Lehrstuhl für Feststoff- und Grenzflächenverfahrenstechnik
Technische Universität München

Charakterisierung heterogener Feststoffoberflächen durch Erweiterung eines dielektrischen Kontinuumsmodells

Carsten Mehler

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Maschinenwesen der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs
- Dr.-Ing. -

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender:	Univ.-Prof. Dr.-Ing., Dr.-Ing. habil. Johann Stichlmair
Prüfer der Dissertation:	Univ.-Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Peukert
	Univ.-Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Arlt,
	Technische Universität Berlin
	Univ.-Prof. Dr.-Ing. Thomas Sattelmayer

Die Dissertation wurde am 14.1.2003 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Maschinenwesen am 22.9.2003 angenommen.

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand in den Jahren 1998 bis 2002 während meiner Tätigkeit am Lehrstuhl für Feststoff- und Grenzflächenverfahrenstechnik der Technischen Universität München.

Ich möchte an dieser Stelle all denen danken, die mich während der letzten Jahre unterstützt und gefördert haben. Zuerst sei mein verehrter Doktorvater, Herr Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Peukert genannt, der meine Arbeit mit wertvollen Ratschlägen und konstruktiven Gesprächen begleitete. Ihm gebührt mein besonderer Dank. Er hat mir stets die notwendige Gestaltungsfreiheit bei der Wahl des Themas und der Abfassung der Dissertation gewährt und großes Vertrauen entgegengebracht. Ebenso danke ich Herrn Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Arlt und Herrn Prof. Dr.-Ing. Thomas Sattelmayer für die bereitwillige Übernahme der Koreferate, sowie Herrn Prof. Dr.-Ing. Johann Stichlmair für die Führung des Prüfungsvorsitzes.

Bei Herrn Dr. Thomas Hocker möchte ich mich für die wertvollen Anregungen zur Lösung der Fredholm-Integrale bedanken. Herrn Dr. Andreas Klamt danke ich für die vielen Hilfestellungen bei der Einarbeitung in die COSMO-Theorie.

Allen Freunden, Kollegen und Mitarbeitern am Lehrstuhl möchte ich meinen herzlichen Dank für die kollegiale und freundschaftliche Atmosphäre aussprechen. Neben dem äußerst angenehmen Arbeitsklima werden mich auch die gemeinsamen Aktivitäten außerhalb des Universitätsalltags die Zeit am Lehrstuhl in bester Erinnerung behalten lassen. Bei Martin Götzinger und Holger Jung bedanke ich mich für die gute Zusammenarbeit und die fruchtbaren Diskussionen. Margot Kourkgy danke ich für die Unterstützung bei der Durchführung des experimentellen Teils. Stellvertretend für alle Kollegen am Lehrstuhl, zu denen ich eine freundschaftliche Beziehung aufbauen konnte, möchte ich Lutz Vogel, Martin Kirchhof und ganz besonders Michael Löffelmann für die konstante Unterhaltungsintensität in den letzten Jahren danken. Unvergessen werden für mich vor allem die gemeinsamen Erlebnisse während der Skiseminare bleiben.

Das größte Dankeschön aber gebührt meinen Eltern, Johanna und Bert Mehler, denen ich diese Arbeit widme. Ihre uneingeschränkte Förderung meiner Ausbildung und ihre liebevolle Unterstützung haben wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

München, im November 2003

Carsten Mehler

INHALTSVERZEICHNIS

1 EINLEITUNG 1

2 CHARAKTERISIERUNG VON FESTSTOFFOBERFLÄCHEN 3

2.1 Adsorptionsisothermen 3

2.1.1 Henry-Isotherme 5

2.1.2 Langmuir-Isotherme 8

2.1.3 BET-Isotherme 12

2.1.4 Hill-de Boer-Isotherme 13

2.1.5 Weitere Isothermengleichungen 15

2.1.6 Kompetitive Adsorption 15

2.2 Statische Gasphasenadsorptionsmessungen 17

2.2.1 Hamaker-Konstante und Oberflächenenergie 18

2.2.2 BET-Oberfläche 18

2.2.3 Porenradienverteilung 21

2.2.4 Häufigkeitsverteilung der Adsorptionsenergie 23

2.2.5 Zusammenfassung 26

2.3 Inverse Gaschromatographie 26

2.3.1 Versuchsaufbau 26

2.3.2 Adsorptionsisothermen 27

2.3.3 Oberflächenenergie 36

2.3.4 Zusammenfassung 37

2.4 Kontaktwinkelmessungen 39

2.4.1 Grundlagen 39

2.4.2 Interpretation nach Fowkes 42

2.4.3 Interpretation nach Owens-Wendt 43

2.4.4 Interpretation nach van Oss 44

2.4.5 Interpretation mit der Zustandsgleichung nach Berthelot 44

2.4.6 Kontaktwinkelmessungen an Pulvern 46

2.4.7 Zusammenfassung 47

3 EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNGEN 49

3.1 Verwendete Materialien 49

3.1.1 Aktivkohle 49

3.1.2 Lösungsmittel 53

3.1.3 Adsorptive 53

3.2 Gleichgewichtseinstellung im Schüttelkolben 54

3.2.1 Versuchsaufbau 54

3.2.2 Versuchsauswertung. 55

3.2.3 Versuchsergebnisse 59

4 DIELEKTRISCHE KONTINUUMSMODELLE 63

4.1 Abschirmladungsverteilung als Molekülcharakteristikum 63

4.1.1 Generierung der Abschirmfläche 63

4.1.2 Berechnung der Abschirmladungen 64

4.1.3 Physikalische Interpretation der σ-Profile 68

4.2 Intermolekulare Wechselwirkungen im COSMO-RS Modell 71

4.2.1 Berechnung des Segmentaktivitätskoeffizienten 71

4.2.2 Quantifizierung der Segment-Segment-Wechselwirkungen . . 77

4.3 Berechnung thermophysikalischer Daten. 79

4.3.1 Berechnung des Aktivitätskoeffizienten von X in S. 79

4.3.2 Berechnung ternärer Gleichgewichte. 81

4.3.3 Überprüfung der thermodynamischen Konsistenz. 82

5 ERWEITERUNG VON COSMO-RS AUF FESTSTOFFOBERFLÄCHEN . . 85

5.1 Regression mit sigma-Momenten 85

5.2 Berechnung der Segmentaktivitätskoeffizienten 91

5.3 Berechnung der sigma-Profile 94

5.3.1 Mathematische Problemstellung 94

5.3.2 Tikhonov-Regularisierung. 97

5.3.3 Projection onto Convex Sets (POCS) 102

5.4 Verifizierung der Methodik 110

6 DISKUSSION DER ERGEBNISSE 113

6.1 Physikalische Interpretation 113

6.1.1 Interpretation der Regressionsgleichungen 113

6.1.2 Interpretation der Segmentaktivitätskoeffizienten 115

6.1.3 Interpretation der σ-Profile 116

6.2 Auswahl der Adsorptive 118

6.3 Vergleich mit Modelloberflächen 122

7 ZUSAMMENFASSUNG 125

8 AUSBLICK 127

9 NOMENKLATUR 131

10 LITERATUR 139

A ANHANG 147

A.1 Grundlagen quantenchemischer Berechnungen 147

A.1.1 Berechnungsmethoden 147

A.1.2 Basissätze 149

A.1.3 Beispiel: GAUSSIAN 98 Berechnung von Coronenol 150

A.2 Henry-Koeffizienten und σ-Momente der verwendeten Adsorptivmoleküle 151

A.3 Grenzaktivitätskoeffizienten in Wasser 156

1 EINLEITUNG

Bei einer Vielzahl physikalischer Phänomene und verfahrenstechnischer Grundoperationen spielen Vorgänge an fest-flüssig Grenzflächen eine bedeutende Rolle. Beispiele hierfür sind die Partikelsynthese, die Kristallisation, die Dispergierung, die Agglomeration, die Benetzung und die Strukturbildung von Partikeln. Zum Verständnis dieser Grenzflächenvorgänge stellt die Erforschung der Eigenschaften von Feststoffoberflächen einen entscheidenden Schritt dar.

Zur Beschreibung von Feststoff-Fluid-Wechselwirkungen wird die Feststoffoberfläche oftmals als homogene Platte mit unendlicher Ausdehnung betrachtet. Werden die Wechselwirkungen rein aus theoretischen Überlegungen heraus bestimmt, stimmen die Ergebnisse nur mit Experimenten überein, bei denen die Annahme der ideal homogenen Oberfläche auch erfüllt ist. Dies ist jedoch nur bei sehr wenigen Feststoffen der Fall, deren Oberflächen unter großem apparativem Aufwand, wie beispielsweise im Ultrahochvakuum, erzeugt werden. Technische Feststoffoberflächen sind meist heterogen, d.h. sie weisen Fehlstellen, Versetzungen, Adsorbatschichten, Verunreinigungen etc. auf und weichen somit stark von der idealen Struktur ab. Da die Wechselwirkungseigenschaften der Feststoffe stark durch diese Inhomogenitäten bestimmt werden, ist die Beschreibung technischer Oberflächen bislang schwierig. Im Gegensatz zu homogenen Feststoffen, bei denen die Wechselwirkungseigenschaften durch einen einzigen Parameter beschrieben werden können, ist bei heterogenen Feststoffen eine verteilte Eigenschaftsfunktion zur Charakterisierung notwendig. Diese ist jedoch meist aufgrund der unbekannten Struktur der Feststoffoberfläche nicht zugänglich. Es existiert zwar eine Reihe von Analyseverfahren, um Feststoffe hinsichtlich unterschiedlicher Eigenschaften, wie beispielsweise der chemischen Zusammensetzung, der geometrischen Struktur oder anhand energetischer Parameter, zu charakterisieren. Jedoch können Feststoffoberflächen nicht anhand einfacher physikalischer Messgrößen beschrieben werden, wie dies beispielsweise bei Fluidmolekülen möglich ist.

Mit den Methoden der Quantenmechanik ist es gelungen, eine befriedigende, volltheoretische Beschreibung einzelner Moleküle oder Molekülcluster zu realisieren [1, 2]. Jedoch ist bereits die Beschreibung rein fluider Phasen auf der Grundlage mikroskopischer Gegebenheiten schwierig, da die Wechselwirkungen einer sehr großen Teilchenanzahl berücksichtigt werden müssen. Sollen Grenzflächenvorgänge an heterogenen Feststoffoberflächen betrachtet werden, wird diese Problemstellung noch weit komplexer. Deshalb behilft man sich zur Berechnung dieser Systeme mit verschiedenen Lösungsansätzen, wie beispiels-

weise molekulardynamischen oder Monte-Carlo Simulationen, bei denen Wechselwirkungen über Kraftfeldansätze angenähert werden. Ein anderer Weg wird mit sogenannten dielektrischen Kontinuumsmodellen beschritten, die eine aufwändige quantenchemische Betrachtung des einzelnen Moleküls erlauben. Dazu wird das Molekül in ein homogenes Kontinuum eingebettet, welches als perfekter elektrischer Leiter verstanden wird. Die Kontinuumsnäherung entspricht zwar nicht der Realität, bietet jedoch die Möglichkeit, Stoffe auf molekularer Ebene zu charakterisieren. Ein Beispiel für eine solche Methode ist das von Klamt 1993 entwickelte und 1995 für reale Stoffe generalisiertes Modell COSMO-RS (Conductor Like Screening Model for Real Solvents). Diese Methode erlaubt die Beschreibung von Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Molekülen, beruhend auf ihrer Charakterisierung durch den Kontinuumsansatz. Wesentliches Charakteristikum der Moleküle ist die Ladungsverteilung auf einer generierten Molekülobefläche. Klamt konnte zeigen, dass sich mit Hilfe dieses Verfahrens thermophysikalische Stoffdaten von Fluidgemischen allein auf der Basis quantenchemischer Methoden gut vorhersagen lassen [3, 4, 5, 6, 7, 8].

Aufgrund der unbekannten und hochkomplexen Struktur heterogener Feststoffe wird die Bestimmung der Ladungsverteilung auf Feststoffoberflächen durch quantenchemische Berechnungen in absehbarer Zeit nicht möglich sein, und man ist heute vom Ziel, Feststoffeigenschaften nur aufgrund theoretischer Überlegungen vorhersagen zu können, noch weit entfernt. Die Charakterisierung der Feststoffe kann jedoch auch durch die Bestimmung einer Eigenschaftsfunktion einer Modelloberfläche erfolgen, deren Eigenschaften äquivalent zu denen der realen Oberfläche sind. Die Erweiterung eines dielektrischen Kontinuumsmodells, um Feststoffoberflächen analog zu Fluidmolekülen durch die Oberflächenladungsverteilung beschreiben zu können, stellt somit ein attraktives Ziel dar.

Im Rahmen dieser Arbeit werden experimentell bestimmte Gleichgewichtskonstanten zur Quantifizierung der Wechselwirkungen zwischen Molekülen mit bekannten molekularen Eigenschaften und dem zu charakterisierenden Feststoff verwendet. Dazu werden Adsorptionsisothermen auf Aktivkohle gemessen, da Aktivkohle ein Beispiel für einen energetisch stark heterogenen Feststoff darstellt. Aus den auftretenden Wechselwirkungen der Adsorptive mit dem Feststoff soll die Oberflächenladungsverteilung des Feststoffes bestimmt werden. Die Adsorptivmoleküle dienen somit als Sonden für die Feststoffcharakterisierung.

2 CHARAKTERISIERUNG VON FESTSTOFFOBERFLÄCHEN

Feststoffoberflächen können anhand verschiedener physikalischer Eigenschaften wie beispielsweise der chemischen Zusammensetzung, der Struktur oder energetischer Parameter, charakterisiert werden. So dienen die Fouriertransformierte Infrarotspektroskopie (FT-IR) und massenspektroskopische Analysen zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Feststoffoberfläche [17]. Mittels Quecksilberporosimetrie wird die Porenradienverteilung mikroporöser Feststoffe bestimmt, und mit der Elektronenmikroskopie kann die Topographie der Feststoffe charakterisiert werden. Adhäsionseigenschaften werden oftmals mit Rasterkraftmikroskopen (Atomic Force Microscope, AFM) bestimmt [17]. Die Thermogravimetrie dient zur quantitativen und qualitativen Bestimmung der adsorbierten Moleküle auf der Feststoffoberfläche [17]. Die Röntgenspektroskopie und Auger Elektronenspektroskopie sind weit verbreitete Techniken, um die Oberflächenzusammensetzung und Oberflächenchemie von Feststoffen zu untersuchen [17, 18]. Für eine detaillierte Beschreibung dieser Verfahren sei auf die Literatur verwiesen.

In diesem Kapitel werden verschiedene Ansätze zur Charakterisierung der energetischen Eigenschaften von Feststoffoberflächen vorgestellt. Im Gegensatz zu Fluiden ist bei realen Feststoffen die direkte Bestimmung der Oberflächeneigenschaften, wie beispielsweise der Oberflächenenergie, nicht möglich. Deshalb bestimmt man zur Charakterisierung heterogener Feststoffoberflächen die Wechselwirkungen von flüssigen oder gasförmigen Stoffen mit der Feststoffoberfläche. Wie in Abbildung 2-1 gezeigt wird, dienen dabei polare und unpolare Moleküle mit bekannten physikalischen Eigenschaften als Sonden.

Zur Quantifizierung der Wechselwirkungen werden heute sowohl für industrielle Anwendungsfälle als auch in der Forschung standardmäßig Adsorptionsmessungen aus der Gas- oder Flüssigphase oder Kontaktwinkelmessungen durchgeführt.

2.1 Adsorptionsisothermen

Eine Möglichkeit zur Bestimmung der Wechselwirkungen zwischen den Sondenmolekülen und der Feststoffoberfläche ist die Messung von Adsorptionsisothermen aus der Gas- oder Flüssigphase. Die adsorbierte Stoffmenge Γ_x des Stoffes X auf dem Feststoff ist abhängig von der Adsorptivkonzentration c_x (Flüssigphasenadsorption) bzw. dem Partialdruck p_x (Gasphasenadsorption)

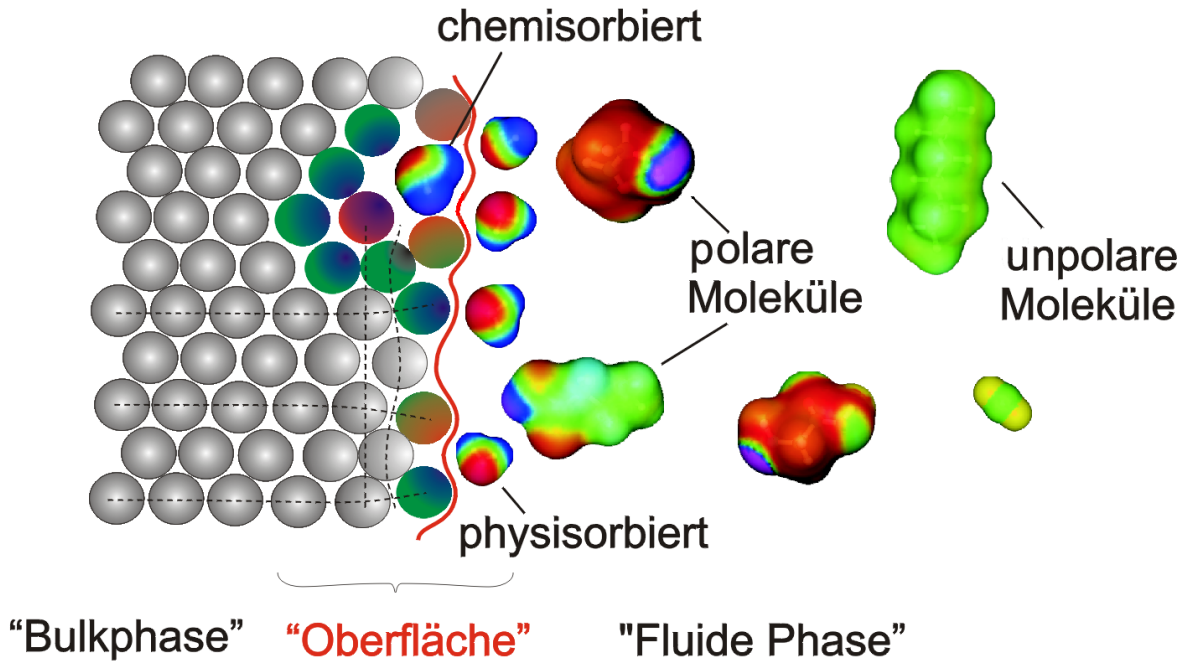

Abbildung 2-1: Charakterisierung heterogener Feststoffoberflächen durch Wechselwirkungen mit Sondenmolekülen

und dem Wechselwirkungspotential zwischen Adsorptiv und Adsorbens. Bei der Physisorption werden die Adsorptive durch disperse und elektrostatische Wechselwirkungen sowie durch Wasserstoffbrückenbindungen an die Adsorbensoberfläche gebunden. Treten kovalente Bindungen zwischen Adsorptiv und Adsorbens auf, spricht man von Chemisorption, die im Gegensatz zur Physisorption nur durch einen großen Energieeintrag reversibel ist.

Zur Beschreibung der Adsorptionsisothermen können unterschiedliche Isothermengleichungen verwendet werden, von denen sich einige theoretisch herleiten lassen. Meist sind jedoch die dabei getroffenen Annahmen, wie beispielsweise energetisch gleichwertige Adsorptionsplätze oder die Vernachlässigung von Adsorbat-Adsorbat Wechselwirkungen für reale Feststoffoberflächen nicht erfüllbar. Bei anderen Isothermengleichungen wird der Verlauf der Isotherme durch einen mathematischen Zusammenhang angenähert, d.h. die Anpassungsparameter haben keinen physikalisch fundierten Hintergrund. Die Parameter der Isothermengleichungen können für reale Stoffsysteme meist nicht rein theoretisch hergleitet werden und werden deshalb an den gemessenen Verlauf der Isotherme angepasst.

Die Feststoffeinflüsse sind jedoch bei allen Gleichungen in den Anpassungsparametern enthalten. Verwendet man physikalisch fundierte Modelle, können aus den Parametern Feststoffeigenschaften wie beispielsweise die Oberflächenenergie oder spezifische Wechselwirkungspotentiale mit einzelnen

Adsorptiven bestimmt werden. Beispiele für häufig verwendete Isothermengleichungen und deren Anwendungen zur Feststoffcharakterisierung werden im Folgenden vorgestellt.

Die meisten Isothermengleichungen wurden entweder für die Adsorption aus der Gasphase oder für die Adsorption aus der Flüssigphase entwickelt. Durch den Austausch von c_x bzw. p_x werden jedoch nahezu alle Gleichungen sowohl zur Beschreibung der Gas- als auch der Flüssigphasenadsorption verwendet. Obwohl die Flüssigphasenadsorption aus drei Komponenten (Adsorbens, Adsorptiv und Lösungsmittel) besteht und die Adsorptivmoleküle mit den Lösungsmittelmolekülen um die Adsorptionsplätze konkurrieren, wird oftmals zur Vereinfachung die Adsorption des Lösungsmittels vernachlässigt. Dessen Einfluss ist in den angepassten Parametern der Isothermengleichung enthalten. Bei Systemen mit hoher Adsorptivverdünnung können die Gleichungen aus den Abschnitten 2.1.1 bis 2.1.4 thermodynamisch hergeleitet werden und stimmen gut mit gemessenen Adsorptionsisothermen überein [56]. Bei höheren Konzentrationen können die Gesamtisothermen meist nicht mehr mit den im Folgenden vorgestellten Isothermengleichungen beschrieben werden, da der Einfluss der konkurrierenden Lösungsmitteladsorption über einen großen Konzentrationsbereich nicht konstant ist (s. Abschnitt 2.1.6).

2.1.1 Henry-Isotherme

Die Henry-Isotherme der Flüssigphasenadsorption

$$\Gamma_x = He_x \cdot c_x \tag{2-1}$$

bzw. der Gasphasenadsorption

$$\Gamma_x = He_{g,x} \cdot p_x \tag{2-2}$$

beschreibt einen linearen Zusammenhang zwischen der Adsorptivkonzentration c_x bzw. dem -partialdruck p_x und der adsorbierten Stoffmenge Γ_x mit dem Henry-Koeffizienten He_x (Flüssigphase) bzw. $He_{g,x}$ (Gasphase) als Proportionalitätskonstante [16]. Dabei wird angenommen, dass alle Adsorptionsplätze auf dem Feststoff energetisch gleichwertig sind und dass die Adsorbatmoleküle keinen Einfluss auf die Adsorption haben (Abbildung 2-2). Somit müssen die Abstände zwischen den Adsorbatmolekülen so groß sein, dass gegenseitige Wechselwirkungen vernachlässigt werden können. Die Henry-Isotherme ist deshalb nur bei sehr kleinen Beladungen gültig.

