a zur Ermittlung der besten
% Anpassung; für den ersten Iterationsschritt muss ein negatives lambda übergeben werden, danach
% wird lambda jeweils neu berechnet; die Werte für a, chisq und lambda dürfen zwischen den
% einzelnen Aufrufen der Iteration nicht verändert werden; bei Erreichen einer ausreichend genauen
% Anpassung muss lambda auf null gesetzt werden, um die Iteration zu beenden.

```

```

% Verwendung der Funktion für irreversible Adsorption.
% Rückgabe von a, chisq und lambda als Skalare
%
aneu = 0; % Initialisierung von aneu (Skalar) als Berechnungsvariable für den Parameter a
chisqneu = 0; % Initialisierung von chisqneu (Skalar) als Berechnungsvariable für Chiquadrat
alphastrich = 0; % Initialisierung von alphastrich (Skalar) als Hilfsvariable
da = 0; % Initialisierung von da (Skalar) als Differenzschritt für den Parameter a
if lambda < 0 % erster Iterationsschritt
    lambda = 0.001; % Initialisierung von lambda
    [alpha, beta, chisq] = chiquadrat_adsmod_irr(x, y, sigma, a, fak); % Berechnung von alpha, beta,
                                                                    % chisq als Skalare

    chisqneu = chisq; % Übergabe des neuen Wertes
    aneu = a; % Startwert für angepassten Parameter
end;
alphastrich = alpha * (1 + lambda); % Bildung einer neuen Matrix aus alpha
da = beta / alphastrich; % Lösung der Gleichung für da
if lambda ~= 0 % falls noch nicht Ende der Iteration
    aneu = a + da; % Berechnung des neuen Parameterwertes
    [alphastrich, da, chisqneu] = chiquadrat_adsmod_irr(x, y, sigma, aneu, fak); % Berechnung von
                                                                    % chisq für neuen Parameterwert

    if chisqneu < chisq % falls Iteration erfolgreich
        lambda = lambda * 0.1; % lambda wird um Faktor 10 verringert
        chisq = chisqneu; % Übergabe des neuen, kleineren Wertes für Chiquadrat
        alpha = alphastrich; % Übergabe des neuen Wertes für alpha
        beta = da; % Übergabe des neuen Wertes für beta
        a = aneu; % Übergabe des neuen Wertes für a
    else % falls Iteration nicht erfolgreich
        lambda = lambda * 10; % lambda wird um Faktor 10 erhöht, chisq bleibt unverändert
    end;
end;

```

```

function [a1, a2, chisq, lambda, alpha11, alpha12, alpha21, alpha22, beta1, beta2] =
    iteration_adsmod_rev(x, y, sigma, a1, a2, chisq, lambda, alpha11,
    alpha12, alpha21, alpha22, beta1, beta2, fak)
% Übergabe der Messwerte x und y als Vektoren, der jeweiligen Standardabweichung sigma für jeden
% Messdatenpunkt als Vektor, der Parameter a1, a2 als Skalar, der Werte chisq und lambda als Skalar,
% des Wertes fak als Skalar.
% Anpassungsparameter des Modells:
% a1 = ka*c0
% a2 = kd
% fak = Q mTr / m0 ist eine Konstante
% Durchführung eines Iterationsschritts mit Berechnung der Parameterr a1, a2 zur Ermittlung der
% besten Anpassung; für den ersten Iterationsschritt muss ein negatives lambda übergeben werden,
% danach wird lambda jeweils neu berechnet; die Werte für a1, a2, chisq und lambda dürfen zwischen
% den einzelnen Aufrufen der Iteration nicht verändert werden; bei Erreichen einer ausreichend

```