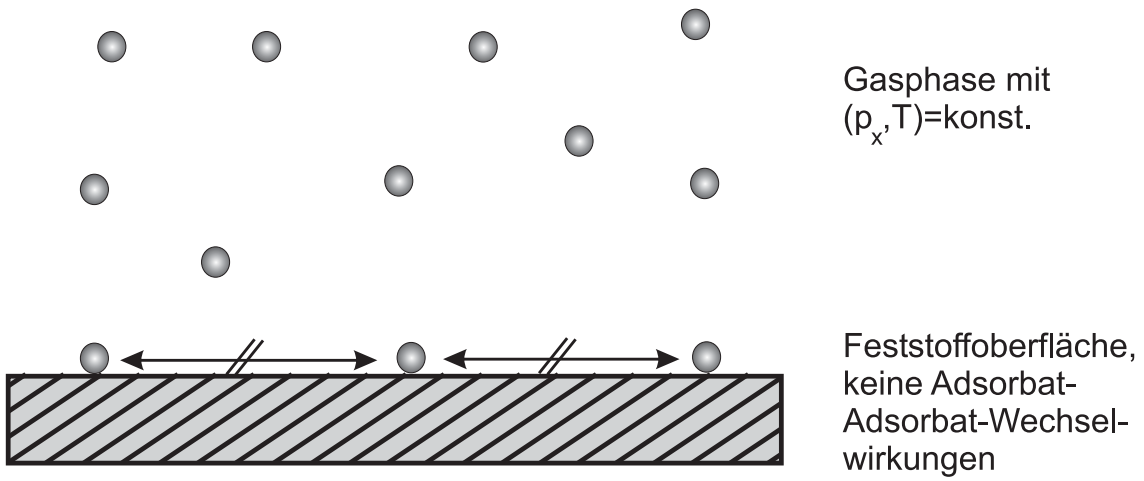

Abbildung 2-2: Adsorption im Henry-Modell

Die Grundlage für die Herleitung der Henry-Isotherme der Gasphasenadsorption ist Gl. 2-3 [19]:

$$\mu_G(T, p^\Theta) + RT\ln\left(\frac{p_x}{p^\Theta}\right) = \mu_G(T, p^\Theta) + RT\ln\left(\frac{p_x + \frac{RTd\Gamma_x}{dV_z}}{p^\Theta}\right) + \phi_{x,s} \qquad (2\text{-}3)$$

Eine ideale Gasphase bestehend aus Molekülen X, steht im thermodynamischen Gleichgewicht mit einer Adsorbatphase. Die Adsorbatphase verhält sich bezüglich der Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen wie ein ideales Gas und hat gegenüber dem Adsorbens S die Wechselwirkungsenergie $\phi_{x,s}$. $\mu_G(T, p^\Theta)$ ist das chemische Potential eines idealen Gases bei der Temperatur T und einem Referenzdruck p^Θ, R ist die allgemeine Gaskonstante. Der zweite Term stellt die Korrektur vom Druck p^Θ zum Partialdruck p_x unter Annahme idealen Gasverhaltens dar. Die rechte Seite der Gl. 2-3 enthält die Wechselwirkungsenergie $\phi_{x,s}$ zwischen Adsorptiv und Adsorbens, die für attraktive Wechselwirkungen negativ ist und damit zu einer positiven Beladung $d\Gamma_x$ in das spezifische Volumenelement dV_z führt. Der zweite Term der rechten Seite stellt somit die Korrektur von p^Θ zum Adsorbatdruck dar. Vernachlässigt man nun die Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen, wird der Einfluss des zusätzlichen Adsorbatdrucks vollständig durch diesen Term berücksichtigt [19]. Durch Umformung von Gl. 2-3 kann der Henry-Koeffizient der Gasphasenadsorption $He_{g,x}$ berechnet werden:

$$He_{g,x} = \frac{\Gamma_x}{p_x} = \frac{\int_0^{\Gamma_x} d\Gamma_x}{p_x} = \frac{1}{RT} \cdot \int_0^{V_z} \left[\exp\left(\frac{-\phi_{x,s}}{RT} \right) - 1 \right] dV_z \tag{2-4}$$

Zur Berechnung des Henry-Koeffizienten muss die Wechselwirkungsenergie $\phi_{x,s}$, die eine Funktion des spezifischen Volumens V_z ist, quantifiziert werden. Dazu vernachlässigt man zusätzliche Einflüsse durch rotatorische Aspekte und der Orientierung auf der Feststoffoberfläche und betrachtet die Adsorptivmoleküle vereinfacht als kugelförmig.

Unter der Voraussetzung einer planaren und energetisch homogenen Oberfläche mit der massenbezogenen Fläche A_z kann das spezifische Volumenelement V_z durch

$$dV_z = A_z dz \tag{2-5}$$

ersetzt werden. z ist der Abstand des Adsorptivs zum Feststoff. Für A_z wird oftmals die gemessene BET-Oberfläche des Feststoffes A_{BET} (s. Abschnitt 2.1.3) verwendet.

Somit gilt:

$$He_{g,x} = \frac{A_z}{RT} \int_0^{z_{max}} \left[\exp\left(\frac{-\phi_{x,s}(z)}{RT} \right) - 1 \right] dz \tag{2-6}$$

Die obere Integrationsgrenze z_{max} ist nicht bekannt, sie kann aber über

$$z_{max} = 8,5 \cdot 10^{-10}\,\mathrm{m} - D_{x,x} \tag{2-7}$$

bestimmt werden [19]. Diese Abschätzung ist grob, führt jedoch zu ausreichend exakten Ergebnissen, da das Wechselwirkungspotential mit steigendem Abstand z gegen Null strebt und die Lösung somit nur wenig sensitiv gegenüber Änderungen von z_{max} ist. $D_{x,x}$ ist der van der Waals'sche Abstand zweier Moleküle X, der dem van der Waals-Durchmesser entspricht und aus der kritischen Temperatur $T_{C,x}$ und dem kritischen Druck $p_{C,x}$ des Moleküls X abgeschätzt werden kann:

$$D_{x,x} = \sqrt[3]{\frac{3kT_{C,x}}{16\pi p_{C,x}}} \tag{2-8}$$

Maurer [19] konnte zeigen, dass sich der Wechselwirkungsparameter aus den kritischen Daten der Adsorptive und der Hamaker-Konstanten Ha_s des Feststoffes bestimmen lässt:

$$\phi_{x,s}(z) = -\frac{4\pi I_{x,s}\rho_s}{3(D_{x,s}+z)^3} \tag{2-9}$$

mit $I_{x,s}$ als Wechselwirkungskonstante zwischen X und S

$$I_{x,s} = \frac{9RD_{x,s}^3}{16\rho_s} \cdot \sqrt{\frac{2Ha_s}{\pi^3 D_{s,s}^3}} \cdot \frac{T_{C,x}}{\sqrt{p_{C,x}}} \tag{2-10}$$

Dabei stellt ρ_s die Dichte eines Feststoffmoleküls dar und $D_{x,s}$ und $D_{s,s}$ sind die van der Waals-Abstände der Moleküle X und S bzw. S und S, die aus dem arithmetischen Mittel der Einzeldurchmesser errechnet werden können, N_A ist die Avogadro-Zahl. Zur Herleitung der Gl. 2-9 und Gl. 2-10 sei auf die Literatur verwiesen [19, 20, 21].

Hamaker [22] berechnete die van der Waals'schen Wechselwirkungen zwischen kleinen Partikeln aus den paarweisen atomaren Wechselwirkungen. Er definierte dabei die Hamaker-Konstante als charakteristischen energetischen Feststoffparameter, der ein Maß für die mittleren, dispersen Wechselwirkungseigenschaften der Feststoffe darstellt. Die Hamaker-Konstante liefert jedoch keine Informationen über elektrostatische Eigenschaften, die Fähigkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen oder über die Verteilung des Wechselwirkungspotentials auf der Feststoffoberfläche.

Mit den Gln. 2-6 bis 2-10 lassen sich Henry-Koeffizienten unter Verwendung der kritischen Temperatur und des kritischen Drucks als Adsorptivparameter und der Hamaker-Konstanten als Feststoffparameter vorhersagen.

2.1.2 Langmuir-Isotherme

Langmuir veröffentlichte 1918 seine berühmte Isothermengleichung [27] zur Beschreibung der Flüssigphasenadsorption, die auf einem einfachen physikalischen Modell aufgebaut ist und eine Basis für viele andere Theorien darstellt. Die Langmuir'sche Adsorptionsisotherme konnte von Fowler und Guggenheim [24] auch mit den Methoden der statistischen Thermodynamik verifiziert werden. Bei niedrigen Beladungen können viele Adsorptionsisothermen durch die Langmuir-Gleichung gut beschrieben werden.

Bei diesem Modell nimmt man an, dass sich auf der Oberfläche eine bestimmte Anzahl Adsorptionsplätze $\Gamma_{max,x}$ befindet, die jeweils nur ein Molekül X binden können und deren Bindungsenergie für alle Moleküle gleich groß ist. Somit ist die Adsorptionsenergie auch unabhängig von der Anwesenheit anderer gebundener Moleküle. Weiterhin können die adsorbierten Moleküle den Adsorptionsplatz nicht wechseln und adsorbieren in einer einzigen Lage. Ist der Feststoff vollständig mit einer Schicht beladen, wird die Bindungsenergie für weitere Adsorptive gleich 0 gesetzt.

Von den möglichen Adsorptionsplätzen $\Gamma_{max,x}$ sind Γ_x vom Adsorptiv X besetzt und somit $\Gamma_{0,x} = \Gamma_{max,x} - \Gamma_x$ frei. Die Desorptionsrate $\dot{N}_{de,x}$ wird als proportional zur Zahl der adsorbierten Moleküle Γ_x mit $K_{de,x}\Gamma_x$ angenommen. Die Adsorptionsrate $\dot{N}_{ad,x}$ sei proportional zur Anzahl der freien Plätze $\Gamma_{0,x}$ und zur Konzentration c_x und beträgt

$$\dot{N}_{ad,x} = K_{ad,x} c_x \Gamma_{0,x} \tag{2-11}$$

$K_{ad,x}$ stellt dabei eine Geschwindigkeitskonstante dar, die aus der kinetischen Gastheorie abgeleitet werden kann. Im Gleichgewicht muss die Adsorptionsrate gleich der Desorptionsrate sein (Abbildung 2-3):

$$K_{de,x}\Gamma_x = K_{ad,x} c_x \Gamma_{0,x} = K_{ad,x} c_x \cdot (\Gamma_{max,x} - \Gamma_x) \tag{2-12}$$

Aus Gl. 2-12 folgt

$$K_{de,x}\Gamma_x + K_{ad,x} c_x \Gamma_x = K_{ad,x} c_x \Gamma_{max,x} \tag{2-13}$$

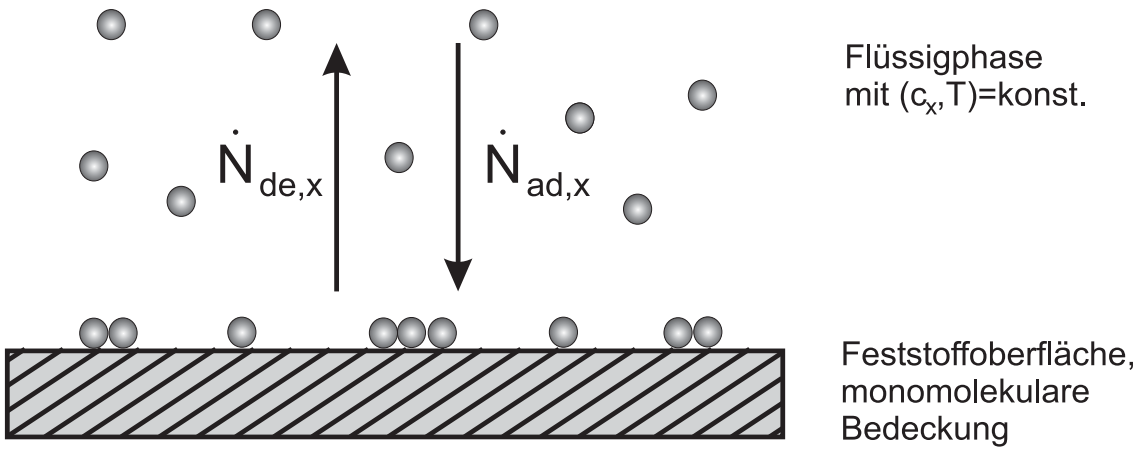

Abbildung 2-3: Adsorption im Langmuir-Modell

Damit gilt:

$$\Gamma_x = \Gamma_{max,x} \frac{K_{ad,x} c_x}{K_{de,x} + K_{ad,x} c_x} \tag{2-14}$$

Mit der Definition des Langmuir-Parameters $K_{L,x}$

$$K_{L,x} = \frac{K_{ad,x}}{K_{de,x}} \tag{2-15}$$

als Maß für die Bindungsenergie gilt:

$$\Gamma_x = \Gamma_{max,x} \cdot \frac{K_{L,x} \cdot c_x}{1 + K_{L,x} \cdot c_x} \tag{2-16}$$

Für die Gasphasenadsorption gilt analog:

$$\Gamma_x = \Gamma_{max,x} \cdot \frac{K_{Lg,x} \cdot p_x}{1 + K_{Lg,x} \cdot p_x} \tag{2-17}$$

Für sehr kleine Konzentrationen bzw. Partialdrücke wird Gl. 2-16 auf die Henry-Isotherme reduziert, da dann $K_{L,x} c_x << 1$ bzw. $K_{Lg,x} p_x << 1$.

Als Beispiel für eine Langmuir-Isotherme ist die Adsorption von Essigsäure aus wässeriger Lösung an Aktivkohle bei $T = 300$ K in Abbildung 2-4 dargestellt. Die zwei Parameter der Langmuir-Isotherme $K_{L,x}$ und $\Gamma_{max,x}$ werden an die experimentellen Daten angepasst. Durch die Umformung von Gl. 2-16 bzw. Gl. 2-17 kann die Langmuir-Isotherme in einer linearen Auftragung dargestellt werden, um $K_{L,x}$ und $\Gamma_{max,x}$ einfach bestimmen zu können:

$$\frac{c_x}{\Gamma_x} = \frac{1}{K_{L,x} \Gamma_{max,x}} + \frac{1}{\Gamma_{max,x}} c_x \tag{2-18}$$

Der Ordinatenabschnitt beträgt $1/(K_{L,x} \Gamma_{max,x})$ und die Steigung der Geraden entspricht $1/\Gamma_{max,x}$. Wie in Abbildung 2-5 für das Beispiel der Adsorption von Essigsäure aus wässeriger Lösung an Aktivkohle dargestellt, können $K_{L,x} = 287,44$ l/mol und $\Gamma_{max,x} = 1,864 \cdot 10^{-3}$ mol/g direkt aus der Geradensteigung und dem Schnittpunkt mit der c_x/Γ_x Achse bestimmt werden. Aus dem Wert von $\Gamma_{max,x}$ lässt sich bei Kenntnis des Platzbedarfs für ein Molekül die wirksame aktive Oberfläche des Feststoffes errechnen. Die Gültigkeit der Langmuir-Isotherme ist bei technischen Adsorbentien meist auf Werte von $\Gamma_x < 0,1\Gamma_{max,x}$ beschränkt, da bei höheren Beladungen die Bedingung der monomolekularen Bedeckung oftmals nicht erfüllt ist.

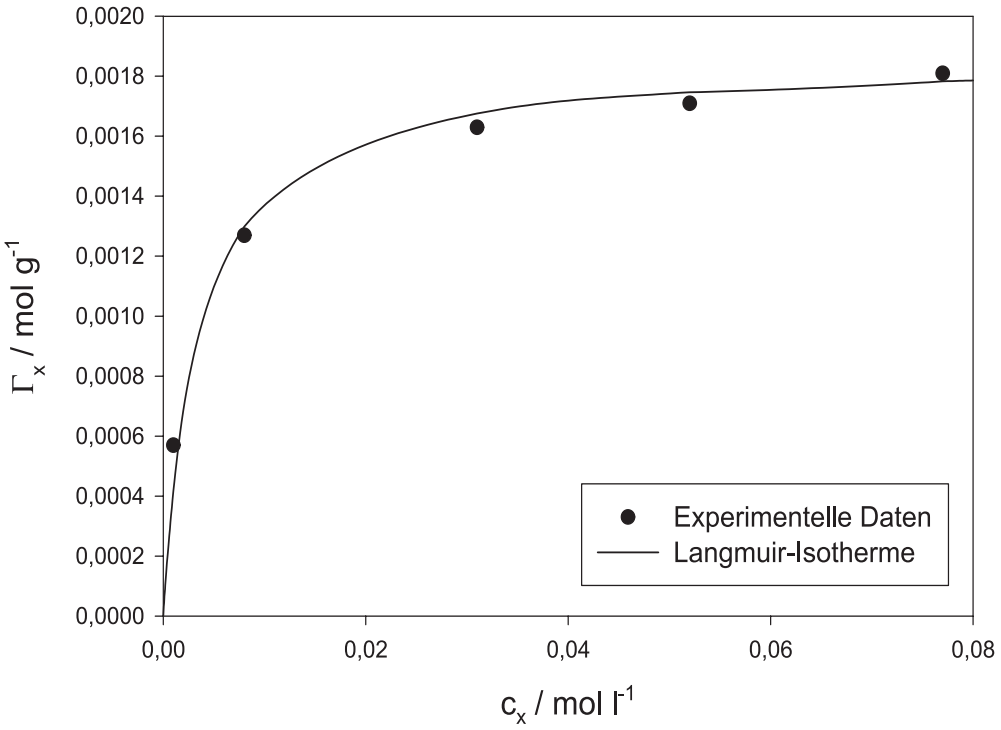

Abbildung 2-4: Langmuir-Isotherme der Adsorption von Essigsäure aus wässeriger Lösung an Aktivkohle bei T = 298 K

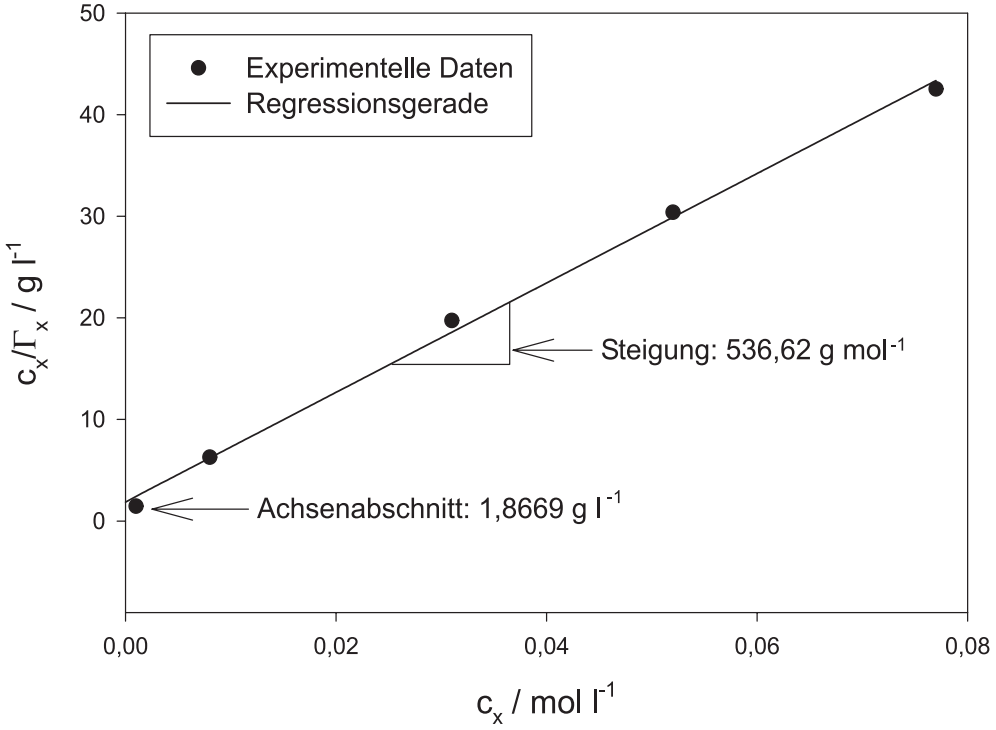

Abbildung 2-5: Lineare Darstellung der Langmuir-Isotherme: Essigsäure aus wässeriger Lösung an Aktivkohle

2.1.3 BET-Isotherme

Eine verbesserte Beschreibung der Isotherme bei höheren Beladungen wird durch die BET-Isotherme gegeben. Um die Ausbildung von Multischichten zu berücksichtigen, haben Brunauer, Emmet und Teller eine Gleichung für die Adsorption aus der Gasphase entwickelt, in der eine Langmuir-Adsorption für jede Schicht angenommen wird [25].

Es wird dabei vorausgesetzt, dass die Adsorptionswärme für die erste Schicht einen bestimmten, konstanten Wert besitzt, d.h. der Feststoff wird analog zur Langmuir-Isotherme als energetisch homogen angenommen. Die Adsorptionswärme aller weiteren Schichten entspricht der Kondensationswärme der Flüssigkeit. Weiterhin wird angenommen, dass nur aus der Bulkphase adsorbiert werden kann, d.h. bereits adsorbierte Moleküle können nicht aus einer Schicht in eine andere wandern (Abbildung 2-6). Im Gleichgewicht gilt analog zu Abschnitt 2.1.2, dass die Adsorptionsrate für jede Schicht gleich der Desorptionsrate sein muss.

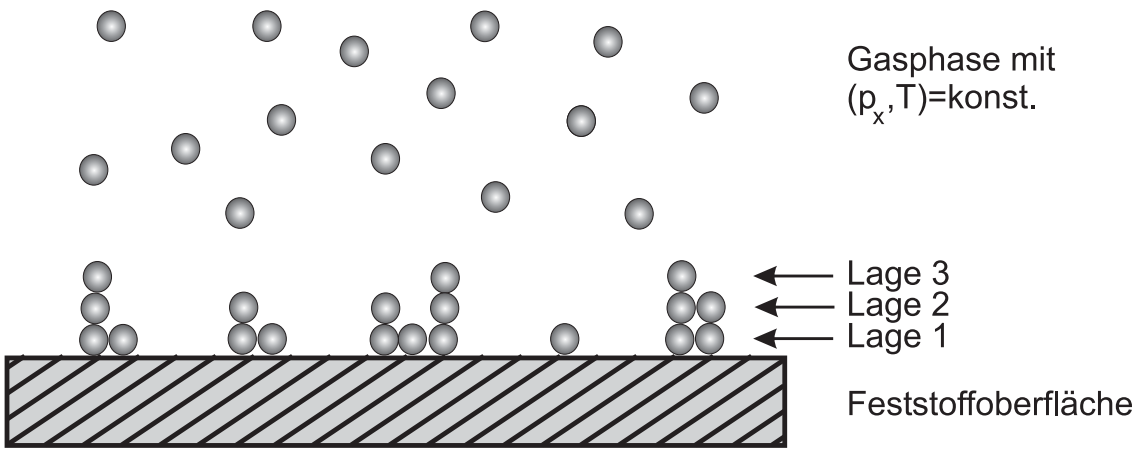

Abbildung 2-6: Adsorption im BET-Modell

Man erhält für die Adsorption in g Lagen folgende Gleichung:

$$\frac{\Gamma_x}{\Gamma_{max,x}} = \frac{K_{BET,x}\varphi}{1-\varphi} \cdot \frac{1-(g+1)\varphi^g + g\varphi^{g+1}}{1+(K_{BET,x}-1)\varphi - K_{BET,x}\varphi^{g+1}} \tag{2-19}$$

Dabei ist $\varphi = p_x / p_{0,x}$ der relative Druck zum Sättigungsdampfdruck $p_{0,x}$. Für kleine Drücke ist $g = 1$ und Gl. 2-19 wird auf die Langmuir-Isotherme reduziert.

Der Grenzfall $g \to \infty$ führt zur berühmten BET-Gleichung [25]:

$$\frac{\Gamma_x}{\Gamma_{max,\,x}} = \frac{\varphi}{1-\varphi} \cdot \frac{K_{BET,\,x}}{1+(K_{BET,\,x}-1)\varphi} \tag{2-20}$$

Wie die Langmuir-Isotherme (Gl. 2-17) wird die BET-Isotherme ebenfalls durch zwei Parameter festgelegt: $\Gamma_{max,x}$ ist die monomolekulare Bedeckung des Adsorptivs X und $K_{BET,x}$ stellt ein Maß für die Bindungsenergie dar. Im Bereich kleiner Dampfdrücke tragen die höheren Schichten nur wenig zur Gesamtbeladung bei, für $\varphi = 1$ geht die Beladung bei $g \to \infty$ gegen unendlich.

Die BET-Isotherme beschreibt in einem weiten Bereich die meisten Adsorptionsgleichgewichte zufriedenstellend und wird trotz der meist nicht erfüllten Einschränkung energetisch gleichwertiger Adsorptionsplätze auch bei heterogenen Adsorbentien verwendet. Wie in Abschnitt 2.2.2 gezeigt wird, dient sie als Grundlage zur Oberflächenquantifizierung (sog. BET-Oberfläche A_{BET}) von Feststoffen.

2.1.4 Hill-de Boer-Isotherme

Die Hill-de Boer-Isotherme wurde für planare Oberflächen, wie beispielsweise Graphit oder Glimmer, entwickelt und kann aus der zwei-dimensionalen van der Waals Gleichung hergeleitet werden [29, 30]:

$$\left(\pi_x + \frac{a_{2D,\,x}}{\Psi_x^{\,2}}\right) \cdot (\Psi_x - b_{2D,\,x}) = RT \tag{2-21}$$

π_x ist der Spreitungsdruck der Adsorbatschicht, $a_{2D,x}$ und $b_{2D,x}$ sind die zweidimensionalen van der Waals-Parameter und ψ_x ist die Fläche, die von einem Adsorbatmolekül X auf der Feststoffoberfläche eingenommen wird.

Die erste Ableitung von π_x nach ψ_x bei konstanter Temperatur T führt zu:

$$d\pi_x = \left(\frac{-RT}{(\Psi_x - b_{2D,\,x})^2} + \frac{2a_{2D,\,x}}{\Psi_x^3}\right) d\Psi_x \tag{2-22}$$

Die chemischen Potentiale in der (idealen) Gasphase μ_G und in der Adsorbatphase μ_A sind gleich. Für $d\mu_G$ eines idealen Gases bei konstanter Temperatur gilt:

$$d\mu_G = \frac{RT}{p_x} dp_x \tag{2-23}$$

$d\mu_A$ kann aus der zwei-dimensionalen Gibbs-Duhem-Gleichung bestimmt werden:

$$d\mu_A = \psi_x d\pi_x \tag{2-24}$$

Durch die Kombination von Gl. 2-23 und Gl. 2-24 und der folgenden Integration kann die berühmte Form der Hill-de Boer-Isotherme hergeleitet werden:

$$K_{HB,x} p_x = \frac{\Theta_x}{1-\Theta_x} \exp\left(\frac{\Theta_x}{1-\Theta_x} - \frac{2a_{2D,x}\Theta_x}{RTb_{2D,x}}\right) \tag{2-25}$$

In Gl. 2-25 wird Θ_x als fraktionale Bedeckung definiert:

$$\Theta_x = \frac{\Gamma_x}{\Gamma_{mon,x}} = \frac{b_{2D,x}}{\Psi_x} \tag{2-26}$$

Mit der van der Waals'schen Zustandsgleichung der Gase können $a_{2D,x}$ und $b_{2D,x}$ auch aus dem kritischen Druck $p_{C,x}$ und der kritischen Temperatur $T_{C,x}$ des Adsorptives X theoretisch bestimmt werden [19]:

$$a_{2D,x} = \frac{27}{128} \cdot \sqrt[3]{\frac{9\pi N_A (T_{C,x} R)^5}{4(p_{C,x})^2}} \tag{2-27}$$

$$b_{2D,x} = \frac{1}{8} \cdot \sqrt[3]{\frac{9\pi N_A (T_{C,x} R)^2}{4(p_{C,x})^2}} \tag{2-28}$$

Damit gilt für das Verhältnis der van der Waals-Parameter:

$$\frac{a_{2D,x}}{b_{2D,x}} = \frac{27}{16} \cdot T_{C,x} R \tag{2-29}$$

Zur Herleitung von Gl. 2-27 und Gl. 2-28 sei auf die Literatur verwiesen [29, 30]. Trotz der thermodynamisch fundierten Entwicklung der Hill-de Boer-Isotherme können nicht alle Parameter theoretisch bestimmt werden: die Hill-de Boer-Konstante $K_{HB,x}$ und die Monolayerbeladung des Feststoffes $\Gamma_{mon,x}$ müssen an die experimentell ermittelten Werte angepasst werden. Sofern das Verhältnis der beiden van der Waals-Parameter nicht durch Gl. 2-29 berechnet wird, muss dieser Wert ebenfalls empirisch bestimmt werden.

2.1.5 Weitere Isothermengleichungen

In der Literatur sind noch mehr als 50 verschiedene Gleichungen zur Beschreibung von Adsorptionsisothermen veröffentlicht, die entweder Weiterentwicklungen der in diesem Abschnitt vorgestellten Modelle darstellen (beispielsweise die Tóth-Isotherme [31]), andere theoretische Grundlagen nutzen (beispielsweise die Dubinin-Astakhov-Isotherme [32]) oder rein mathematische Anpassungen an die Isothermenform sind und somit keinen physikalisch fundierten Hintergrund besitzen (beispielsweise die Freundlich-Isotherme [33]).

2.1.6 Kompetitive Adsorption

Sind wie bei der Flüssigphasenadsorption drei (oder mehr) Komponenten beteiligt, konkurrieren die Adsorptivmoleküle mit Lösungsmittelmolekülen um die Adsorptionsplätze und man spricht von kompetitiver Adsorption. Kompetitive Adsorptionsisothermen wurden später und deutlich weniger intensiv untersucht als Einzelisothermen und auch zur Modellierung dieser Mehrkomponentensysteme wurde bislang nur wenig veröffentlicht [56].

Bei der kompetitiven Adsorption treten neben Wechselwirkungen zwischen Adsorptiv und Adsorbens auch Lösungsmittel-Adsorbens und Lösungsmittel-Adsorptiv-Wechselwirkungen auf. Die Adsorption von Adsorptivmolekülen wird durch das Gleichgewicht dieser drei Wechselwirkungen bestimmt. Im Henry-Bereich nimmt die Verringerung der Adsorptionsneigung durch den Lösungsmitteleinfluss bei Adsorptiven mit gleicher funktioneller Gruppe einen konstanten Wert an [11]. Auch bei höheren Konzentrationen wird festgestellt, dass die adsorbierte Stoffmenge einer beliebigen Komponente in Mehrkomponentensystemen geringer ist, als bei der Reinstoffadsorption [56].

Bei binären Mischungen bestehend aus einem Adsorptiv X und einem Lösungsmittel S kann die zusammengesetzte Isotherme durch folgenden Zusammenhang beschrieben werden [35]:

$$(\Gamma^0 \Delta c_x)/m = \Gamma_x c_S - \Gamma_S c_x \tag{2-30}$$

Dabei ist Γ^0 die Molzahl der flüssigen Mischung, die im Kontakt zum Feststoff mit der Masse m steht. c_x ist die Adsorptivkonzentration und c_S die Konzentration des Lösungsmittels. Da in Gl. 2-30 sowohl die adsorbierte Stoffmenge des Adsorptivs Γ_x als auch die des Lösungsmittels Γ_S unbekannt sind, kann sie nur durch zusätzliche Informationen gelöst werden.

Bei sehr niedrigen Adsorptivkonzentrationen kann $\Gamma_S c_x$ vernachlässigt werden und die Adsorptionsisotherme reduziert sich auf die Einzelisothermengleichungen aus den Abschnitten 2.1.1 bis 2.1.5. Bei höheren Konzentrationen ist der Lösungsmitteleinfluss nicht vernachlässigbar und die zusammengesetzten Isothermen lassen sich nach dem von Schay und Nagy [35] entwickelten Verfahren klassifizieren (Abbildung 2-7). Dabei wird üblicherweise $(\Gamma^0 \Delta c_x)/m$ gegen c_x aufgetragen.

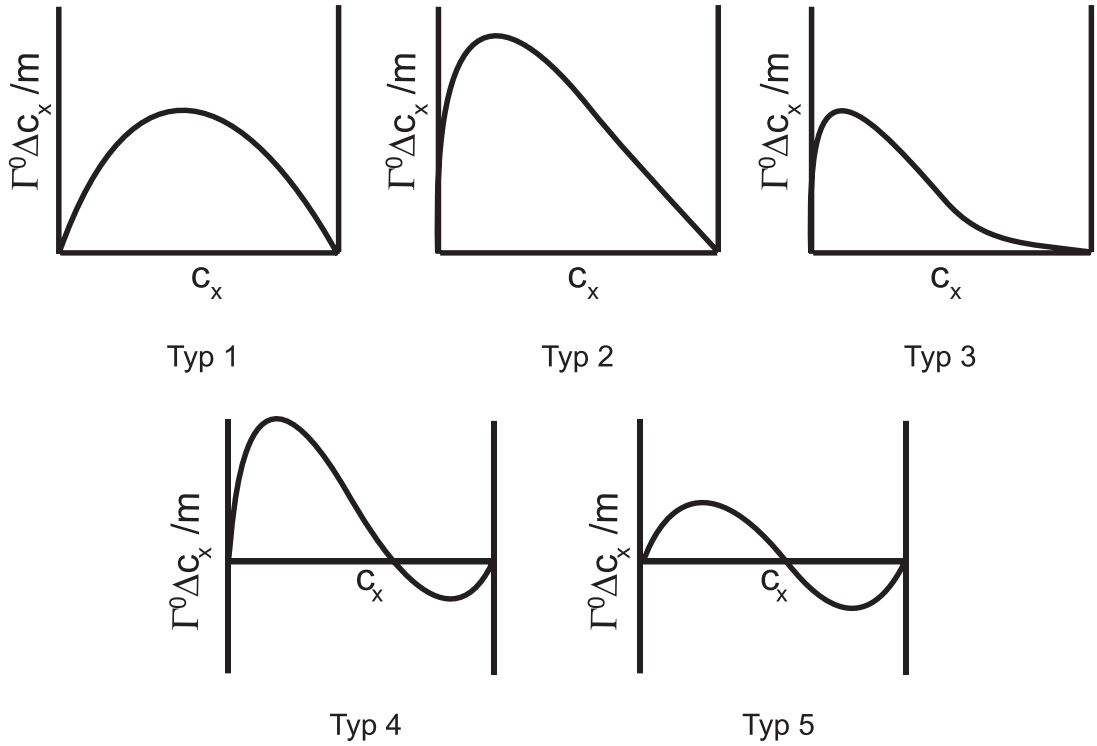

Abbildung 2-7: Klassifizierung zusammengesetzter Isothermen nach Schay und Nagy [35]

Der dabei betrachtete Konzentrationsbereich reicht von reinem Lösungsmittel (linke Seite) bis zu reinem Adsorptiv (rechte Seite). Typ 1 aus Abbildung 2-7 ist durch ein Maximum bei etwa gleichen Anteilen von Lösungsmittel und Adsorptiv gekennzeichnet. Bei Typ 2 wird das Maximum bereits bei niedrigerer Adsorptivkonzentration erreicht. Die Isotherme des Typs 3 besitzt einen Wendepunkt, schneidet jedoch nicht die Konzentrationsachse. Das Maximum liegt im Bereich sehr niedriger Adsorptivkonzentration. Typ 4 ist ähnlich zu Typ 3, jedoch schneidet die Isotherme die Konzentrationsachse und die adsorbierte Stoffmenge von X wird bei höheren Konzentrationen negativ bevor sie wieder gegen 0 strebt. Somit wird ab einer bestimmten Konzentration mehr Lösungsmittel als Adsorptiv adsorbiert, d.h. die Adsorptivkonzentration in der Bulkphase steigt. Bei Typ 5 schneidet die Isotherme die Konzentra-

tionsachse bereits früher und der Graph nimmt einen nahezu symmetrischen Verlauf an. Das Auftreten der unterschiedlichen Typen der zusammengesetzten Isothermen ist abhängig von den individuellen Isothermen von Adsorptiv und Lösungsmittel. Dabei unterscheidet man prinzipiell zwischen zwei verschiedenen Formen der individuellen Isothermen:

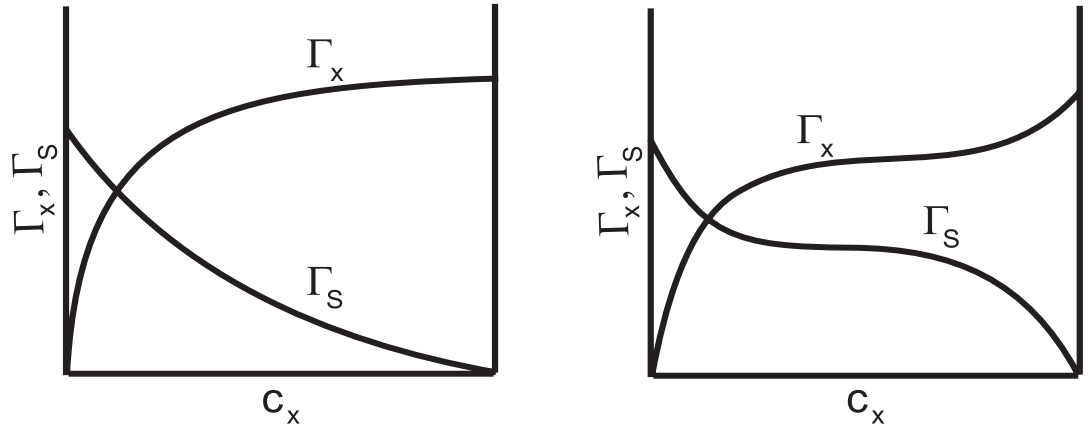

Abbildung 2-8: Formen individueller Isothermen [35]

Die linken Isothermen sind dabei für die zusammengesetzten Isothermen des Typs 1 und 2 verantwortlich, individuelle Isothermen der rechten Form liefern zusammengesetzte Isothermen des Typs 3 bis 5. Welcher Typ angenommen wird ist abhängig vom Verlauf und vom Schnittpunkt der jeweiligen individuellen Isothermen [35]. Da im Rahmen dieser Arbeit lediglich die Flüssigphasenadsorption im sehr niedrigen Konzentrationsbereich betrachtet wird, sei für eine detailliertere Darstellung der kompetitiven Adsorption bei höheren Adsorptivkonzentrationen auf die Literatur verwiesen [35, 56].

2.2 Statische Gasphasenadsorptionsmessungen

Die Charakterisierung von Feststoffoberflächen kann durch statische Adsorptionsmessungen in der Gasphase durchgeführt werden. Dazu verwendet man meist volumetrische oder gravimetrische Versuchsaufbauten, die in der Literatur ausführlich beschrieben sind [19, 34]. Es werden dabei Einzelpunkte der Isotherme gemessen, die durch eine vollständige Gleichgewichtseinstellung bestimmt werden. Da statische Messungen einen sehr genauen Weg zur Ermittlung der Adsorptionsisotherme darstellen, dienen sie in der Wissenschaft standardmäßig zur Charakterisierung von Feststoffeigenschaften. Ein Nachteil ist der große Zeitaufwand, der durch die vollständige Gleichgewichtseinstellung bedingt ist.

2.2.1 Hamaker-Konstante und Oberflächenenergie

Wie in Abschnitt 2.1.1 gezeigt, können Henry-Koeffizienten aus dem kritischen Druck und der kritischen Temperatur als Adsorptivparameter und der Hamaker-Konstanten als Adsorbensparameter berechnet werden. Der vorgestellte Zusammenhang zwischen Adsorptionsgleichgewichten und den Oberflächeneigenschaften kann aber auch zur Bestimmung der Hamaker-Konstanten aus experimentell ermittelten Henry-Koeffizienten verwendet werden. Dazu wird Gl. 2-6 numerisch gelöst und die Hamaker-Konstante iterativ berechnet.

Da die Hamaker-Konstante ein Maß für die dispersen Wechselwirkungseigenschaften des Feststoffes ist, müssen unpolare Adsorptivmoleküle für die Charakterisierung verwendet werden. Liegen Adsorptive vor, die auch polare Wechselwirkungen oder Wasserstoffbrückenbindungen eingehen können, werden die spezifischen Wechselwirkungen für jedes Stoffsystem einzeln bestimmt. Eine allgemeine, quantitative Aussage über die charakteristischen Eigenschaften der Feststoffe hinsichtlich der Neigung zur Ausbildung polarer Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen kann mit der Verwendung der Hamaker-Konstanten als Deskriptor für die Feststoffeigenschaften nicht getroffen werden.

Über die Definition der Hamaker-Konstante [22] kann der Zusammenhang mit dem dispersen Anteil der Oberflächenenergie ξ_s^d wie folgt hergeleitet werden [19]:

$$Ha_s = 24\pi D_0^2 \xi_s^d \tag{2-31}$$

D_0 ist dabei der Abstand zwischen den in Wechselwirkung stehenden Partnern. Die korrekte Bestimmung von D_0 gestaltet sich als sehr schwierig, jedoch konnte Israelachvili [28] aus der Zunahme der Bindungsenergie bei der Annäherung von zwei Feststoffoberflächen einen mittleren Abstand für alle Stoffsysteme von $D_0 = 1,65 \cdot 10^{-10}$m ermitteln. Dieser Wert wird üblicherweise bei der Umrechnung zwischen Oberflächenenergie und Hamaker-Konstante verwendet.

2.2.2 BET-Oberfläche

Eine wichtige Anwendung der BET-Isotherme (Abschnitt 2.1.3) ist die Bestimmung der BET-Oberfläche A_{BET} [26]. Die BET-Oberfläche ist derzeit sowohl für industrielle Anwendungsfälle als auch in der Forschung der meist verwendete Deskriptor zur Quantifizierung der Feststoffoberfläche. Die BET-

Isotherme (Gl. 2-20) wird dazu umgeformt und in ihrer linearen Form verwendet:

$$\frac{\varphi}{\Gamma_x(1-\varphi)} = a_1 + a_2\varphi \tag{2-32}$$

Dabei gilt:

$$a_1 = \frac{1}{K_{BET,\,x}\Gamma_{max,\,x}} \tag{2-33}$$

und

$$a_2 = \frac{K_{BET,\,x} - 1}{K_{BET,\,x}\Gamma_{max,\,x}} \tag{2-34}$$

Üblicherweise verwendet man Stickstoff bei $T = 77$ K zur Bestimmung der BET-Oberfläche A_{BET}. Der dazu notwendige relative Druck φ beträgt meist zwischen 0,05 und 0,30. In Abbildung 2-9 ist die Bestimmung von a_1 und a_2 für die Adsorption von N_2 auf Ruß (Printex 90, Degussa) durch die lineare Auftragung der BET-Isotherme dargestellt.

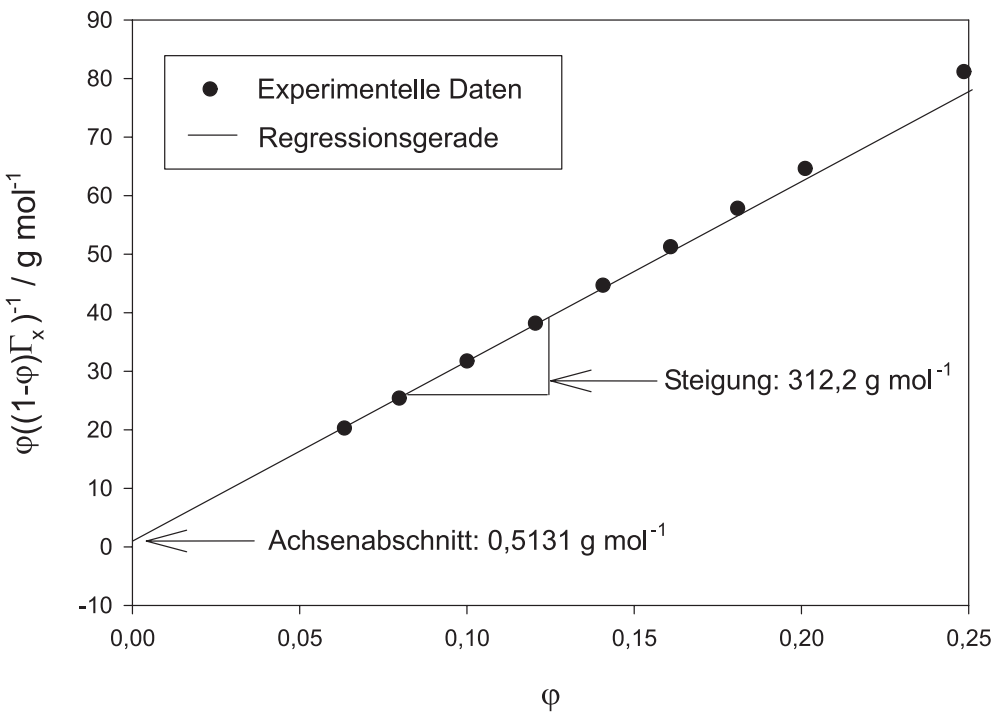

Abbildung 2-9: Lineare Darstellung der BET-Isotherme, N_2 auf Ruß

Die Kombination von Gl. 2-33 und Gl. 2-34 führt zu

$$K_{BET,\,x} = \frac{a_2}{a_1} + 1 \tag{2-35}$$

und

$$\Gamma_{max,\,x} = \frac{1}{a_1 + a_2} \tag{2-36}$$

Nimmt man Stickstoff als kugelförmiges Molekül mit einer Querschnittsfläche von $\Psi_{N_2} = 0{,}162\ \mathrm{nm}^2$ bei $T = 77$ K an, so kann die BET-Oberfläche A_{BET} einfach berechnet werden [26]:

$$A_{BET} = \Gamma_{max,\,N_2} \Psi_{N_2} N_A \tag{2-37}$$

Die BET-Analyse des in Abbildung 2-9 dargestellten Beispiels ergibt eine BET-Oberfläche von $A_{BET} = 312{,}0\ \mathrm{m}^2/\mathrm{g}$.

Für Routinemessungen wird meist ein vereinfachtes Verfahren verwendet, bei dem die BET-Oberfläche aus nur einem Punkt der Adsorptionsisotherme berechnet wird. Dieser Punkt muss im linearen Bereich des BET-Plots liegen, was für ausreichend große $K_{BET,x}$ erfüllt ist, da dann a_1 gegen 0 strebt. Somit geht die BET-Gerade durch den Ursprung des Koordinatensystems und der Parameter a_2 - und damit $\Gamma_{max,x}$ - kann mit einem einzigen experimentellen Wert bestimmt werden.

Als weiteres Standardverfahren zur Messung der Feststoffoberfläche wird das sog. 3-Punkt-BET-Verfahren verwendet, bei dem A_{BET} anhand von drei gemessenen Punkten auf der Isotherme bestimmt wird. Diese Methode erlaubt zeitsparende Messungen, bei denen das Ergebnis jedoch im Vergleich zu Messungen mit nur einem Punkt signifikant verbessert wird.

Obwohl die BET-Gleichung nur für energetisch homogene Feststoffe gilt, wird die BET-Oberfläche auch für strukturell und energetisch heterogene Feststoffe standardmäßig zur Oberflächenquantifizierung verwendet. Im Falle heterogener Adsorbentien sollte der relative Druck kleiner als 0,10 gewählt werden, da der BET-Plot für Werte zwischen $\varphi = 0{,}10$ und $\varphi = 0{,}30$ oftmals nicht linear ist. Die von der Geraden abweichenden Werte des energetisch heterogenen Rußes sind auch in Abbildung 2-9 zu erkennen.

2.2.3 Porenradienverteilung

Liegen poröse Feststoffe vor, kann man aus den Daten der Adsorptionsmessungen die Größenverteilung von Äquivalenzporen bestimmen. Das Porengerüst wird dazu durch die Annahme einer Porengeometrie - meist Schlitzporen, zylinderförmige Poren oder dichtgepackte Kugeln - angenähert und die jeweilige Verteilung berechnet. Die Porengrößen werden anhand ihrer äquivalenten Porenradien r_p in Mikro- (r_p < 2 nm), Meso- (2 nm < r_p < 50 nm) und Makroporen (r_p > 50 nm) unterschieden.

Zur Auswertung der gemessenen Adsorptionsisothermen existiert eine Reihe von Verfahren, die in der Literatur ausführlich beschrieben sind [36, 37, 38, 39, 40]. Meist werden die Porenradienverteilungen mit Verfahren auf der Grundlage der Kelvin-Gleichung oder mit Hilfe von DFT-Methoden (density functional theory) bestimmt.

- Die Kelvin-Gleichung basiert auf der Young-Laplace'schen Gleichung zur Beschreibung einer Flüssig-Gas-Grenzschicht [34]. Man kann zeigen, dass der Dampfdruck über einem konkaven Flüssigkeitsmeniskus einer Flüssigkeit geringer ist als der Sättigungsdampfdruck $p_{0,x}$. Damit kann der Radius einer zylindrischen Pore berechnet werden, in der Kapillarkondensation beim Relativdruck φ eintritt. Zur Bestimmung des Porenradius muss die Schichtdicke der Multischicht berücksichtigt werden, die vor dem Eintreten der Kapillarkondensation adsorbiert ist. Die Schichtdicke ist abhängig vom Relativdruck und kann durch verschiedene empirische Gleichungen bestimmt werden. Durch die Annahme einer schrittweisen Füllung der Poren bei der Adsorption kann der vom Relativdruck abhängige Porenradius r_p nach unterschiedlichen Modellen berechnet werden. Analog dazu kann auch der Desorptionsast zur Bestimmung der Porenradienverteilung verwendet werden [36]. Eine gängige Messgröße zur Charakterisierung der Porenstruktur ist $dV_p / d\log(r_p)$ als Änderung des Porenvolumens V_p mit dem dekadischen Logarithmus des Porenradius r_p. Weit verbreitete Verfahren auf der Grundlage der Kelvin-Gleichung sind die Auswerteverfahren nach Barrett, Joyner und Halenda (BJH) [37], nach Hovarth und Kawazoe (HK) [38] und nach Dollimore und Heal (DH) [39].