```

% genauen Anpassung muss lambda auf null gesetzt werden, um die Iteration zu beenden.
% Verwendung der Funktion für reversible Adsorption
% Rückgabe von a1, a2, chisq und lambda als Skalare
%
a1neu = 0; % Initialisierung von a1neu (Skalar) als Berechnungsvariable für den Parameter a1
a2neu = 0; % Initialisierung von a2neu (Skalar) als Berechnungsvariable für den Parameter a2
chisqneu = 0; % Initialisierung von chisqneu (Skalar) als Berechnungsvariable für Chiquadrat
alphastrich11 = 0; % Initialisierung von alphastrich11 (Skalar) als Hilfsvariable
alphastrich12 = 0; % Initialisierung von alphastrich12 (Skalar) als Hilfsvariable
alphastrich21 = 0; % Initialisierung von alphastrich21 (Skalar) als Hilfsvariable
alphastrich22 = 0; % Initialisierung von alphastrich22 (Skalar) als Hilfsvariable
da1 = 0; % Initialisierung von da1 (Skalar) als Differenzschritt für den Parameter a1
da2 = 0; % Initialisierung von da2 (Skalar) als Differenzschritt für den Parameter a2
if lambda < 0 % erster Iterationsschritt
    lambda = 0.001; % Initialisierung von lambda
    [alpha11, alpha12, alpha21, alpha22, beta1, beta2, chisq] = chiquadrat_adsmod_rev(x, y, sigma, a1,
        a2, fak); % Berechnung von alpha, beta, chisq als Skalare
    chisqneu = chisq; % Übergabe des neuen Wertes
    a1neu = a1; % Startwert für angepassten Parameter
    a2neu = a2; % Startwert für angepassten Parameter
end;
alphastrich11 = alpha11 * (1 + lambda); % Bildung einer neuen Matrix aus alpha
alphastrich12 = alpha12 * (1 + lambda); % Bildung einer neuen Matrix aus alpha
alphastrich21 = alpha21 * (1 + lambda); % Bildung einer neuen Matrix aus alpha
alphastrich22 = alpha22 * (1 + lambda); % Bildung einer neuen Matrix aus alpha
% Lösung des folgenden Gleichungssystems nach da1 und da2:
% alphastrich11 * da1 + alphastrich12 * da2 = beta1
% alphastrich21 * da1 + alphastrich22 * da2 = beta2
da1 = (beta1-alphastrich12*(alphastrich11*beta2-alphastrich21*beta1)/(alphastrich11*alphastrich22-
    alphastrich12*alphastrich21))/alphastrich11; % Lösung der Gleichung
    % für da1
da2 = (alphastrich11*beta2-alphastrich21*beta1)/(alphastrich11*alphastrich22-
    alphastrich12*alphastrich21); % Lösung der Gleichung für da2
if lambda ~= 0 % falls noch nicht Ende der Iteration
    a1neu = a1 + da1; % Berechnung des neuen Parameterwertes
    a2neu = a2 + da2; % Berechnung des neuen Parameterwertes
    [alphastrich11, alphastrich12, alphastrich21, alphastrich22, da1, da2, chisqneu] =
        chiquadrat_adsmod_rev(x, y, sigma, a1neu, a2neu, fak);
        % Berechnung von chisq für neuen Parameterwert
    if chisqneu < chisq % falls Iteration erfolgreich
        lambda = lambda * 0.1; % lambda wird um Faktor 10 verringert
        chisq = chisqneu; % Übergabe des neuen, kleineren Wertes für Chiquadrat
        alpha11 = alphastrich11; % Übergabe des neuen Wertes für alpha
        alpha12 = alphastrich12; % Übergabe des neuen Wertes für alpha
        alpha21 = alphastrich21; % Übergabe des neuen Wertes für alpha
        alpha22 = alphastrich22; % Übergabe des neuen Wertes für alpha
        beta1 = da1; % Übergabe des neuen Wertes für beta

```

```

    beta2 = da2; % Übergabe des neuen Wertes für beta
    a1 = a1neu; % Übergabe des neuen Wertes für a1
    a2 = a2neu; % Übergabe des neuen Wertes für a2
else % falls Iteration nicht erfolgreich
    lambda = lambda * 10; % lambda wird um Faktor 10 erhöht, chisq bleibt unverändert
end;
end;

```

**function [alpha, beta, chisq] = chiquadrat\_adsmod\_irr(x, y, sigma, a, fak)**