- Die DFT-Methode verwendet die Annahme, dass die Dichte von adsorbierten Moleküle in Poren abhängig von der Stärke der Wechselwirkungen mit den Wänden und mit anderen Molekülen ist. Da die Moleküle in kleinen Poren nicht so dicht gepackt werden können, wie in größeren Poren, ist die Dichte abhängig von der Porengröße. Unter Annahme monomodaler Porenradienverteilungen werden Modellisothermen für

unterschiedliche Porenradien bestimmt. Die Gesamtisotherme wird aus der Summe der Produkte aus den Isothermen der „Einzelporen" mit der Häufigkeitsverteilung der Porenradien berechnet. Durch ein Invertierungsverfahren kann die Porenradienverteilung aus der gemessenen Gesamtisotherme bestimmt werden [40].

Für eine detaillierte Beschreibung der Verfahren zur Porenradienbestimmung sei auf die Literatur verwiesen [36, 37, 38, 39, 40]. Im Bereich der Mikroporen stellt man große Abweichungen zwischen den unterschiedlichen Auswerteverfahren fest, da die Adsorptionsversuche zur Bestimmung des Mikroporenanteils im Grenzbereich der Messgenauigkeit (ca. r_p = 1 nm) durchgeführt werden. Trotzdem geben die Porenradienverteilungen ein qualitatives Bild der geometrischen Heterogenität wieder. In Abbildung 2-10 ist die berechneten differentiellen Porenradienverteilung von Aktivkohle aus Adsorptionsmessungen mit N_2 bei T = 77 K mit der DFT-Methode dargestellt [16]. Dabei ist ein typischer Verlauf der Porenradienverteilung von Aktivkohle mit einem sehr großen Mikroporen-, einem geringen Mesoporen- und einem wieder steigenden Makroporenanteil zu erkennen.

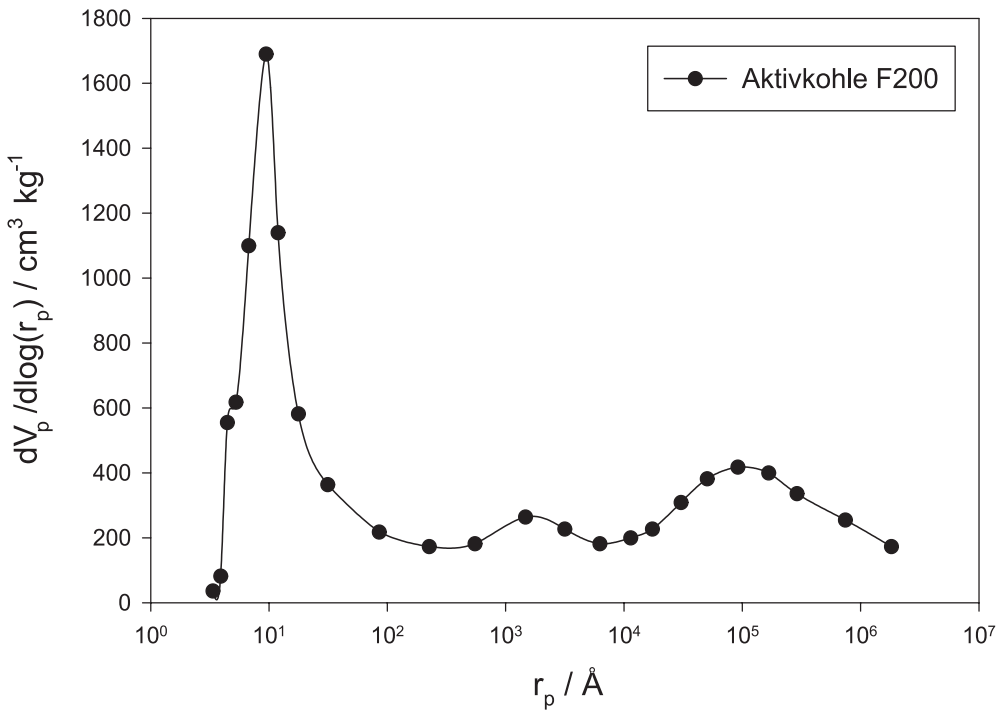

Abbildung 2-10: Differentielle Porenradienverteilung von Aktivkohle aus N_2-Adsorptionsmessungen mit DFT-Auswertung [16]

2.2.4 Häufigkeitsverteilung der Adsorptionsenergie

Die Parameter aller Isothermengleichungen aus Abschnitt 2.1 sind von den Wechselwirkungen der Adsorptive mit dem Adsorbens abhängig und damit auch von der Adsorptionsenergie auf der Feststoffoberfläche. Die Wechselwirkungen können durch die Adsorptionsenergie ε_x beschrieben werden, die vereinfacht als konstant angenommen wird. Sie kann somit durch einen mittleren Wert beschrieben werden, der beispielsweise mit Hilfe der Hamaker-Konstanten (Abschnitt 2.2.1) berechnet werden kann. Auf realen Feststoffoberflächen existieren jedoch energetisch unterschiedliche Adsorptionsplätze. Zur Bestimmung der Häufigkeitsverteilung der Adsorptionsenergie $\chi(\varepsilon_x)$ dienen gemessene Adsorptionsisothermen [41]. Man verwendet ein Gittermodell, bei dem die Oberfläche als Gitter betrachtet wird und jeder Gitterpunkt einen Adsorptionsplatz mit spezifischer Adsorptionsenergie darstellt. Die Adsorptionsenergie wird in diskrete Werte mit beliebig wählbarer Breite eingeteilt. Die Häufigkeitsverteilung $\chi(\varepsilon_x)$ stellt die Summe aller Plätze mit gleichen Adsorptionsenergien dar.

Zunächst betrachtet man nur die Adsorption an Plätzen mit gleicher Adsorptionsenergie ε_x. Durch die Wahl einer beliebigen Isothermengleichung, wie beispielsweise der in Abschnitt 2.1 vorgestellten, kann ein funktionaler Zusammenhang zwischen der adsorbierten Stoffmenge Γ_x und dem Partialdruck p_x hergestellt werden:

$$\Gamma_x = K(p_x) \tag{2-38}$$

Die Isothermengleichung wird durch die Funktion $K(p_x)$ dargestellt. Liegen Adsorptionsplätze mit unterschiedlichen Adsorptionsenergien ε_x vor, kann eine Integralgleichung eingeführt werden, die den Zusammenhang zwischen der Adsorptionsisotherme $\Gamma_x(p_x)$ und der lokalen Isotherme $K(p_x,\varepsilon_x)$ herstellt:

$$\Gamma_x(p_x) = \int_{\varepsilon_u}^{\varepsilon_o} K(p_x, \varepsilon_x)\chi(\varepsilon_x)d\varepsilon_x \tag{2-39}$$

Dabei stellt $K(p_x,\varepsilon_x)$ den Isothermenkernel dar, der die lokale Isotherme in Abhängigkeit vom Partialdruck und der Adsorptionsenergie ε_x beschreibt. Gleichungen dieser Form werden als Fredholm-Integrale erster Ordnung bezeichnet. Im Falle von Adsorptionsisothermen kann die gesuchte Funktion $\chi(\varepsilon_x)$ nicht analytisch errechnet werden. Liegt ein Satz experimentell ermittelter Adsorptionsgleichgewichte bei unterschiedlichen Partialdrücken vor, ergibt sich ein sog. schlecht gestelltes (engl. „ill-posed”) lineares Gleichungssystem.

Eine detaillierte Ausführung zur mathematischen Problemstellung wird in Abschnitt 5.3.1 gegeben.

Eine Möglichkeit, die Verteilung der Adsorptionsenergie zu bestimmen, ist die Annahme einer bestimmten Form der Verteilungsfunktion. Oliver und Ross [42] veröffentlichten 1957 einen Lösungsansatz, in dem sie der Adsorptionsenergie eine Gaußverteilung zugrunde legten:

$$\chi(\varepsilon_x) = \tau \exp[-\Phi(\varepsilon_x - \varepsilon_{m,x})] \tag{2-40}$$

$\varepsilon_{m,x}$ stellt den Mittelwert der Gaußverteilung dar, Φ beschreibt die Breite der Verteilung und τ ist ein Normalisierungsparameter, der sich aus den Integrationsgrenzen ergibt.

Oliver und Ross [42] verwendeten die Hill-de Boer Isothermengleichung (Abschnitt 2.1.4) und zeigten, dass bei relativ homogenen Adsorbentien (z.B. graphitisierten Ruß, Bornitrid, Titan(IV)oxid) die Annahme einer Gaußverteilung zu guten Ergebnissen führt.

House und Jaycock [43] verwendeten Adsorptionsdaten von Krypton auf Titandioxid und stellten für dieses System fest, dass die Verwendung einer einzelnen Gaußkurve zu großen Abweichungen führt. Deshalb erweiterten sie das Modell von Oliver und Ross und nahmen an, dass die Verteilung der Adsorptionsenergie durch die Überlagerung zweier Gaußverteilungen (Abbildung 2-11) mit unterschiedlich hohen Energiemaxima und unterschiedlichen Mittelwerten repräsentiert wird:

$$\chi(\varepsilon_x) = \tau_1 \exp[-\Phi_1(\varepsilon_x - \varepsilon_{m1,x})] + \tau_2 \exp[-\Phi_2(\varepsilon_x - \varepsilon_{m2,x})] \tag{2-41}$$

Die Parameter τ_1, τ_2, Φ_1, Φ_2, $\varepsilon_{m1,x}$ und $\varepsilon_{m2,x}$ wurden an die experimentellen Werte angepasst.

Eine weitere Methode, um die Häufigkeitsverteilung der Adsorptionsenergie aus Messdaten zu ermitteln, ist die Aufteilung von $\chi(\varepsilon_x)$ in diskrete Werte zur numerischen Lösung von Gl. 2-39. Die Bestimmung von $\chi(\varepsilon_x)$ kann durch eine Regularisierung des Systems erfolgen, die in Abschnitt 5.3.2 beschrieben wird. Dabei wird der Einfluss durch Messfehler auf Kosten der Genauigkeit verringert. Da die Regularisierung rein auf mathematischer Basis geschieht, nimmt die Verteilungsfunktion oftmals negative Werte an und liefert somit physikalisch unsinnige Ergebnisse. Ein Vorteil dieser Methode ist jedoch, dass keine Annahmen über die Form der Verteilungsfunktion getroffen werden müssen.

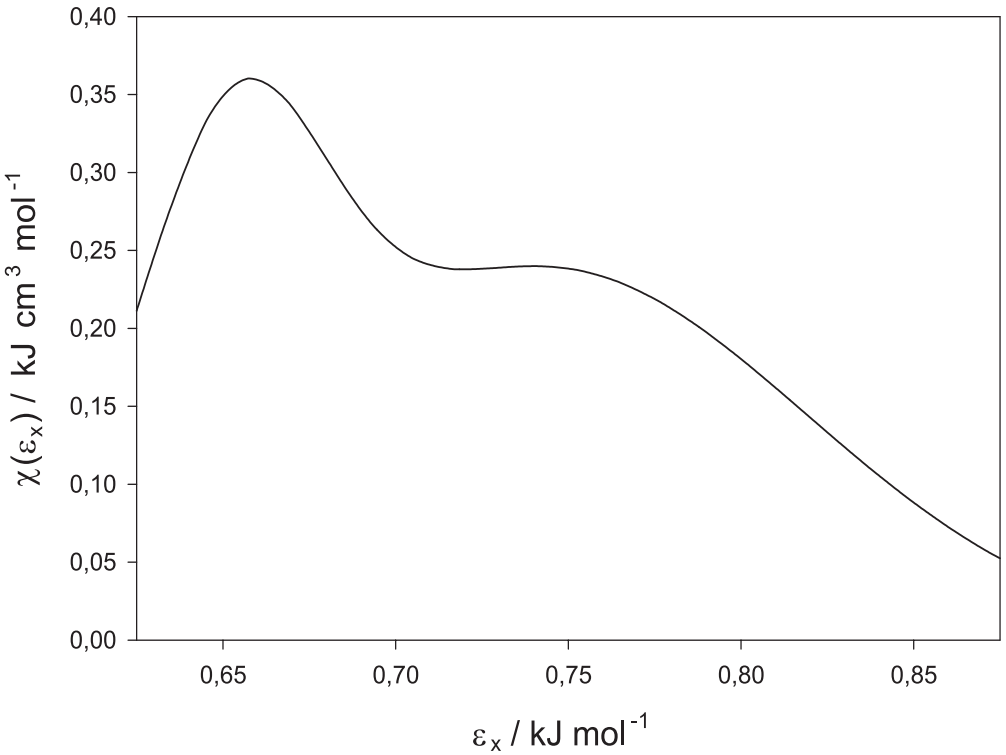

Abbildung 2-11: Verteilung der Adsorptionsenergie von Krypton auf Titandioxid nach House und Jaycock [43]

Hocker [44, 45, 46, 47] zeigte, dass sich simulierte Adsorptionsdaten mit der Methode der „Projection onto Convex Sets" (POCS) gut wiederherstellen lassen. Dazu wurde eine Verteilung der Adsorptionsenergie angenommen und die daraus resultierende Isotherme berechnet. Um reale Bedingungen nachzubilden, wurde die Isotherme durch Simulation eines Messfehlers verändert. Aus den veränderten „Messpunkten" wurde dann auf die Verteilung der Adsorptionsenergie zurückgerechnet. Dabei zeigte sich, dass sich die Ursprungsverteilung gut nachbilden lässt und die POCS-Methode somit einen aussichtsreichen Weg zur Berechnung der Verteilung der Adsorptionsenergie darstellt.

Die Bestimmung der Häufigkeitsverteilung der Adsorptionsenergie liefert zusätzliche Informationen über die Oberflächeneigenschaften der Feststoffe. Im Vergleich zur Hamaker-Konstante stellt die Adsorptionsenergie jedoch ein systemabhängiges Charakteristikum dar, das eine detailliertere Beschreibung der Einzelsysteme ermöglicht, jedoch nicht direkt auf andere Adsorptive übertragbar ist.

2.2.5 Zusammenfassung

Aus statischen Adsorptionsexperimenten können vom Adsorptiv unabhängige Eigenschaften wie die BET-Oberfläche A_{BET}, die Porenradienverteilung und als energetische Parameter die Hamaker-Konstante Ha_S bzw. der disperse Anteil der Oberflächenenergie ξ_s^d ermittelt werden. Diese Größen spiegeln jedoch nur Mittelwerte und nicht die realen Oberflächeneigenschaften heterogener Feststoffe wider. Mit bekannten Adsorptiveigenschaften kann die Häufigkeitsverteilung der Adsorptionsenergie bestimmt werden. Diese ist jedoch abhängig vom Adsorptiv und liefert somit keine allgemeine Charakterisierung der Feststoffoberfläche. Mit den vorgestellten Verfahren ist es nicht möglich, systemunabhängige und zugleich verteilte energetische Oberflächeneigenschaften zu bestimmen.

2.3 Inverse Gaschromatographie

Die in Abschnitt 2.2 beschriebenen statischen Adsorptionsmessungen sind heutzutage der Stand der Technik für wissenschaftliche und industrielle Anwendungsfälle zur Charakterisierung von Feststoffeigenschaften. Jedoch stellt der große Zeitaufwand v.a. für den industriellen Einsatz, wie beispielsweise zur Qualitätskontrolle fester Produkte, einen großen Nachteil dar. Deshalb haben in den letzten Jahren dynamische Verfahren, insbesondere die inverse Gaschromatographie, zur Feststoffcharakterisierung zunehmend an Bedeutung gewonnen. Da bei dynamischen Messungen aufgrund der unvollständigen Porendiffusion oft nur ein Teil des Feststoffes mit den Sondenmolekülen in Wechselwirkung tritt, sind die Ergebnisse zwar verglichen mit statischen Messungen weniger exakt, jedoch kann die Charakterisierung der Feststoffeingenschafen deutlich zeitsparender realisiert werden.

2.3.1 Versuchsaufbau

Bei der konventionellen Gas-Chromatographie werden Mischungen unbekannter flüchtiger Gase mit Hilfe eines inerten Trägergases (z.B. Stickstoff, Helium) durch eine Chromatographie-Säule mit definierten Eigenschaften geleitet, wo sie in Abhängigkeit von ihren Wechselwirkungen mit dem Säulenmaterial mehr oder weniger lange zurückgehalten werden. Ein Detektor zeigt an, wann die getrennten Fraktionen die Säule verlassen und mit Hilfe von Vorversuchen, in denen die Retentionszeiten unterschiedlicher Stoffe bestimmt werden, kann die Mischung charakterisiert werden. Alternativ dazu können die austretenden Stoffe durch einen nachgeschalteten Massenspektrographen identifiziert werden.

Die inverse Gaschromatographie (IGC) arbeitet nach einem ähnlichen Prinzip, nur dass hier die Säule mit dem zu untersuchenden Material gefüllt wird und dann, mit Hilfe eines Trägergases, reine und genau bekannte flüchtige Verbindungen als Sondenmoleküle durch die Säule geleitet werden [48]. Die unterschiedlichen Retentionszeiten geben eine Aussage über die Wechselwirkungen der aufgegebenen Stoffe mit dem Säulenmaterial. Um Wechselwirkungen der Sondenmoleküle untereinander zu vermeiden, werden sie in möglichst geringen Mengen in die Säulen gespritzt (Henry`sches Gesetz, Abschnitt 2.1.1). Limitierend ist dabei die Messgenauigkeit des Detektors, so dass es oftmals nicht möglich ist, die Messungen im linearen Bereich der Adsorptionsisotherme durchzuführen. In diesem Fall müssen die Ergebnisse in den Henry-Bereich extrapoliert werden.

Der schematische Aufbau eines IGC ist in Abbildung 2-12 gezeigt [50]. Der konstante Trägergasstrom wird über den Massenflussregler gesteuert. Die Probenaufgabe erfolgt über eine temperierte Probenschleife mit exakt definiertem Volumen der gasförmigen Probe. Zeitgleich mit der Einbringung des Sondengases in den Trägergasstrom wird die Messung mittels Flammenionisationsdetektor (FID) gestartet. Der zu untersuchende Feststoff wird vor Beginn der Messungen in die Säule gepackt, im Probenofen ggf. vorbehandelt und während der Messung temperiert. Die Mischung in der Probenschleife, die Steuerung des IGC und die Aufzeichnung des FID-Signals erfolgen über den Steuer- und Messrechner [49].

Die in diesem Kapitel verwendeten experimentellen Daten wurden bei der Firma Surface Measurement Systems in London, England gemessen.

2.3.2 Adsorptionsisothermen

In Abschnitt 2.1 wurde gezeigt, dass die adsorbierte Stoffmenge Γ_x eine Funktion des Partialdrucks p_x bzw. der Konzentration c_x der Komponente X darstellt. Während die aufgegebene Stoffmenge durch die Säule wandert, stellt sich in jedem Volumenelement der Säule ein Adsorptions-Desorptionsgleichgewicht ein, welches von den Wechselwirkungen zwischen den Sondenmolekülen X und dem Feststoff abhängt. Durch die Einstellung dieses dynamischen Gleichgewichts in der Säule werden die Sondenmoleküle retendiert. Betrachtet man nun die Gas- bzw. Flüssigchromatographie aus diesem generellen Gesichtspunkt heraus, kann man anhand der Peakform auf Wechselwirkungseigenschaften und damit auch auf die Art der Adsorptionsisotherme schließen.

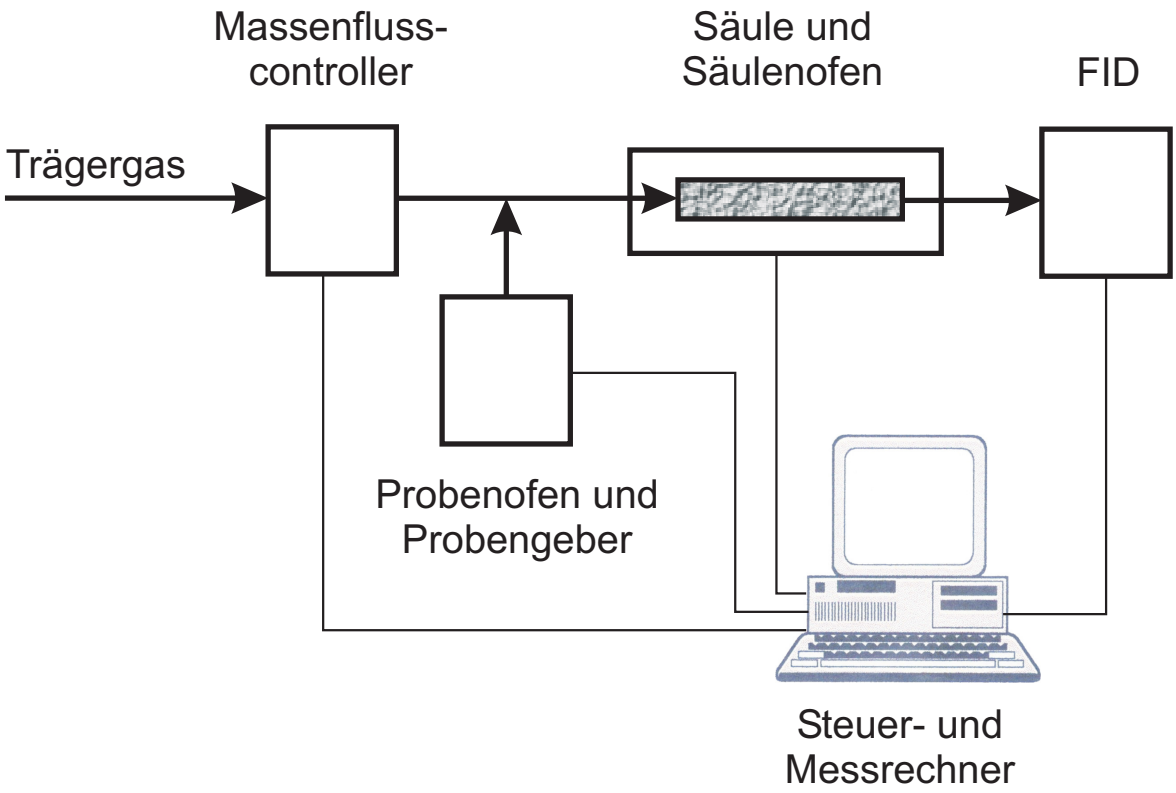

Abbildung 2-12: Schematischer Aufbau des Inversen Gaschromatographen (IGC)

Wie in Abbildung 2-13 gezeigt, führt eine Henry-Isotherme bei Vernachlässigung der axialen Dispersion in der Säule zu einem rechteckigen Signal, dessen Breite der Injektionsdauer entspricht. Eine konkave Adsorptionsisotherme führt zu einem starken Leading des Elutionspeaks und analog dazu führt eine konvexe Adsorptionsisotherme zu starkem Tailing [58]. Da in der Realität immer axiale Dispersion auftritt und die Elutionspeaks dadurch verbreitert werden, nehmen real gemessene Elutionschromatogramme die Formen der in der dritten Zeile der Abbildung 2-13 dargestellten Peaks an. Der Elutionspeak der Henry-Isotherme besitzt dabei den charakteristischen Verlauf in Form der Gauß'schen Glockenkurve.

Bedingt durch das dynamische Messprinzip ist die Bestimmung der Adsorptionsisothermen bei mikroporösen Stoffen schwierig, da die Kontaktzeit mit dem Feststoff meist nicht ausreicht, um die Diffusion in Mikroporen zu gewährleisten. Somit treten nur an einem Teil der mikroporösen Feststoffoberfläche Wechselwirkungen mit den Sondenmolekülen auf. Nimmt man jedoch eine konstante Verteilung der Oberflächeneigenschaften über die Gesamtoberfläche des Feststoffes an, können auch poröse Stoffe hinsichtlich ihrer energetischen Eigenschaften mit der inversen Gaschromatographie charakterisiert werden.

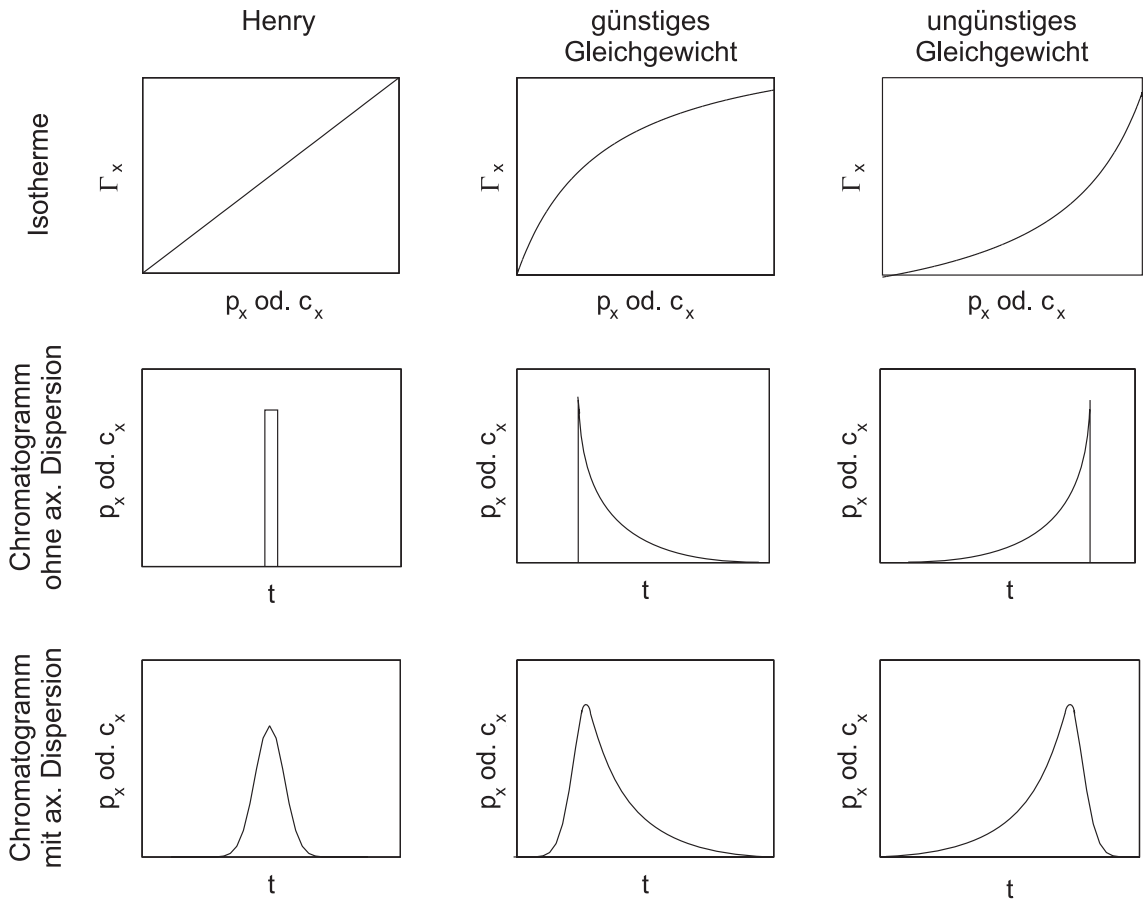

Abbildung 2-13: Adsorptionsisothermen und Elutionschromatogramme [58]

Cremer und Huber [58] zeigten, dass sich folgender Zusammenhang zwischen dem auf die Adsorbensmasse bezogenen Nettoretentionsvolumen $V_{N,x}$ bei Raumtemperatur und der freien Energie der Adsorption $\Delta G_{ad,x}$ herstellen lässt [50]:

$$V_{N,x} = \upsilon \exp\left(\frac{\Delta G_{ad,x}}{RT_S}\right) \tag{2-42}$$

υ ist dabei das Volumen der massenbezogenen Adsorptionskapazität, R die allgemeine Gaskonstante und T_S die Säulentemperatur. Für jeden Punkt der Adsorptionsisotherme gilt [50]:

$$\Gamma_x = \upsilon c_x \exp\left(\frac{\Delta G_{ad,x}}{RT_S}\right) \tag{2-43}$$

Nach c_x abgeleitet ergibt sich aus Gl. 2-43:

$$\frac{d\Gamma_x}{dc_x} = \upsilon \exp\left(\frac{\Delta G_{ad,x}}{RT_S}\right) \tag{2-44}$$

c_x ist die Konzentration des Adsorptivs X in der Gasphase. Die Variablen υ und $\Delta G_{ad,x}$ sind nur für die Henry-Isotherme (Gl. 2-2) konstant. Für alle anderen Fälle gilt dies lediglich in einem differentiellen Stück der Isotherme und υ und $\Delta G_{ad,x}$ sind vom Bedeckungsgrad des Feststoffes abhängig. Mit Gl. 2-42 und Gl. 2-44 erhält man:

$$V_{N,x} = \frac{d\Gamma_x}{dc_x} \tag{2-45}$$

Das Retentionsvolumen ist als die Menge an Trägergas bei Raumtemperatur definiert, die benötigt wird, um eine bekannte Menge an Sondengas vom Säulenmaterial zu desorbieren [50]:

$$V_{N,x} = j\frac{(t_{R,x} - t_0)\dot{V}}{m_s}\frac{T_S}{T_N} \tag{2-46}$$

Mit Gl. 2-46 ergibt sich:

$$\frac{d\Gamma_x}{dc_x} = j\frac{(t_{R,x} - t_0)\dot{V}}{m_s}\frac{T_S}{T_N} \tag{2-47}$$

$t_{R,x}$ ist dabei die Retentionszeit der Komponente X und t_0 die Totzeit, die aus der Retentionszeit eines Stoffes, der als nicht adsorbierend definiert wird (z.B. Methan), bestimmt wird. Die Normtemperatur ist mit $T_N = 273,15$ K gegeben, m_s ist die Adsorbensmasse und j ist der James-Martin-Korrektur-Faktor für die Gaskompressibilität, der wie folgt berechnet wird [51]:

$$j = \frac{3}{2}\left[\frac{(p_e/p_a)^2 - 1}{(p_e/p_a)^3 - 1}\right] \tag{2-48}$$

p_e und p_a bezeichnen den Eingangs- und Ausgangsdruck des Trägergases vor bzw. nach der Säule. Die Funktion des druckbezogenen Retentionsvolumens gegenüber dem Partialdruck repräsentiert nach Gl. 2-45 die erste Ableitung der Desorptionsisotherme. Unter der Voraussetzung, dass Desorptions- und Adsorptionsast identisch sind, kann aus dem Retentionsvolumen und dem Sättigungsdruck p_0 des Adsorptivs auf die Adsorptionsisotherme geschlossen werden. Da bei mikroporösen Adsorbentien die Adsorptionsisotherme stark von der Desorptionsisotherme abweicht, ist deren Charakterisierung mittels IGC problematisch, und die Ergebnisse müssen durch statische Messungen verifiziert werden. Die Isothermen können entweder durch die Bestimmung einzelner Adsorptionsgleichgewichte aus den Messungen mit

unterschiedlichen Konzentrationen oder durch die Interpretation der Peakform bestimmt werden. Durch Verwendung des Partialdrucks p_x als Maß für die Konzentration c_x und durch Umformung von Gl. 2-47 erhält man folgende Gleichung für die Isotherme:

$$\Gamma_x(p_x) = \frac{j}{RT_S}\int_0^{p_x}(V_{N,x}(p_x)-V_0)dp_x \tag{2-49}$$

$V_{N,x}(p_x)$ ist das Nettoretentionsvolumen eines Punktes des Peakprofils beim Partialdruck p_x. Der Partialdruck p_x kann aus der Peakhöhe h_x in pA (pico Ampere) berechnet werden:

$$p_x = \frac{h_x}{J_{g,x}} \tag{2-50}$$

mit

$$J_{g,x} = \frac{F_{g,x}\cdot\dot{V}\cdot T_{loop}}{V_{inj,x}\cdot p_{0,x}\cdot T_N} \tag{2-51}$$

In Gl. 2-51 ist $F_{g,x}$ die Fläche unter dem Peak in pA min (pico Ampere mal Minuten), T_{loop} die Temperatur, $V_{inj,x}$ das injizierte Probenvolumen in ml und $\dot{V}$ der Volumenstrom in ml min^{-1}.

2.3.2.1 Henry-Koeffizienten

Wenn man eine sehr geringe Menge an Sondengas einspritzt, können die Wechselwirkungen der adsorbierten Moleküle untereinander vernachlässigt werden. Eine Peakverbreiterung ist nur durch axiale Dispersionseffekte bedingt und man erhält einen Peakverlauf in Form einer Gauß'schen Glockenkurve. Das Retentionsvolumen aus Gl. 2-49 ist somit unabhängig vom Partialdruck und $\Gamma_x(p_x)$ kann wie folgt bestimmt werden:

$$\Gamma_x(p_x) = \frac{j\cdot(V_{N,x}-V_0)}{m_s RT_N}p_x \tag{2-52}$$

Der Henry-Koeffizient kann damit aus der Retentionszeit am Peakmaximum $\bar{t}_{R,x}$ und dem Volumenstrom des Trägergases $\dot{V}$ berechnet werden:

$$He_{g,x} = \frac{j(V_{N,x}-V_0)}{m_s RT_N} = \dot{V}(\bar{t}_{R,x}-t_0)\cdot\frac{j}{m_s RT_N} \tag{2-53}$$

2.3.2.2 Isothermenberechnung durch Einzelmessungen (PeakMax)

Durch die Messung der Retentionsvolumina bei unterschiedlichen Partialdrücken kann Gl. 2-49 numerisch gelöst werden. Da das Retentionsvolumen und der Partialdruck am Peakmaximum berechnet werden, wird dieses Verfahren auch oftmals als PeakMax-Methode bezeichnet. Der Partialdruck kann durch die Injektion einer definierten Probenmenge und dem Massenflussregler eingestellt werden und das Retentionsvolumen wird mit Gl. 2-46 errechnet. Der Vorteil dieser Methode ist die Möglichkeit zur sehr präzisen Bestimmung der Isotherme, bei der die Genauigkeit durch die gewählte Anzahl der Messpunkte eingestellt werden kann. Da lediglich die Peakhöhe und die Retentionszeit am Maximum des gemessenen Peaks bestimmt werden, kann der Messfehler als sehr gering angenommen werden. Weiterhin müssen Effekte durch axiale Diffusion in der Säule nicht berücksichtigt werden.

Ein wesentlicher Nachteil der PeakMax-Methode ist die Tatsache, dass die Messungen relativ zeitaufwändig sind und dass eine große Stoffmenge benötigt wird. Dies ist gerade bei problematisch handhabbaren oder wertvollen Adsorptiven unerwünscht. Die mit dieser Methode berechnete Isotherme von Chloroform an Ruß ist in Abbildung 2-16, Seite 35 dargestellt.

2.3.2.3 Isothermenberechnung durch ECP

Wie in Abbildung 2-13 gezeigt, führen unterschiedliche Formen der Adsorptionsisotherme zu unterschiedlichen Peakformen der Elutionschromatogramme. Die „Elution of Characteristic Point" (ECP)-Methode nutzt diese Eigenschaft, d.h. die Isotherme wird aus dem Tailing bzw. Leading des Peakverlaufes errechnet. Gl. 2-49 wird dazu durch die Verwendung einer Vielzahl an Punkten des gemessenen Peaks eines Injektionspulses numerisch gelöst. Der Peakverlauf wird jedoch nicht nur durch die Wechselwirkungen der Sondenmoleküle mit dem Feststoff beeinflusst, sondern auch durch die axiale Dispersion in der Chromatographiesäule. Deshalb muss der gemessene Peak zunächst korrigiert werden. Nimmt man an, dass die axiale Dispersion sowohl im Anstieg als auch im Abfall des Peaks gleich ist, lässt sich der Peakverlauf durch die Spiegelung an der Achse durch das Peakmaximum korrigieren (Abbildung 2-14).

Zur numerischen Berechnung wird der Dispersionseinfluss mittels einer Gaußverteilung angenähert. Es gilt:

$$h_x = \frac{\bar{h}_x}{s_t\sqrt{2\pi}} \cdot \exp\left(-\frac{1}{2} \cdot \left(\frac{t - \bar{t}_{R,x}}{s_t}\right)^2\right) \tag{2-54}$$

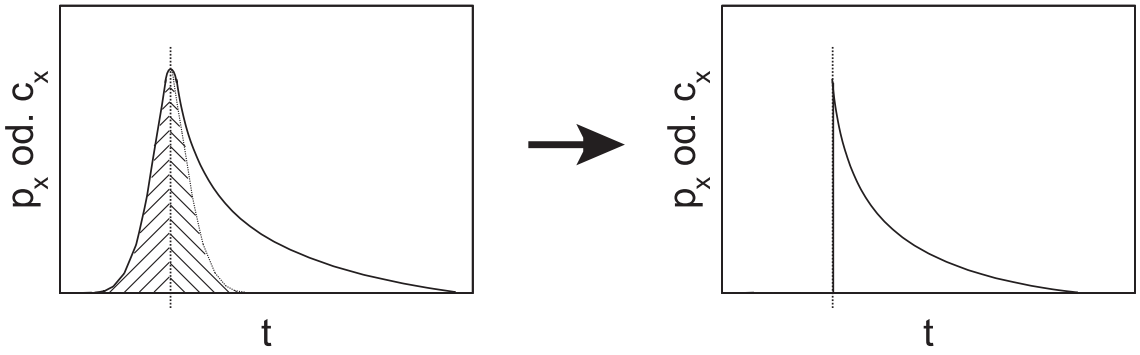

Abbildung 2-14: Korrektur der Peakverbreiterung durch axiale Dispersion

Die Gaußkurve wird bei günstigem Gleichgewicht an den vorderen Teil des Peaks, bei ungünstigem Gleichgewicht an den hinteren Teil des Peaks angepasst, da in diesen Bereichen die Peakverbreiterung nur durch den Dispersionseinfluss erfolgt. s_t ist die Standardabweichung und $\bar{h}_x$ die Peakhöhe im Maximum. Die korrigierte Retentionszeit $\tilde{t}$ wird dann durch

$$\tilde{t} = t - s_t \cdot \sqrt{-2\ln\left(\frac{h_x s_t \sqrt{2\pi}}{\bar{h}_x}\right)} \tag{2-55}$$

berechnet und den Werten der Peakhöhe h_x zugeordnet.

Alternativ dazu kann die axiale Dispersion auch durch die van Deemter-Gleichung korrigiert werden [55]:

$$H = k_1 + \frac{k_2}{\dot{V}} + k_3 \dot{V} \tag{2-56}$$

Gl. 2-56 wurde ursprünglich für die analytische Chromatographie entwickelt und zeigt die Abhängigkeit der theoretischen Bodenhöhe H vom Volumenstrom $\dot{V}$. Die Parameter k_1 und k_2 beschreiben dabei die Eddy-Diffusion (Streudiffusion) und die molekulare Diffusion. Der Anteil der Eddy-Diffusion ist durch die möglichen unterschiedlichen Weglängen zwischen den Partikeln in der Säule bedingt. Der Parameter k_1 stellt somit eine charakteristische Größe für die Säulenpackung dar. Die Konstante k_3 beinhaltet alle Effekte, die auf das Verhalten im Nicht-Gleichgewichtszustand zurückzuführen sind und ist abhängig vom Diffusionskoeffizienten der stationären Phase, dem Partikeldurchmesser und dem Kapazitätsverhältnis von stationärer zu mobiler Phase [53, 54, 55]. Möglichkeiten zur Berechnung der Parameter k_1, k_2 und k_3 sind in der Literatur ausführlich beschrieben [50, 53, 54, 55]. Der van Deemter-Plot ist in Abbildung 2-15 dargestellt.

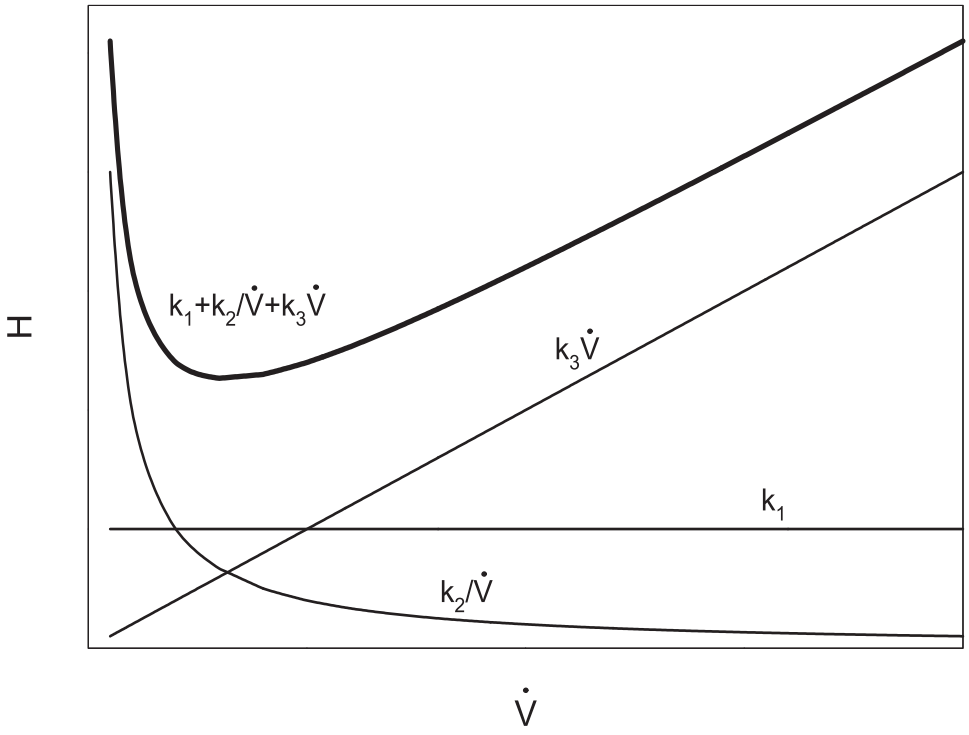

Abbildung 2-15: Plot der van Deemter Gleichung

Der Vorteil der Verwendung der van Deemter-Gleichung ist die theoretische Basis, die Berechnung der Parameter ist jedoch nur bei bekannter und monodisperser Partikelgröße möglich. Diese Voraussetzung ist aber meist nicht erfüllt, so dass die Parameter angepasst werden müssen.

Weiterhin kann mit der van Deemter-Gleichung der optimale Volumenstrom $\dot{V}_{opt}$ bestimmt werden. Jedes Stoffsystem besitzt einen Volumenstrom, bei der die Bodenhöhe ein Minimum H_{min} aufweist und die Bodenzahl somit ihr Maximum erreicht. Bei diesem Volumenstrom besitzt die Säule die höchste Trennwirkung. H_{min} kann wie folgt berechnet werden:

$$H_{min} = k_1 + 2\sqrt{k_2 k_3} \tag{2-57}$$

Damit ergibt sich der optimale Volumenstrom:

$$\dot{V}_{opt} = \sqrt{k_2 / k_3} \tag{2-58}$$

Nach der Korrektur des Dispersionseinflusses kann die Isotherme berechnet werden: Die Punkte der Isotherme werden mit Gl. 2-49 durch die Aufsummierung der Retentionsvolumina der einzelnen Messpunkte ab dem Partialdruck $p_x = 0$, d.h. ab dem ersten erkennbaren Anstieg des Elutionspeaks, be-

stimmt. Das Retentionsvolumen wird mit Gl. 2-46 berechnet, der Partialdruck p_x mit Gl. 2-50 und Gl. 2-51. Im Bereich niedriger Partialdrücke sind jedoch die größten Messfehler zu erwarten. Somit kumulieren sich die Messungenauigkeiten, da zur Berechnung der Werte bei höheren Partialdrücken die ungenauen Werte niedriger Partialdrücke verwendet werden müssen. Dieser systematische Fehler stellt den wesentlichen Nachteil der ECP-Methode dar. Der Vorteil dieses Verfahrens ist, dass nur ein einziger Peak benötigt wird und somit eine schnelle Bestimmung der Isotherme möglich ist.

Der Vergleich der ECP-Methode mit den Messungen einzelner Punkte am Beispiel der Adsorption von Chloroform an Ruß in Abbildung 2-16 zeigt, dass die Ergebnisse der ECP-Methode bei unterschiedlichen Konzentrationen von denen der Einzelmessungen abweichen. Für eine näherungsweise Bestimmung der Adsorptionsisotherme stellt die ECP-Methode jedoch eine zeitsparende Alternative dar.

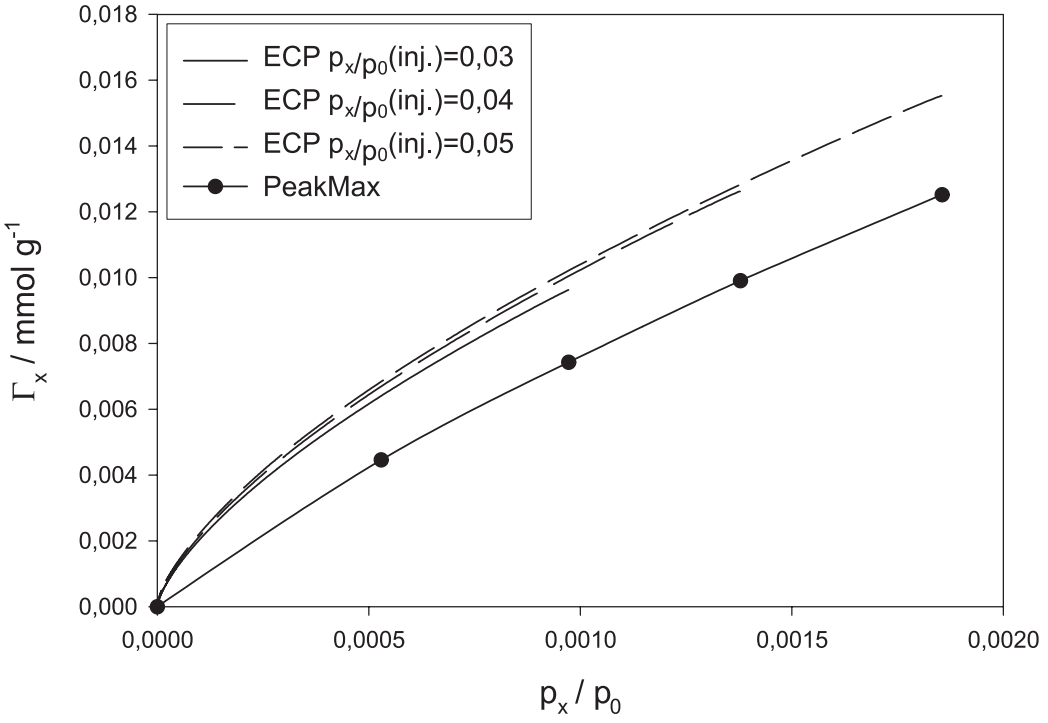

Abbildung 2-16: Vergleich der Adsorptionsisothermen von Chloroform an Ruß aus ECP- und PeakMax-Analyse

2.3.3 Oberflächenenergie

Fowkes [61] nahm an, dass sich die gesamte Oberflächenspannung ξ als Summe unterschiedlicher Komponenten darstellen lässt, die sich durch spezifische intermolekulare Kräfte ergeben:

$$\xi = \xi^{vdW} + \xi^{hb} + \xi^{dipol} + \ldots \tag{2-59}$$

Dabei sind ξ^{vdW}, ξ^{hb}, und ξ^{dipol} die Anteile der Oberflächenspannung, bedingt durch van der Waals'sche Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen und Dipol-Dipol Wechselwirkungen. Gl. 2-59 wird auch oftmals zu

$$\xi = \xi^{d} + \xi^{sp} \tag{2-60}$$

umgeformt und nur noch zwischen dispersen (*d*) und nicht-dispersen, spezifischen (*sp*) Wechselwirkungen unterschieden. Verschiedene Studien haben gezeigt, dass die freie Energie der Adsorption einer homologen Reihe von n-Alkanen bei unendlicher Verdünnung an Feststoffen linear mit der Anzahl der C-Atome korreliert. Die freie Energie, die einer Methylen-Gruppe entspricht, kann mit

$$\Delta G_{CH_2} = -RT\ln\left(\frac{V_N(n_C)}{V_N(n_C+1)}\right) \tag{2-61}$$

berechnet werden, wobei $V_N(n_C)$ und $V_N(n_C + 1)$ den Nettoretentionsvolumina der n-Alkane mit n_C bzw. $n_C + 1$ C-Atomen entsprechen. ΔG_{CH_2} liefert eine gute Abschätzung für die Höhe der dispersen Wechselwirkungsenergie einer CH_2-Gruppe mit dem Adsorbens. Nach der Betrachtung von Fowkes [61] ist die Adhäsionsenergie E_{Adh} zwischen einer unpolaren Flüssigkeit X und einer Oberfläche S durch

$$E_{Adh} = 2\sqrt{\xi_x^d \xi_s^d} \tag{2-62}$$

gegeben. Der disperse Anteil der Oberflächenenergie kann nach Dorris und Gray [59] mit

$$\Delta G_{CH_2} = N_A A_{CH_2} E_{Adh} \tag{2-63}$$

wie folgt errechnet werden:

$$\xi_s^d = \frac{\left[RT\ln\left(\frac{V_N(n_C)}{V_N(n_C+1)}\right)\right]}{4N_A^2 A_{CH_2}^2 \xi_{CH_2}^d} \tag{2-64}$$

Die Fläche der CH_2-Gruppe A_{CH_2} wird dabei mit 6 Å^2 angenommen, und die freie Energie einer CH_2-Gruppe kann mit $\xi^d_{CH_2} = 35,6 \mathrm{mJ/m^2}$ bestimmt werden. Zur genauen Herleitung sei auf die Literatur verwiesen [59].