```

% Übergabe der Messwerte x und y als Vektoren, der jeweiligen Standardabweichung sigma für jeden
% Messdatenpunkt als Vektor, des Parameters a als Skalar (da nur 1 Parameter), des Faktors fak als
% Skalar
% a = k*C0 ist der Anpassungsparameter des Modells
% fak = Q mTr / m0 ist eine Konstante
% Berechnung der Koeffizienten der Matrix alpha und des Vektors beta sowie der Chiquadrat-Summe
% chisq
% Verwendung der Funktion für irreversible Adsorption
% Rückgabe von alpha, beta und chisq als Skalare
%
alpha = 0.0; % Initialisierung
beta = 0.0; % Initialisierung
chisq = 0.0; % Initialisierung
datenzahl = length(x); % Anzahl der Messdaten
for k = 1 : datenzahl % Schleife über alle Messdaten
    xi = x(k); % k-ter Messwert von x
    [ymodell, dyda] = funktion_adsmod_irr(xi, a, fak); % Berechnung der Werte für y(xi) und der
                                                % Ableitung nach a
    sigmafaktor = 1.0 / (sigma(k)*sigma(k));
    ydifferenz = y(k) - ymodell; % Differenz zwischen gemessenem und berechnetem Wert
    alpha = alpha + sigmafaktor * dyda * dyda; % Berechnung von alpha (für Chiquadrat)
    beta = beta + ydifferenz * sigmafaktor * dyda; % Berechnung von beta (für Chiquadrat)
    chisq = chisq + ydifferenz * ydifferenz * sigmafaktor; % Berechnung von Chiquadrat
end;

```

**function [alpha11, alpha12, alpha21, alpha22, beta1, beta2, chisq] = chiquadrat\_adsmod\_rev(x, y, sigma, a1, a2, fak)**

```

% Übergabe der Messwerte x und y als Vektoren, der jeweiligen Standardabweichung sigma für jeden
% Messdatenpunkt als Vektor, der Parameter a1, a2 als Skalar, fak als Skalar
% a1 = ka*c0
% a2 = kd
% fak = Q mTr / m0 ist eine Konstante
% Berechnung der Koeffizienten der Matrix alpha und des Vektors beta sowie der Chiquadrat-Summe
% chisq

```

```

% Funktion nach Modell für reversible Adsorption
% Rückgabe von alpha, beta und chisq als Skalare
%
alpha11 = 0.0; % Initialisierung
alpha12 = 0.0; % Initialisierung
alpha21 = 0.0; % Initialisierung
alpha22 = 0.0; % Initialisierung
beta1 = 0.0; % Initialisierung
beta2 = 0.0; % Initialisierung
chisq = 0.0; % Initialisierung
datenzahl = length(x); % Anzahl der Messdaten
for k = 1 : datenzahl % Schleife über alle Messdaten
    xi = x(k); % k-ter Messwert von x
    [ymodell, dyda1, dyda2] = funktion_adsmod_rev(xi, a1, a2, fak); % Berechnung der Werte für y(xi)
                                                                    % und der Ableitung nach a
    sigmafaktor = 1.0 / (sigma(k)*sigma(k));
    ydifferenz = y(k) - ymodell; % Differenz zwischen gemessenem und berechnetem Wert
    alpha11 = alpha11 + sigmafaktor * dyda1 * dyda1; % Berechnung von alpha (für Chiquadrat)
    alpha12 = alpha12 + sigmafaktor * dyda1 * dyda2; % Berechnung von alpha (für Chiquadrat)
    alpha21 = alpha21 + sigmafaktor * dyda2 * dyda1; % Berechnung von alpha (für Chiquadrat)
    alpha22 = alpha22 + sigmafaktor * dyda2 * dyda2; % Berechnung von alpha (für Chiquadrat)
    beta1 = beta1 + ydifferenz * sigmafaktor * dyda1; % Berechnung von beta (für Chiquadrat)
    beta2 = beta2 + ydifferenz * sigmafaktor * dyda2; % Berechnung von beta (für Chiquadrat)
    chisq = chisq + ydifferenz * ydifferenz * sigmafaktor; % Berechnung von Chiquadrat
end;

```

### **function [y, dyda] = funktion\_adsmod\_irr(x, a, fak)**