Eine Alternative zur Methode von Dorris und Gray ist das Verfahren von Schultz [57]: Dabei trägt man $RT\ln V_N$ gegen $2N_A A_x \sqrt{\xi^d_x}$ auf. Der disperse Anteil der Oberflächenenergie ξ^d_s wird aus der Steigung der Trendlinie verschiedener n-Alkane bestimmt, da gilt:

$$RT\ln V_{N,x} = 2N_A A_x \sqrt{\xi^d_s \xi^d_x} \tag{2-65}$$

Für die Regressionsgerade werden n-Alkane verwendet, da diese nur dispersive Wechselwirkungen eingehen können. Somit kann der spezifische Anteil ξ^{sp}_x vernachlässigt werden und ξ^d_x ist identisch mit der Oberflächenspannung ξ_x. A_x stellt in Gl. 2-65 die Moleküloberfläche dar. $V_{N,x}$ kann von der Referenzgeraden abweichen, wenn polare Adsorptive verwendet werden und außer Dispersions- auch andere Kräfte mitwirken. Aus dem Abstand zur Regressionsgeraden können die spezifischen Wechselwirkungen bestimmt werden.

Zur Charakterisierung von δ-Aluminiumoxid wurden die Elutionschromatogramme von Hexan, Heptan, Oktan, Ethanol, Toluol, 1-Butanol, Acetonitril, Chloroform und Aceton aufgenommen und die Isothermen mittels der ECP-Methode bestimmt. Aus den Retentionsvolumina der n-Alkane wurde der disperse Anteil der Oberflächenenergie mit $\xi^d_s = 64,6 \mathrm{\ mJ\ m^{-2}}$ ermittelt (Abbildung 2-17). Der spezifische Anteil der Wechselwirkungsenergie hat bei polaren Adsorptiven auf δ-Aluminiumoxid einen signifikanten Einfluss auf die Adsorptionseigenschaften. Diese Tatsache wird durch den großen Abstand von $RT\ln V_{N,x}$ zur Regressionsgerade bei polaren Molekülen verdeutlicht Die gemessene Oberflächenenergie stimmt gut mit dem Ergebnis von Götzinger [15] überein, der aus statischen Adsorptionsmessungen mit Ar, Kr, N_2, Methan, Propan und Butan auf δ-Aluminiumoxid eine Oberflächenenergie von $\xi^d_s = 63,7 \mathrm{\ mJ\ m^{-2}}$ ermittelt hat.

2.3.4 Zusammenfassung

Die inverse Chromatographie stellt einen geeigneten Weg dar, sowohl disperse als auch spezifische Wechselwirkungen beliebiger Adsorptivmoleküle mit dem Feststoff aufzulösen. Wesentliche Vorteile gegenüber den herkömmlichen Verfahren wie z.B. gravimetrische oder volumetrische Messmethoden sind die schnelle Versuchsdurchführung, der breite Temperaturbereich für die Messungen und die Möglichkeit auch geringe Stoffmengen und Stoffe mit

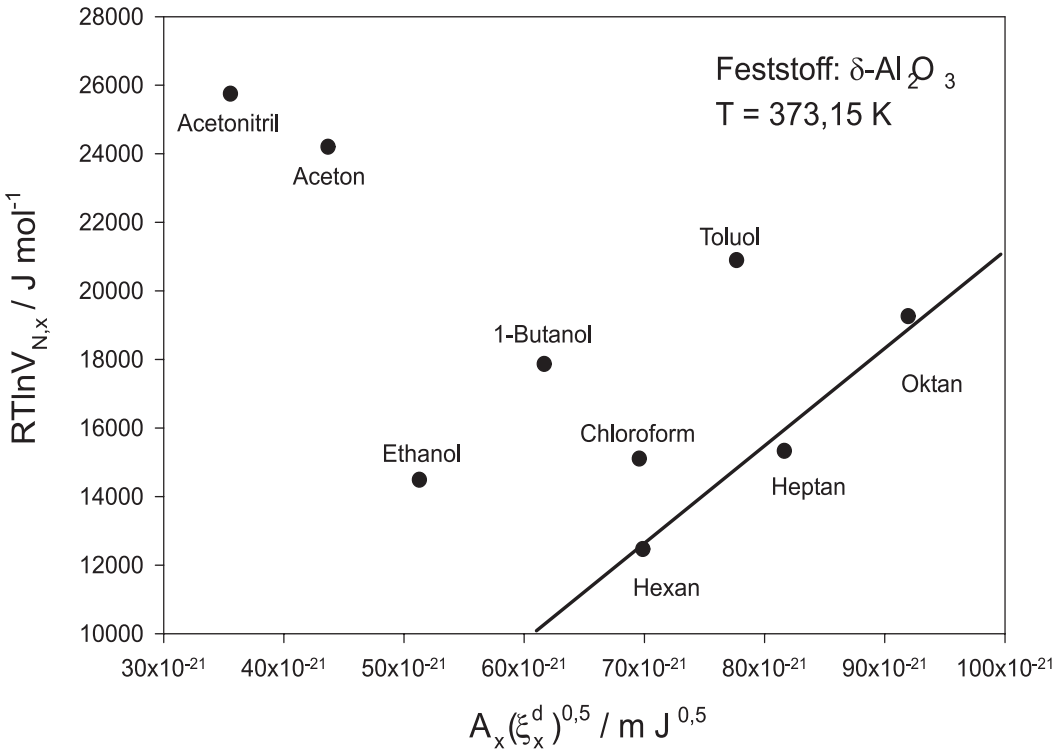

Abbildung 2-17: Disperse und spezifische Wechselwirkungen verschiedener Adsorptive mit δ-Aluminiumoxid, T = 373,15 K

einer sehr kleinen spezifischen Oberfläche zu analysieren. Nachteile dieser Methode sind die ungenauen Messungen bei der ECP-Auswertung und die Schwierigkeit, mikroporöse Stoffe zu vermessen. Weiterhin können inhomogene Packungsstrukturen, wie beispielsweise Tunnelbildung, zu signifikanten Messfehlern führen. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen haben gezeigt, dass die Ergebnisse bei Verwendung unterschiedlich gepackter Säulen gut reproduzierbar sind, d.h. der Packungseinfluss als gering einzustufen ist. Bedingt durch das dynamische Messprinzip findet keine Adsorption an den innenliegenden Mikroporen statt. Somit kann nur ein kleiner Teil der Feststoffoberfläche mit den Sondenmolekülen in Wechselwirkung treten. Jedoch können die Feststoffeigenschaften auch mit Hilfe der inversen Gaschromatographie charakterisiert werden, wenn man annimmt, dass der wechselwirkende Anteil der Feststoffoberfläche hinsichtlich seiner Adsorptionseigenschaften repräsentativ für die Gesamtoberfläche ist.

2.4 Kontaktwinkelmessungen

2.4.1 Grundlagen

Wird ein Flüssigkeitstropfen auf eine Feststoffoberfläche gesetzt, so gibt es im Gleichgewicht zwei Möglichkeiten: die Flüssigkeit benetzt die Oberfläche vollständig oder man beobachtet einen endlichen Kontaktwinkel und der Tropfen ist durch eine Kontaktlinie begrenzt. An dieser Linie sind drei Phasen in Kontakt: der Festkörper (*s*), die Flüssigkeit (*l*) und die Gasphase bzw. der Dampf (*v*). Makroskopisch lässt sich die Dreiphasengrenzlinie gut beobachten, jedoch ist eine Beschreibung auf atomarer Ebene bisher nicht möglich. Die freien Energien pro Fläche der Grenzflächen ξ_{lv}, ξ_{sv} und ξ_{sl} sind wie in Abbildung 2-18 dargestellt definiert, d.h. ξ_{lv} ist die freie Energie zwischen Flüssig- und Gasphase, ξ_{sv} die freie Energie zwischen Gasphase und Feststoff und ξ_{sl} stellt die freie Energie zwischen Feststoff und Flüssigphase dar [60]. Das Verhalten des Tropfens ist von den Wechselwirkungseigenschaften zwischen Feststoff und Flüssigkeit abhängig. Bei bekannten Fluideigenschaften stellen Kontaktwinkelmessungen somit einen weiteren Weg dar, die Oberflächenenergie von Feststoffen experimentell zu ermitteln.

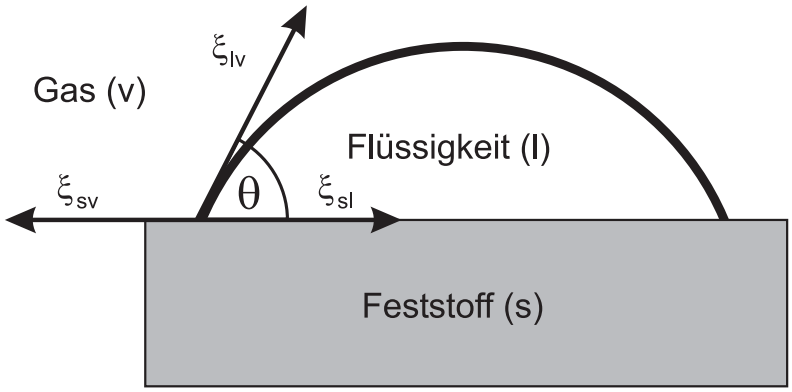

Abbildung 2-18: Sitzender Tropfen auf einer Feststoffoberfläche

Mit der bekannten Young'schen Gleichung wird ein Zusammenhang zwischen dem Kontaktwinkel θ und den Oberflächenspannungen gegeben:

$$\xi_{lv} \cdot \cos\theta = \xi_{sv} - \xi_{sl} \tag{2-66}$$

Eine sehr einfache Methode der Kontaktwinkelmessungen ist die Beobachtung eines sitzenden Tropfens (engl. sessile drop) mit einem Mikroskop im Gegenlicht. Mit einem eingebauten Winkelmessgerät oder mit einem Bildaus-

wertungsverfahren wird der Kontaktwinkel θ zwischen dem Flüssigkeitstropfen und der Feststoffoberfläche bestimmt.

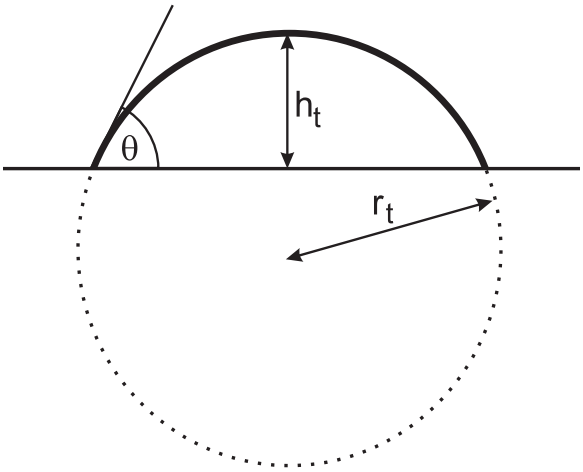

Abbildung 2-19: Kontaktwinkelbestimmung aus der Tropfengeometrie

Bei kleinen Tropfen, bei denen hydrostatische Effekte keine Rolle spielen, kann man den Kontaktwinkel auch aus der Höhe h_t des Tropfens oder anderen leicht messbaren Parametern bestimmen. Gemäß der Laplace-Gleichung hat der Tropfen in diesem Fall einen kreisförmigen Querschnitt mit Radius r_t (Abbildung 2-19). Aus geometrischen Überlegungen gilt die Beziehung $\tan(\theta/2) = h_t/r_t$. In genaueren Verfahren wird der Querschnitt des Tropfens aufgenommen und an eine Lösung der Laplace-Gleichung angepasst. Aus der Anpassung ergibt sich der Kontaktwinkel [17].

Bei der Wilhelmy-Platten-Methode wird eine Platte mit der Breite *b* in eine Flüssigkeit l getaucht. Die Kraft *F*, mit der die Platte nach unten gezogen wird, beträgt:

$$F = 2\xi_l b \cos\theta \tag{2-67}$$

Mit bekannter Oberflächenspannung ξ_l kann der Kontaktwinkel θ mit einer Genauigkeit von bis zu 0,1° bestimmt werden. Es existiert noch eine Reihe weiterer Verfahren zur Kontaktwinkelmessung, die in der Literatur ausführlich beschrieben sind [60]. Kontaktwinkelmessungen an Pulvern werden in Abschnitt 2.4.6 vorgestellt.

Da ξ_{lv}, ξ_{sv} und ξ_{sl} thermodynamische Eigenschaften darstellen, die während der Messung als konstant angenommen werden, erwartet man, dass in einem festen System ein einziger Wert für den Kontaktwinkel gemessen werden kann. In der Praxis stellt man jedoch oftmals fest, dass der Fortschreitrandwinkel θ_{adv} größer ist als der Rückzugsrandwinkel θ_{rec} (Kontaktwinkelhysterese). Ein typisches Beispiel dazu ist der auf einer geneigten Platte befindliche Tropfen im Schwerefeld, bei dem sich Unterschiede zwischen dem Fortschreitwinkel θ_{adv} und dem Rückzugsrandwinkel θ_{rec} ergeben (Abbildung 2-20) [23].

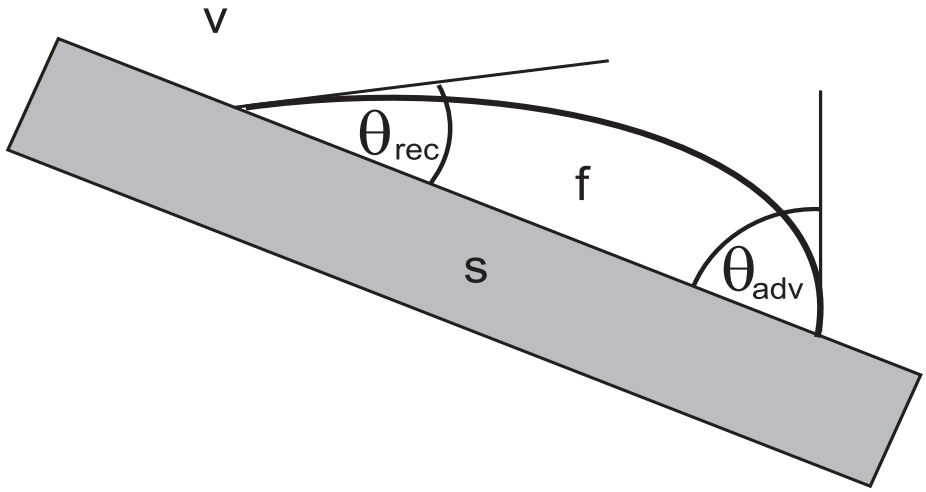

Abbildung 2-20: Rückzugsrandwinkel und Fortschreitrandwinkel an einer geneigten Platte

Dies kann durch Inhomogenitäten auf der Feststoffoberfläche, durch Oberflächenrauhigkeiten, durch den Übergang gelöster Substanzen aus der Flüssigkeit auf die Feststoffoberfläche und durch chemische Reaktionen bedingt sein. Deshalb wurden folgende Modellvorstellungen entwickelt, um ein tieferes Verständnis der thermodynamischen Grundlagen von Kontaktwinkeln zu ermöglichen [60]:

- Auf idealen Oberflächen stellt man keine Kontaktwinkelhysterese fest und der gemessene Kontaktwinkel entspricht dem aus Gl. 2-66.
- Auf glatten, aber chemisch heterogenen Oberflächen entspricht der gemessene Kontaktwinkel nicht notwendigerweise dem des thermodynamischen Gleichgewichts. Es hat sich jedoch gezeigt, dass der Fortschreitrandwinkel θ_{adv} eine gute Näherung des Kontaktwinkels aus Gl. 2-66 darstellt.
- Auf rauhen Oberflächen kann kein Zusammenhang zwischen dem Fortschreitrandwinkel θ_{adv} und dem Kontaktwinkel aus Gl. 2-66 festgestellt werden. Eine Analyse rauher Oberflächen durch Kontaktwinkelmessungen liefert somit keine aussagekräftigen Ergebnisse. Weiterhin gibt es bislang noch keine zuverlässige Vorschrift, wie glatt eine Oberfläche sein muss, um keinen Einfluss auf den Kontaktwinkel zu haben.

Es existiert eine Reihe von Ansätzen, Kontaktwinkel zu interpretieren, die die Young'sche Gleichung verwenden, um die Oberflächenenergie des Feststoffes zu bestimmen. Obwohl sich einige dieser Ansätze grundlegend unterscheiden, liegen bei allen Methoden folgende Annahmen zugrunde [60]:

- Bei allen Ansätzen wird die Gültigkeit und Anwendbarkeit der Young'schen Gleichung (Gl. 2-66) vorausgesetzt.
- Es werden immer reine Flüssigkeiten verwendet, da die bevorzugte Adsorption einer Komponente einer Lösung zu weiteren Schwierigkeiten in der Interpretation der Ergebnisse führen würde.
- Es wird angenommen, dass die Oberflächenspannungen ξ_{lv}, ξ_{sv} und ξ_{sl} während der Messung konstant bleiben, d.h. dass keine physikalische oder chemische Reaktion zwischen Flüssigkeit und Feststoff stattfindet.
- Die Oberflächenspannung der Flüssigkeit soll höher sein als die erwartete Oberflächenspannung des Feststoffes.
- Die Oberflächenspannung zwischen Feststoff und Gasphase wird für alle verwendeten Flüssigkeiten als konstant angenommen.
- Die Young'sche Gleichung enthält lediglich zwei messbare Parameter: den Kontaktwinkel θ und die Oberflächenspannung zwischen Gas- und Flüssigphase ξ_{lv}. Um die anderen beiden Parameter ξ_{sv} und ξ_{sl} errechnen zu können, muss eine zusätzliche Relation zwischen diesen Parametern gefunden werden.

2.4.2 Interpretation nach Fowkes

Wie bereits in Abschnitt 2.3.3 dargestellt, nahm Fowkes [61] an, dass sich die Oberflächenenergie aus einem dispersen (d) und einem spezifischen (sp) Anteil zusammensetzt. Damit kann die Oberflächenenergie eines Feststoffes wie in Gl. 2-61 angeben werden. Um die Wechselwirkungen zu quantifizieren, verwendet Fowkes für flüssig-flüssig und flüssig-fest Grenzflächenspannungen folgenden Zusammenhang, der sich aus dem geometrischen Mittel ergibt:

$$\xi_{sl} = \xi_s + \xi_l - 2\sqrt{\xi_s^d \xi_l^d} \tag{2-68}$$

Er nimmt dabei für die fest-flüssig Grenzfläche rein disperse Wechselwirkungen an. Kombiniert man Gl. 2-61 mit Gl. 2-68, so erhält man für fest-flüssig Systeme:

$$\xi_l \cos\theta = -\xi_l + 2\sqrt{\xi_s^d \xi_l^d} \tag{2-69}$$

Mit dem bekannten dispersen Anteil der Oberflächenspannung der Flüssigkeit kann die Oberflächenspannung disperser Feststoffoberflächen ($\xi_s = \xi_s^d$)

bestimmt werden. In der Praxis stellt man jedoch fest, dass sich experimentelle Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen oftmals mit der Interpretation nach Fowkes nicht physikalisch sinnvoll beschreiben lassen: Kwok und Neumann [60] bestimmten die Oberflächenspannung von beschichtetem Glimmer aus Kontaktwinkelmessungen mit trans-Decalin nach Fowkes. Den berechneten Wert verwendeten sie für die Bestimmung des dispersen Anteils der Oberflächenspannung von 1-Pentanol aus Kontaktwinkelmessungen mit demselben beschichteten Glimmer. Dabei stellten sie fest, dass mit der Interpretation nach Fowkes die Oberflächenspannung von 1-Pentanol rein durch dispersive Wechselwirkungen hervorgerufen wird. Da bei 1-Pentanol auch ein signifikanter polarer Anteil zu erwarten ist, zeigt sich, dass der Ansatz von Fowkes die physikalische Realität in vielen Fällen nur unzureichend beschreibt.

2.4.3 Interpretation nach Owens-Wendt

Owens und Wendt [62] erweiterten den Fowkes'schen Ansatz und nahmen an, dass die fest-flüssig Grenzflächenspannung sowohl durch disperse Wechselwirkungen, als auch durch Wasserstoffbrückenbindungen und Dipol-Dipol Wechselwirkungen beeinflusst wird und gaben folgenden Zusammenhang an:

$$\xi_{sl} = \xi_s + \xi_l - 2\sqrt{\xi_s^d \xi_l^d} - 2\sqrt{\xi_s^{sp} \xi_l^{sp}} \tag{2-70}$$

Der Index *sp* bezeichnet dabei den spezifischen Anteil der Oberflächenspannung, der durch Dipol-Dipol Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen hervorgerufen wird. Durch die Kombination mit der Young'schen Gleichung erhält man:

$$\xi_l(1 - \cos\theta) = 2\sqrt{\xi_s^d \xi_l^d} + 2\sqrt{\xi_s^{sp} \xi_l^{sp}} \tag{2-71}$$

Da Gl. 2-71 zwei Unbekannte beinhaltet, müssen die Kontaktwinkel von mindestens zwei verschiedenen Flüssigkeiten auf der gleichen Feststoffoberfläche gemessen werden. Dieses Verfahren impliziert die Tatsache, dass die Oberflächenspannung des Feststoffes konstant ist, da man bei einer Abhängigkeit von ξ_s von der verwendeten Flüssigkeit physikalisch unsinnige Ergebnisse erhalten würde. In der Praxis stellt man fest, dass sich die Ergebnisse bei der Verwendung unterschiedlicher Flüssigkeitspaare signifikant unterscheiden. Diese Tatsache zeigt, dass eine korrekte Beschreibung der physikalischen Realität auch mit dem Ansatz nach Owens-Wendt nicht möglich ist.

2.4.4 Interpretation nach van Oss

Der Ansatz nach van Oss [63, 64] stellt eine weitere Generalisierung des Fowkes'schen Ansatzes dar, indem er zusätzlich zum Lifshitz-van der Waals'schen (LW) Anteil der Oberflächenspannung auch Säure (+) - Base (-) Wechselwirkungen in Betracht zieht. Der Ansatz nach van Oss stellt eine Erweiterung zur Interpretation nach Owens-Wendt dar, da nicht nur das Auftreten spezifischer Wechselwirkungen berücksichtigt wird, sondern dieser Anteil zusätzlich in Säure- und Baseneigenschaften aufgeteilt wird. Van Oss nimmt dazu folgenden Zusammenhang zwischen der Oberflächenspannung und den Anteilen durch Lifshitz-van der Waals-, Säure- und Basewechselwirkungen an:

$$\xi = \xi^{LW} + 2\sqrt{\xi^{+}\xi^{-}} \tag{2-72}$$

Somit gilt für die Grenzflächenspannung:

$$\xi_{sl} = \xi_s + \xi_l - 2\sqrt{\xi_s^{LW}\xi_l^{LW}} - 2\sqrt{\xi_s^{+}\xi_l^{-}} - 2\sqrt{\xi_s^{-}\xi_l^{+}} \tag{2-73}$$

Aus der Kombination mit Gl. 2-66 ergibt sich:

$$\xi_l(1-\cos\theta) = 2\sqrt{\xi_s^{LW}\xi_l^{LW}} + 2\sqrt{\xi_s^{+}\xi_l^{-}} + 2\sqrt{\xi_s^{-}\xi_l^{+}} \tag{2-74}$$

Die drei Unbekannten in Gl. 2-74 können durch die Verwendung von drei verschiedenen Flüssigkeiten bestimmt werden. Erneut zeigt die Praxis, dass mit unterschiedlichen Flüssigkeits-Triplets signifikant unterschiedliche Ergebnisse erzielt werden. Somit können auch mit dem Ansatz nach van Oss keine physikalisch fundierten Parameter für die Charakterisierung der Feststoffoberflächen bestimmt werden.

2.4.5 Interpretation mit der Zustandsgleichung nach Berthelot

Einen anderen Weg zur Interpretation der Kontaktwinkelmessungen stellt der Ansatz mit der Zustandsgleichung nach Berthelot dar. Dabei nutzt man die thermodynamische Beziehung der freien Adhäsionsenergie pro Flächeneinheit eines fest-flüssig Paares mit der Arbeit W_{sl}, die notwendig ist, um eine Flächeneinheit der fest-flüssig Grenzfläche zu separieren [65, 66].

Es gilt:

$$W_{sl} = \xi_{lv} + \xi_{sv} - \xi_{sl} \tag{2-75}$$

Mit der Kombinationsregel durch das geometrische Mittel kann die freie Adhäsionsenergie durch Terme der freien Kohäsionsenergie des Feststoffes W_{ss} und der freien Kohäsionsenergie der Flüssigkeit W_{ll} näherungsweise bestimmt werden [60]:

$$W_{sl} = \sqrt{W_{ll} W_{ss}} \tag{2-76}$$

Mit den Definitionen $W_{ll} = 2\xi_{lv}$ und $W_{ss} = 2\xi_{sv}$ gilt [60]:

$$W_{sl} = 2\sqrt{\xi_{lv}\xi_{sv}} \tag{2-77}$$

Durch die Kombination von Gl. 2-75 mit Gl. 2-77 kann die fest-flüssig Grenzflächenspannung ξ_{sl} berechnet werden:

$$\xi_{sl} = \xi_{lv} + \xi_{sv} - 2\sqrt{\xi_{lv}\xi_{sv}} = (\sqrt{\xi_{sv}} + \sqrt{\xi_{lv}})^2 \tag{2-78}$$

Mit Gl. 2-66 gilt:

$$\cos\theta = -1 + 2\sqrt{\frac{\xi_{sv}}{\xi_{lv}}} \tag{2-79}$$

Somit kann ξ_{sv} mit bekannter gas-flüssig Grenzflächenspannung aus dem Kontaktwinkel berechnet werden. Messungen mit unterschiedlichen Flüssigkeiten auf der selben Feststoffoberfläche sollten somit eine konstante Oberflächenspannung des Feststoffes liefern. In der Praxis stellt man jedoch fest, dass auch die Interpretation mit der Zustandsgleichung nach Berthelot dieses Ergebnis nicht liefert [60]. Ein Grund hierfür ist die Tatsache, dass das geometrische Mittel bei sehr großen Unterschieden von W_{ll} und W_{ss} generell ein zu großes Ergebnis liefert. Kwok und Neumann [60] leiteten deshalb eine modifizierte Form von Gl. 2-79 her:

$$\cos\theta = -1 + 2\sqrt{\frac{\xi_{sv}}{\xi_{lv}}}\exp[-\beta(\xi_{lv} - \xi_{sv})^2] \tag{2-80}$$

Die Konstante β stellt dabei einen Anpassungsparameter dar, der jedoch für alle Stoffsysteme gleich ist. Im Rahmen der Messungen von Kwok und Neumann [60] zeigte sich, dass $\beta = 0,0001247\ (\mathrm{m}^2/\mathrm{mJ})^2$ für Glimmer, Silikonkautschuk und einige Polymere eine gute Abschätzung darstellt. Der Nachteil dieser Methode ist die Tatsache, dass β experimentell bestimmt wurde und die Verwendung dieses Parameters bei neuen Stoffsystemen problematisch sein kann.

2.4.6 Kontaktwinkelmessungen an Pulvern

Der Kontaktwinkel an Pulvern ist nicht direkt bestimmbar, da dieser nicht nur von den Stoffeigenschaften, sondern auch von den geometrischen Oberflächeneigenschaften abhängt. Deshalb wird das zu vermessende Pulver in eine am unteren Ende mit einer Fritte verschlossene Glaskapillare gefüllt und mit der Flüssigkeit in Verbindung gebracht. Aus dem Aufsaugverhalten, d.h. der Gewichtsveränderung in Abhängigkeit von der Zeit, werden Kontaktwinkel und Oberflächenenergie berechnet. Der Versuchsaufbau zur Kontaktwinkelmessung an Pulvern ist in Abbildung 2-21 dargestellt.

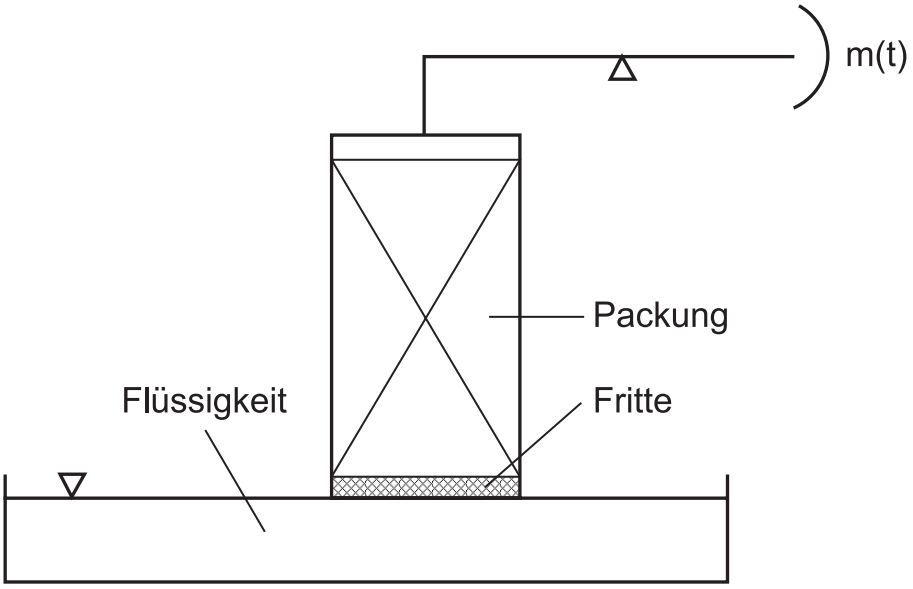

Abbildung 2-21: Versuchsaufbau zur Kontaktwinkelmessung an Pulvern [23]

Aus der Gewichtsveränderung in Abhängigkeit von der Zeit können unter Verwendung der Washburn-Gleichung der Kontaktwinkel und die Oberflächenenergie berechnet werden [23]:

$$t = \frac{2\eta_x}{A_p^2 d_p \rho_x^2 \xi_s \cos\theta} m^2(t) = \frac{2\eta_x}{f(\varepsilon)\rho_x^2 \xi_s \cos\theta} m^2(t) \qquad (2\text{-}81)$$

Dabei sind η_x und ρ_x die Viskosität und die Dichte der Flüssigkeit, t die Zeit und $m(t)$ die zeitabhängige Massenänderung. Die Querschnittsfläche der Poren in der Packung A_p und der effektive Porenradius d_p sind unbekannt, können aber mit $f(\varepsilon)$ als Funktion der Packungsstruktur zusammengefasst werden. In Gl. 2-81 sind der Kontaktwinkel θ, $f(\varepsilon)$ und die Oberflächenenergie ξ_s nicht bekannt. Sofern sich die Packungsstruktur nicht ändert können θ und ξ_s durch Messungen mit mind. zwei verschiedenen Flüssigkeiten bestimmt

werden. Da sich die Bedingung der konstanten Packungsstruktur oftmals nicht exakt erfüllen lässt, sind die Messungen meist mit relativ großen Fehlern behaftet.

Es existieren noch einige weitere Verfahren zu Kontaktwinkelmessungen an Pulvern, die in der Literatur detailliert beschrieben sind [60].

2.4.7 Zusammenfassung

Wie in Abschnitt 2.4.1 dargestellt, treten bei realen Feststoffoberflächen - bedingt durch Inhomogenitäten - Unterschiede zwischen dem Fortschreitrandwinkel und dem Rückzugsrandwinkel auf (Kontaktwinkelhysterese). Eine eindeutige Bestimmung des Kontaktwinkels im Sinne der Young'schen Gleichung ist damit nicht gegeben. Zudem ist die Kontaktwinkelmessung bei rauhen Oberflächen oder Pulvern schwierig, da der Kontaktwinkel nicht nur durch die Oberflächenenergien der beteiligten Stoffe, sondern auch durch geometrische Heterogenitäten der Feststoffoberfläche beeinflusst werden. Es existieren zwar einige Verfahren zur Kontaktwinkelbestimmung an Pulvern, jedoch sind die Ergebnisse meist stark fehlerbehaftet. Somit ist eine eindeutige Bestimmung des Kontaktwinkels bei vielen realen Feststoffen nicht möglich.

Die unterschiedlichen Ansätze zur Interpretation von Kontaktwinkelmessungen werden seit vielen Jahren in der Literatur kontrovers diskutiert. Dabei liefert jeder Ansatz für gleiche Stoffsysteme signifikant unterschiedliche Ergebnisse [60]. Vergleicht man die durch Kontaktwinkelmessungen bestimmten Oberflächenenergien mit denen durch Adsorptionsmessungen bestimmten zeigen sich ebenfalls große Unterschiede.

Bedingt durch Schwierigkeiten - sowohl in der experimentellen Durchführbarkeit als auch in der theoretischen Interpretation der Ergebnisse - bieten Kontaktwinkelmessungen keinen geeigneten Weg, um technische Feststoffe physikalisch fundiert charakterisieren zu können. Die Vorteile der Kontaktwinkelmessungen liegen in der einfachen und schnellen Durchführbarkeit. So können die Eigenschaften unterschiedlicher Feststoffe bei Anwendung eines Interpretationsansatzes und der Verwendung eines konstanten Sets an Probeflüssigkeiten sehr zeitsparend verglichen werden. Dies stellt eine attraktive Möglichkeit dar, um beispielsweise die Qualitätskontrolle industrieller Feststoffprodukte hinsichtlich derer Oberflächeneigenschaften zeit- und kostengünstig durchführen zu können. Somit liefern Kontaktwinkelmessungen zwar im strengen Sinne keine wissenschaftlich fundierten Ergebnisse, besitzen jedoch eine gewisse Relevanz für die praktische Nutzung.

3 EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNGEN

Um die Wechselwirkungen von Sondenmolekülen mit dem Feststoff berechnen zu können, wurden Henry-Koeffizienten der Adsorption aus der Gasphase und aus wässerigen Lösungen an Aktivkohle bestimmt. Dabei wurden diverse organische Adsorptive mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen bei T = 298 K verwendet. Die Henry-Koeffizienten der Adsorption aus der Gasphase wurden aus der Literatur übernommen bzw. im Rahmen der Dissertation von Maurer [19] am Lehrstuhl für Feststoff- und Grenzflächenverfahrenstechnik gemessen. Für diese Messungen wurde ein gravimetrischer Versuchsaufbau verwendet. Die Henry-Koeffizienten der Adsorption aus wässerigen Lösungen wurden im Rahmen dieser Arbeit mit einer statischen Messmethode experimentell bestimmt.

3.1 Verwendete Materialien

3.1.1 Aktivkohle

3.1.1.1 Auswahl

Als Beispiel für einen heterogenen Feststoff wurde für die experimentellen Untersuchungen Aktivkohle ausgewählt, da diese zum einen ein weit verbreitetes Adsorbens für die Abwasser- und Abluftreinigung ist und zum anderen hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung, der Topographie, der Porosität und der Adsorptionseigenschaften besonders starke Heterogenitäten aufweist. Weiterhin wurde bereits in den letzten Jahrzehnten eine Vielzahl von Untersuchungen auf unterschiedlichen Aktivkohlen durchgeführt, so dass sowohl die Messdaten als auch die im Rahmen dieser Arbeit bestimmten Eigenschaften der Aktivkohle gut mit den in der Literatur veröffentlichten Ergebnissen [67, 68, 71, 73, 75, 76, 77] vergleichbar sind.

Bei den Adsorptionsmessungen aus wässerigen Lösungen wurde die Formaktivkohle C 40 / 1 der Firma CarboTech mit einer gemessenen BET-Oberfläche von ca. A_{BET} = 1500 m^2 / g als Adsorbens verwendet, die aus Steinkohle mittels Gasaktivierung (s. Abschnitt 3.1.1.2) hergestellt wurde. Um adsorbierte Verunreinigungen von der Oberfläche zu entfernen, wurde die Aktivkohle vor den Versuchen bei T = 473 K sieben Tage lang unter Luftatmosphäre regeneriert.

3.1.1.2 Eigenschaften

Aktivkohlen werden direkt aus Kohlen wie Holz-, Braun- oder Steinkohle oder durch die Aufspaltung kohlenstoffhaltiger, organischer Substanzen, wie beispielsweise Holz, Knochen, Kohle, Nussschalen, Fruchtkerne, tierisches Blut, etc., hergestellt und entweder als Pulver-, Korn-, Form- oder Faseraktivkohle verwendet. Für Abgas- und Abwasserreinigung werden meist Formaktivkohlen verwendet, da diese leicht zu handhaben sind. Formaktivkohlen werden aus dem pulverisierten Rohmaterial unter Zusatz von kohlenstoffbasierten Bindemitteln (z.B. Zuckerrübenmelasse) zu Strängen von 1 bis 4 mm Durchmesser verpresst und anschließend werden sowohl Rohmaterial als auch Bindemittel aktiviert. Die Aktivierung des kohlenstoffhaltigen Materials kann dazu nach zwei Verfahren durchgeführt werden:

- Bei der Gasaktivierung wird das meist bereits vorverkohlte Ausgangsmaterial nach dem Verkohlungsprozess in einer Atmosphäre aus Wasserdampf, Kohlendioxid, Luft oder deren Gemischen auf bis zu T = 1000 K bis T = 1300 K erhitzt. Der in den Gasen vorhandene Sauerstoff bewirkt eine Teiloxidation des Kohlenstoffs und erzeugt somit im Inneren des Kohlekorns das gewünschte Porensystem. Zur Gasaktivierung werden meist Drehrohr-, Schacht- oder Wirbelschichtreaktoren verwendet [68].
- Die chemische Aktivierung geht meistens von unverkohlten, pflanzlichen Rohstoffen aus. Das Material wird mit dehydratisierenden Chemikalien (meist Cacliumchlorid, Magnesiumchlorid, Zinkchlorid oder Phosphorsäure) getränkt und anschließend bei Temperaturen zwischen T = 650 K und T = 1000 K kalziniert. Beim Kalzinieren wird ein Teil des Kohlenstoffs oxidiert und zusätzlich entziehen die zugesetzten Chemikalien den Rohstoffen Wasser. Somit bleibt ein poröses Kohlenstoffgerüst zurück. Danach wird die Salzlösung oder Säure extrahiert und die entstandene poröse Kohle gewaschen und getrocknet [16].

Die Mikrostruktur der Aktivkohle besteht dabei aus aromatischen Flächen, die in zufälliger Weise miteinander verknüpft sind (Abbildung 3-1), heterogenen Oberflächengruppen und anorganischen Aschebestandteilen. Beim Aktivierungsprozess entsteht ein Porensystem, das für die große innere Oberfläche der Aktivkohle verantwortlich ist. Die entstandenen Poren besitzen unterschiedliche Größen und Formen, die anhand ihrer äquivalenten Porenradien r_p unterschieden werden (Abschnitt 2.2.3). Die Porenradienverteilung dient als Maß für die strukturelle Heterogenität und wird durch Adsorptionsmessungen oder Quecksilberporosimetrie bestimmt. Wie in Abbildung 2-10 gezeigt, besteht die innere Oberfläche von Aktivkohle zu einem erheblichen Anteil aus Mikroporen [73].

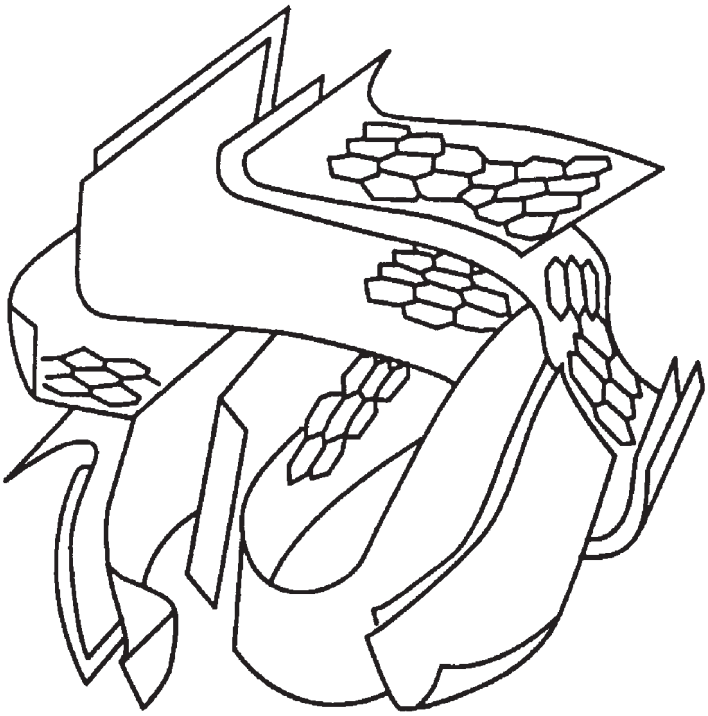

Abbildung 3-1: Schematische Darstellung der Aktivkohlestruktur [73]

Reinheit, Porenstruktur und chemische Zusammensetzung der Aktivkohle werden maßgeblich durch das Ausgangsmaterial und die gewählten Herstellungsbedingungen beeinflusst und können je nach Anwendungszweck in weiten Grenzen eingestellt werden. Üblicherweise besteht Aktivkohle aus 85 - 98 % Kohlenstoff, 1 - 8 % Sauerstoff und 1 - 7 % anderen Heteroatomen wie Wasserstoff, Stickstoff, Schwefel oder Metallen [73]. Die Bindungen am Rand der aromatischen Flächen werden während des Aktivierungsprozesses aufgebrochen und führen zu hohen Konzentrationen ungepaarter Elektronen und damit zu einer großen Reaktivität. Durch die Reaktion mit Heteroatomen bildet sich eine Vielzahl unterschiedlicher funktioneller Gruppen auf der Oberfläche. Bei Untersuchungen der Aktivkohle durch Titrationsversuche, thermogravimetrische Desorption und durch spektroskopische Methoden konnten einige hundert verschiedene funktionelle Gruppen identifiziert werden [73]. Bedingt durch die große Anzahl ist eine Quantifizierung der einzelnen Gruppen nicht möglich, sondern es werden meist lediglich die Säure- bzw. Basenstärke der Aktivkohle als mittlere Parameter bestimmt. Die sauren Anteile der funktionellen Gruppen auf der Aktivkohleoberfläche sind vor allem Quinon-, Phenol- und Carboxylgruppen, deren Anzahl mit steigendem Sauerstoffgehalt der Aktivkohle ansteigt. Funktionelle Gruppen wie Pyrone, Chromene, Ether und Carbonylgruppen sind dagegen für die basischen Ei-

genschaften der Aktivkohleoberfläche verantwortlich. Kalorimetrische Studien haben gezeigt, dass der basische Charakter der Aktivkohle mit sinkendem Sauerstoffgehalt zunimmt [74].

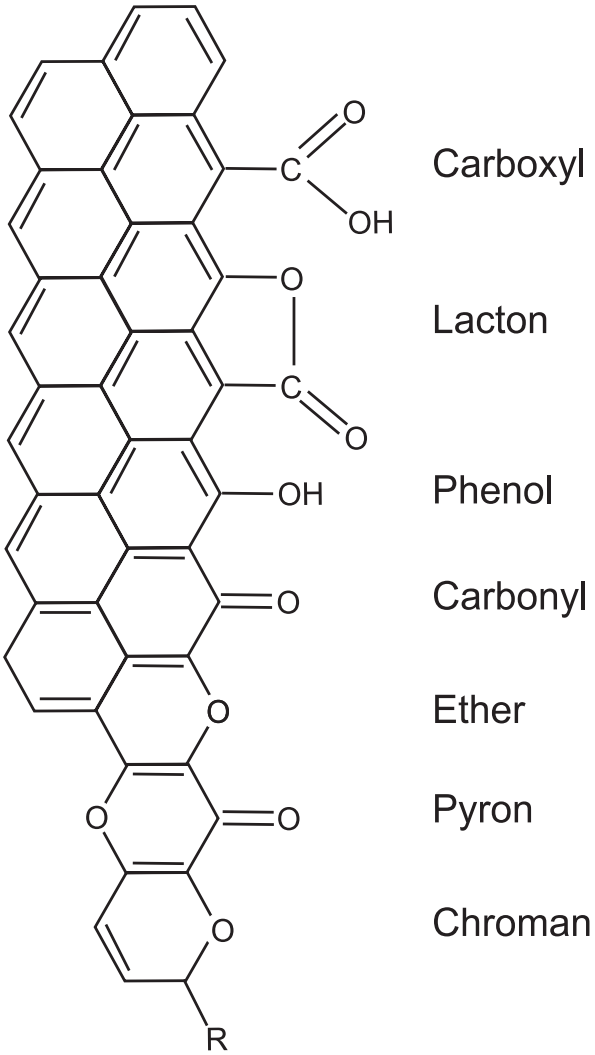

Abbildung 3-2: Funktionelle Gruppen auf der Aktivkohleoberfläche [73]

Einige Beispiele für oxidische funktionelle Gruppen auf der Aktivkohleoberfläche sind in Abbildung 3-2 dargestellt [73]. Weiterhin adsorbieren Carboxylgruppen, aber auch andere sauerstoffhaltige Oberflächengruppen, Wassermoleküle, die aufgrund der Wasserstoffbrükkenbindungen in Form von Wasserclustern auf der Oberfläche vorliegen. Mit Alkalimetallen reagiert Wasser unter Bildung neuer funktioneller Gruppen und an Oxidgruppen liegen die Wassermoleküle zum Teil dissoziiert vor. Der Anteil der adsorbierten Wassermoleküle beträgt bei unbehandelter Aktivkohle mehrere Massenprozent. Somit werden die Feststoffeigenschaften maßgeblich durch physisorbierte und chemisorbierte Wassermoleküle beeinflusst [72]. Durch die starken Wechselwirkungen werden sehr hohe Temperaturen (ca. $T = 700$ K) zur Desorption der physisorbierten Wassermoleküle benötigt [69]. Die Art und Menge der funktionellen Gruppen können durch thermische oder durch chemische Behandlung mit reaktiven Gasen oder Lösungen modifiziert werden. Es findet dadurch eine irreversible Chemisorption bestimmter funktioneller Gruppen statt. Durch die damit erreichte Veränderung der Adsorptionseigenschaften kann die Trennwirkung bei speziellen Anwendungsfällen signifikant verbessert werden. Für die in dieser Arbeit verwendeten Gleichgewichtsdaten wurden Messungen mit nicht modifizierter Aktivkohle durchgeführt.

3.1.2 Lösungsmittel

Da zur Charakterisierung der Feststoffoberflächen die Gleichgewichtskonstanten im linearen Bereich benötigt werden, mussten die Versuche bei sehr niedrigen Konzentrationen (< 1 ppm) durchgeführt werden. Bei nahezu allen Lösungsmitteln ist der Grad der Verunreinigung selbst bei höchster Reinheitsstufe in der gleichen Größenordnung wie die zu messenden Konzentrationen. Lediglich Wasser lässt sich vergleichsweise einfach sehr hoch aufreinigen. Für die Experimente wurde vollentsalztes (VE) Wasser aus dem Netz der TU München verwendet. Die Messungen des organischen Anteils ergaben stets einen TOC-Gehalt (total organic compounds) von weniger als 30 ppb. Es stellte sich heraus, dass der TOC-Gehalt damit für nahezu alle Messungen um mindestens eine Dekade niedriger lag als die kleinsten gemessenen Gleichgewichtskonzentrationen. Der Messfehler durch diese Verunreinigungen konnte somit vernachlässigt werden. Die Leitfähigkeit des VE-Wassers lag bei weniger als 0,05 µS/cm und sicherte so auch eine ausreichend niedrige Salzkonzentration im Wasser. Da Referenzversuche mit Reinstwasser die gleichen Versuchsergebnisse lieferten, sind die Messfehler durch die Verunreinigungen des VE-Wassers vernachlässigbar.