```

% Übergabe von Wert x als Skalar oder Vektor, Parameter a als Skalar
% a = k*C0 ist der Anpassungsparameter des Modells
% fak = Q mTr / m0 ist eine Konstante
% Funktion  $y = (1 - \exp((1-fak)*a*x)) / (fak - \exp((1-fak)*a*x))$ 
% Berechnung des Skalars oder Vektors y als Funktionswert von x sowie des Skalars oder Vektors
% dyda als Ableitung der Funktion nach dem Parameter a an der Stelle x
% Rückgabe von y und dyda
%
y = x; % Initialisierung von y
dyda = x; % Initialisierung von dyda
y = (1 - exp((1-fak) .* a .* x)) ./ (fak - exp((1-fak) .* a .* x)); % Berechnung von y
                                                                    % (komponentenweise)
dyda = x .* (1-fak).^2 .* exp((1-fak) .* a .* x) ./ (fak - exp((1-fak) .* a .* x)).^2; % Berechnung von
                                                                    % dyda (komponentenweise)

```

```

function [y, dyda1, dyda2] = funktion_adsmod_rev(x, a1, a2, fak)
% Übergabe von Wert x als Skalar oder Vektor, Parameter a1, a2 als Skalar, fak als Skalar.
% a1 = ka*c0
% a2 = kd
% fak = Q mTr / m0 ist eine Konstante
% Funktion nach Modell für reversible Adsorption
% Berechnung des Skalars oder Vektors y als Funktionswert von x sowie des Skalars oder Vektors
% dyda1, dyda2 als Ableitung der Funktion nach den Parametern a1, a2 an der Stelle x.
% Rückgabe von y und dyda1, dyda2.
%
y = x; % Initialisierung von y
dyda1 = x; % Initialisierung von dyda1
dyda2 = x; % Initialisierung von dyda2
b = (-1) .* (1 + fak + a2./a1); % Zwischenrechnung: b-Wert der negativen Determinante 4ac-b^2
wurzel = sqrt(b.^2 - 4 .* fak); % Zwischenrechnung: Wurzel aus der Determinante -(4ac-b^2)
y = 1 ./ (2.*fak) .* (b-wurzel) .* (exp(a1.*wurzel.*x) - 1) ./ (1 - (b-wurzel) ./ (b+wurzel) .*
    exp(a1.*wurzel.*x)); % Berechnung von y (komponentenweise)
% Ableitungen:
u = (b-wurzel) .* (exp(a1.*wurzel.*x) - 1); % Zähler der Funktion y
v = (2.*fak) .* (1 - (b-wurzel) ./ (b+wurzel) .* exp(a1.*wurzel.*x)); % Nenner der Funktion y
% Ableitungen nach a2:
dwurzelda2 = b./wurzel.*(-1./a1);
duda2 = (1-dwurzelda2).*(exp(a1.*wurzel.*x) - 1) + (b-wurzel).*(exp(a1.*wurzel.*x).*dwurzelda2);
dvda2 = (-2.*fak).*(((1-dwurzelda2).*(b+wurzel)-(b-wurzel).*(1+dwurzelda2))
    ./((b+wurzel).^2).*exp(a1.*wurzel.*x) + (b-wurzel)./(b+wurzel)
    .*exp(a1.*wurzel.*x).*dwurzelda2);
dyda2 = (duda2.*v-u.*dvda2)./v.^2; % Ableitung von y nach a2
% Ableitungen nach a1:
dbda1 = -1.*a2;
dwurzelda1 = b./wurzel.*(-1.*a2);
duda1 = (dbda1-dwurzelda1).*(exp(a1.*wurzel.*x) - 1)+(b-wurzel).*(exp(a1.*wurzel.*x)
    .*((wurzel.*x+a1.*dwurzelda1.*x)));
dvda1 = (-2.*fak).*(((dbda1-dwurzelda1).*(b+wurzel)-(b-wurzel).*(dbda1+dwurzelda1))
    ./((b+wurzel).^2).*exp(a1.*wurzel.*x)+(b-wurzel)./(b+wurzel)
    .*exp(a1.*wurzel.*x).*(wurzel.*x+a1.*dwurzelda1.*x)));
dyda1 = (duda1.*v-u.*dvda1)./v.^2; % Ableitung von y nach a1

```



ISBN: 978-3-86644-195-8

---

[www.uvka.de](http://www.uvka.de)