Beim Kontakt des Lösungsmittels mit Aktivkohle wurde der pH-Wert mit 7,0 bestimmt. Messfehler durch coadsorbierende H_3O^+ und OH^--Ionen können somit vernachlässigt werden.

3.1.3 Adsorptive

Die Adsorptive wurden so ausgewählt, dass sie sich stark in ihren physikalischen Eigenschaften unterscheiden und somit eine große Bandbreite möglicher Wechselwirkungen abgedeckt werden konnte. Dabei wurden die Wechselwirkungseigenschaften der verschiedenen Adsorptive anhand ihrer σ-Momente (Abschnitt 5.1, Abschnitt A.2) beurteilt. Desweiteren wurde von der Verwendung stark giftiger, umweltgefährdender und anderer schwer handhabbarer Stoffe Abstand genommen. Einige Messdaten wurden deshalb aus der Literatur übernommen. Alle verwendeten Adsorptive wurden von der Firma MERCK bezogen und hatten einen zertifizierten Reinheitsgrad von größer als 99,9%. Der pH-Wert der stark verdünnten wässerigen Lösungen wurde mit 7,0 gemessen.

3.2 Gleichgewichtseinstellung im Schüttelkolben

3.2.1 Versuchsaufbau

Zur Bestimmung der Adsorptionsgleichgewichte wurden Erlenmeyerkolben (V = 120 ml) mit Adsorbens, verdünnter Adsorptivlösung und Lösungsmittel befüllt. Die Gleichgewichtseinstellung erfolgte im temperierbaren Inkubationsschüttelsystem LAB-THERM Typ LT-W der Firma KÜHNER AG bei T = 298 K.

Die massenbezogene Adsorbatmenge Γ_x wurde mit Hilfe der Anfangskonzentration in der Bulkphase $c_{0,x}$, der Gleichgewichtskonzentration c_x, dem Volumen der Versuchslösung V und der Masse des Adsorbens m_s bestimmt:

$$\Gamma_x = \frac{V(c_{0,x} - c_x)}{m_s} \tag{3-1}$$

Die Messung des Volumens, der Adsorbensmasse und die Anfangskonzentration erfolgte durch Wägung mit einer Mikrowaage. Die Gleichgewichtskonzentration wurde durch Analyse der Bulkphase nach der Gleichgewichtseinstellung bestimmt (s. Abbildung 3.2.2). Da die Isothermen im Henry-Bereich gemessen werden sollten, mussten sehr stark verdünnte Lösungen verwendet werden (c_x < 1 ppm). Um Verfälschungen durch Verdampfung der Adsorptive während des Umfüllens gering zu halten, wurde die Adsorptivlösung in Eiswasser gekühlt.

Vorversuche haben gezeigt, dass sich nach vier Tagen (t = 5760 min) in allen Fällen das Gleichgewicht eingestellt hatte. Der Verlauf der Adsorptionskinetik ist in Abbildung 3-3 für die Adsorption von Toluol, Pyridin und 1-Butanol an Aktivkohle bei T = 298 K dargestellt. Bereits ab t = 2000 min stellt man keine signifikante Abnahme der Adsorptivkonzentration in der Bulkphase fest. Die Konzentration zum Zeitpunkt t = 0 min ist in Abbildung 3-3 mit $c_{0,x}$ bezeichnet.

Der Einfluss der Adsorption durch die Glaswände der Erlenmeyerkolben wurde durch die Konzentrationsmessung definierter Versuchslösungen untersucht, die in geometrisch unterschiedliche Glasgefäße abgefüllt wurden. Trotz signifikanter Unterschiede des Verhältnisses Glasoberfläche / Volumen konnten keine Konzentrationsunterschiede im Rahmen der Messgenauigkeit (SPME, s. Abschnitt 3.2.2) festgestellt werden.

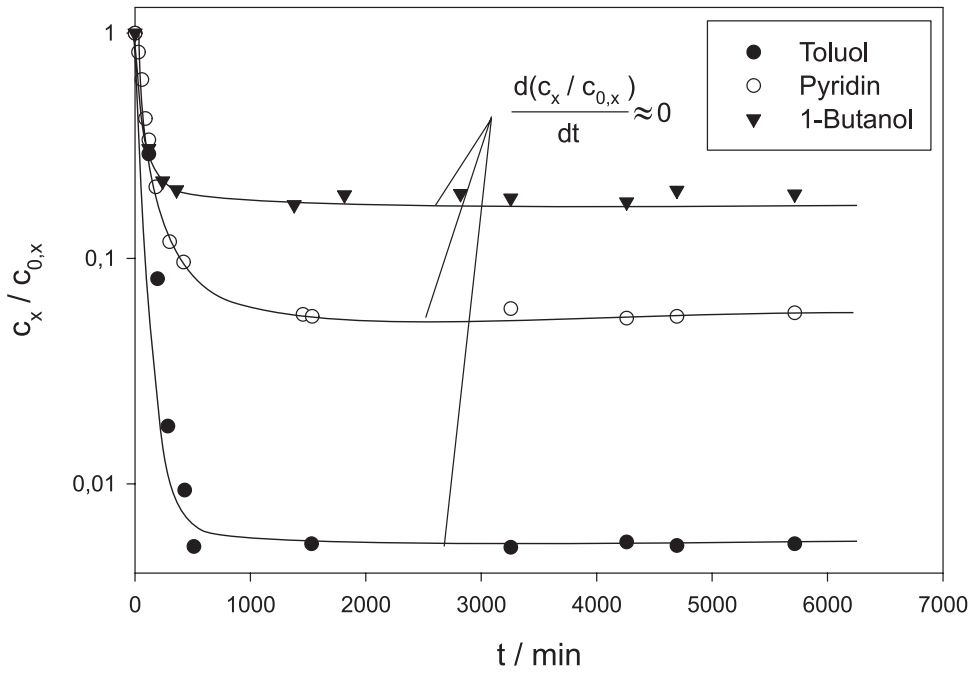

Abbildung 3-3: Gleichgewichtseinstellung der Adsorption von Toluol, Pyridin und 1-Butanol an Ruß und Aktivkohle bei T = 298 K

3.2.2 Versuchsauswertung

Da die zu messenden Stoffmengen sehr gering und damit unter der Nachweisgrenze der meisten Detektoren lagen, mussten die Adsorptive vor der Analyse angereichert werden. Dazu wurde ein Festphasenextraktionsverfahren (Solid Phase Micro Extraction, SMPE) verwendet und anschließend mittels des Gaschromatographen (GC) CP 9000 der Firma Varian analysiert. Der Gaschromatograph war mit einem FID ausgerüstet, der eine sehr niedrige Nachweisgrenze hat und zudem universell einsetzbar ist. Er eignet sich somit für die Analyse aller im Rahmen dieser Arbeit verwendeten organischen Stoffe. Bei der Anreicherung mit dem SPME-Verfahren wird eine Faser mit Hilfe einer Nadel durch das Septum der mit Analyselösung befüllten Probegefäße eingeführt. Die zu detektierenden Substanzen werden durch eine geeignete Auswahl der Faserbeschichtung selektiv an der Faser angereichert. Als universelles Fasermaterial, das für alle im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Stoffe geeignet ist, wurde die 85µm Carboxen / Polydimethylsiloxan Faser der Firma SUPELCO ausgewählt. Die Verwendung anderer, für bestimmte funktionelle Gruppen selektivere Fasern zeigte keine signifikante Verbesserung der Messgenauigkeit. Durch Vibration der Faser kann die Gleichgewichtseinstellung beschleunigt werden. Nach der Anreicherungs-

phase (t = 28 min) werden die adsorbierten Moleküle im heißen Injektor des GC (T = 513 K) thermisch desorbiert (t = 2 min) und die Faser gleichzeitig regeneriert. Da das System mit einem Autosampler ausgestattet ist, kann während der Analyse im GC die Anreicherung der nächsten Probe begonnen werden. Als Trägergas wurde N_2 verwendet. Die Analyse erfolgte über den GC mit FID-Detektor: Messgröße ist dabei die Höhe des Signals in pico Ampere (pA).

Der schematische Aufbau ist in Abbildung 3-4, ein Bild der Versuchsanlage in Abbildung 3-5 dargestellt. In Abbildung 3-5 ist der GC mit der Nummer 1 gekennzeichnet, das SPME-System mit 2 und der Autosampler mit 3.

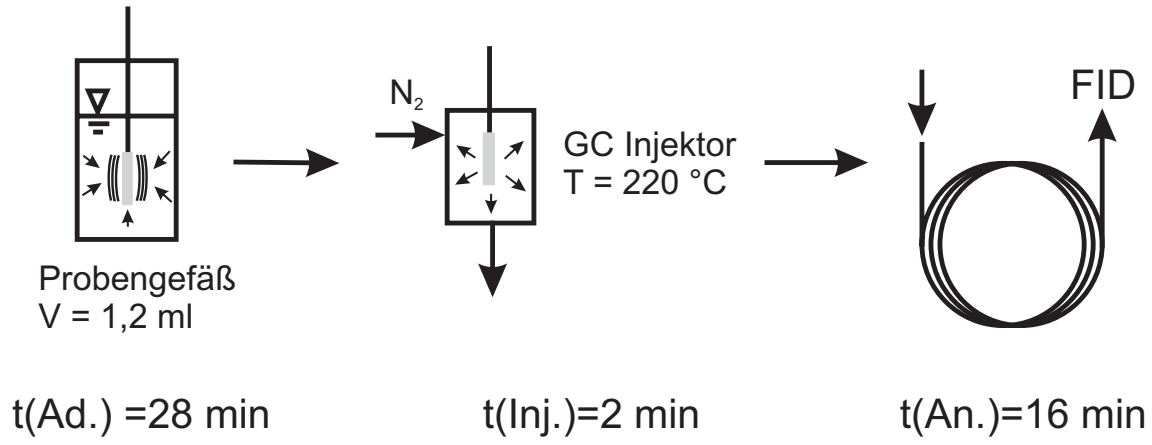

Abbildung 3-4: Schematischer Aufbau des SPME-Verfahrens

Zur Isothermenmessung wurden 11 Datenpunkte aufgenommen, von denen jeder durch die Mittelwertbildung von drei Analysen bestimmt wurde. Die Quantifizierung der Konzentrationen erfolgte über Kalibrierungskurven, die durch vier Messpunkte festgelegt wurden. Dabei wurden für jede Kalibrierungslösung ebenfalls drei Analysen durchgeführt und der Mittelwert daraus gebildet. Beispiele für gemessene Kalibrierungskurven sind in Abbildung 3-6 dargestellt. Da die Faser vor der ersten Messung durch die Analyse von zwei Leerproben konditioniert wurde, benötigte man für die Isothermenmessung insgesamt 48 Analysen, die innerhalb eines Tages durchgeführt werden konnten.

Unter der Annahme eines energetisch heterogenen Feststoffes wird erwartet, dass bei der Adsorption an Aktivkohle zuerst die energetisch höherwertigen Plätze belegt werden und mit steigender Konzentration die Adsorption sukzessive an energetisch niedrigeren Plätzen stattfindet. Demnach ist mit einer kontinuierlichen Abnahme der Adsorptionsneigung mit steigender Konzen-

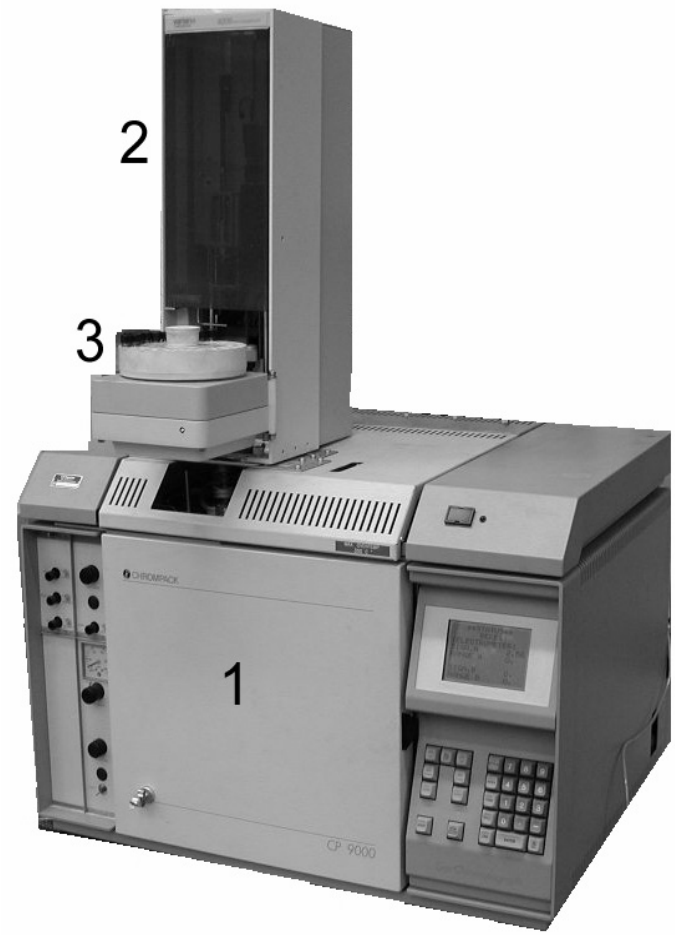

Abbildung 3-5: Bild des GC-FID der Firma Varian / Chrompack mit SPME-Autosampler

tration und somit mit einer gekrümmten Isothermenform zu rechnen. Trotzdem kann im Rahmen der Messgenauigkeit ein linearer Verlauf der Isotherme im Bereich niedriger Konzentrationen festgestellt werden (s. Abbildung 3-9). Das Henry'sche Gesetz stellt somit ein geeignetes Modell zur Beschreibung der Adsorptionsvorgänge dar. Exemplarisch wurden die Gesamtisothermen von Aceton, Pyridin und 2-Propanol gemessen und aus diesen die Grenze für den linearen Bereich bestimmt. Diese liegt für Aceton bei ca. c_x = 1,5 mmol / l (Abbildung 3-7), bei Pyridin bei ca. c_x = 0,4 mmol / l und bei 2-Propanol bei ca. c_x = 0,5 mmol / l.

Da im Henry-Bereich $He_x = \Gamma_x / c_x$ konstant ist, stellt die Auftragung von Γ_x / c_x über Γ_x ein gutes Kriterium für die Gültigkeit des Henry'schen Gesetzes dar (Abbildung 3-8): im Henry-Bereich müssen alle Punkte auf einer zur Γ_x-Achse parallelen Geraden liegen. Ist dies wie bei Benzoesäure nicht der Fall, muss der Henry-Koeffizient durch Extrapolation bestimmt werden.

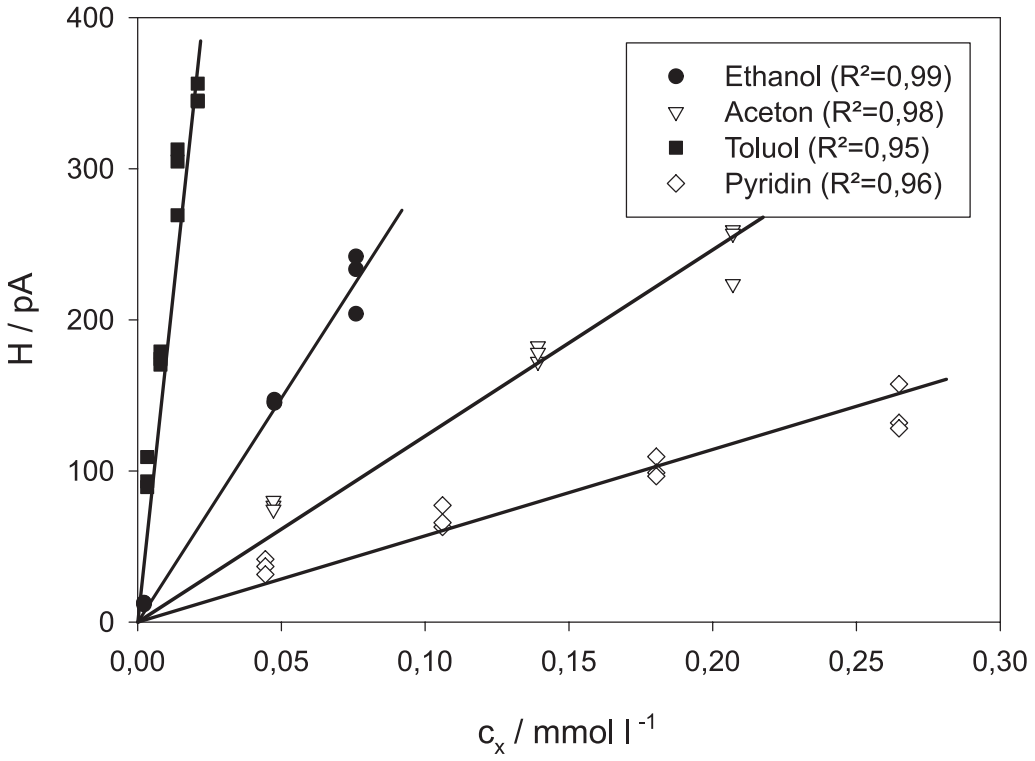

Abbildung 3-6: Kalibrierungskurven für verschiedene Adsorptive, T = 298 K

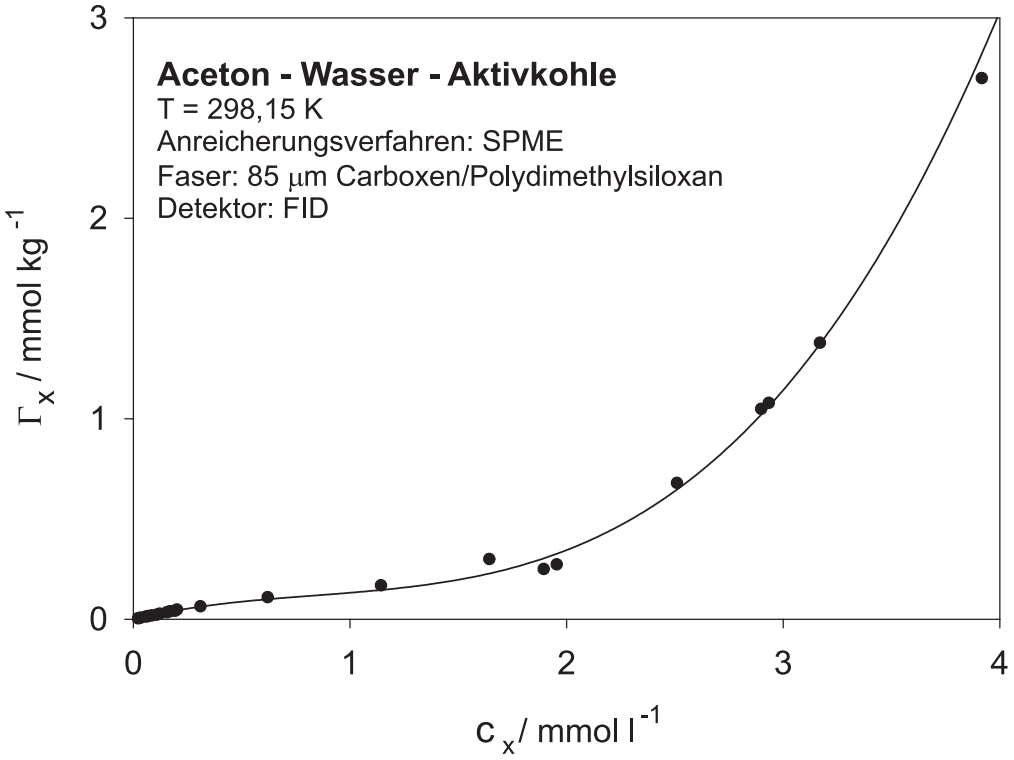

Abbildung 3-7: Adsorptionsisotherme: Aceton aus wässeriger Lösung an Aktivkohle, T = 298 K

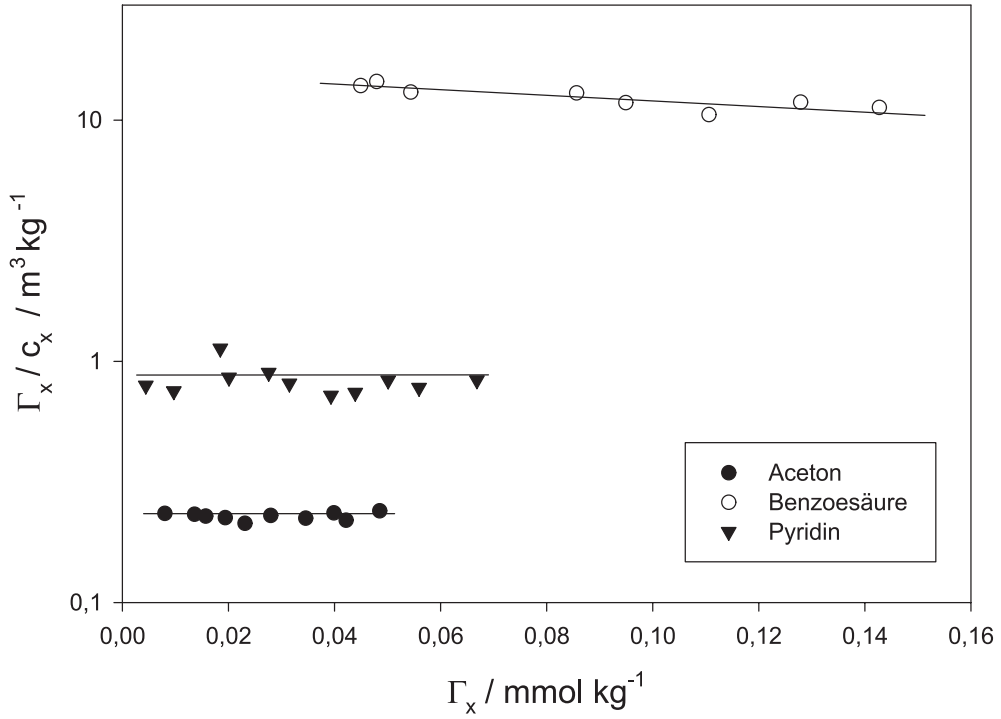

Abbildung 3-8: Auftragung von Γ_x / c_x über Γ_x zur Überprüfung der Gültigkeit des Henry'schen Gesetzes

3.2.3 Versuchsergebnisse

Mit diesem System wurden die Isothermen 19 verschiedener Adsorptive gemessen; einige Ergebnisse sind in den Abbildung 3-9 und Abbildung 3-10 dargestellt: Abbildung 3-9 zeigt die Isotherme für Aceton an Aktivkohle. Die gemessene Standardabweichung aus 6 Messungen von ca. 4% ist jeweils durch die Fehlerbalken gekennzeichnet. Es hat sich gezeigt, dass die Messung aller Stoffsysteme eine Standardabweichung von weniger als 15% aufweisen und die Lösungen somit reproduzierbar ausgewertet werden können. Abbildung 3-10 zeigt einige Isothermen im doppelt-logarithmischen Koordinatensystem. Die aus den gemessenen Isothermen bestimmten Henry-Koeffizienten sind in Tabelle 3-1 aufgeführt. Die Henry-Koeffizienten giftiger, stark umweltgefährdender und stark geruchsbelästigender Stoffe wurden aus der Literatur übernommen. Trotz der Verwendung unterschiedlicher Aktivkohlen, stimmten die Gleichgewichtsdaten anderer, chemisch ähnlicher Adsorptive der verwendeten Literaturstellen sehr gut mit den gemessenen Henry-Koeffizienten überein. Deshalb kann angenommen werden, dass die Eigenschaften der in den Literaturstellen verwendeten Aktivkohlen sehr ähnlich zu denen der im Rahmen dieser Messungen eingesetzten Aktivkohle sind. Somit ist der Fehler durch die unterschiedlichen experimentellen Rahmenbedingungen als gering einzustufen.

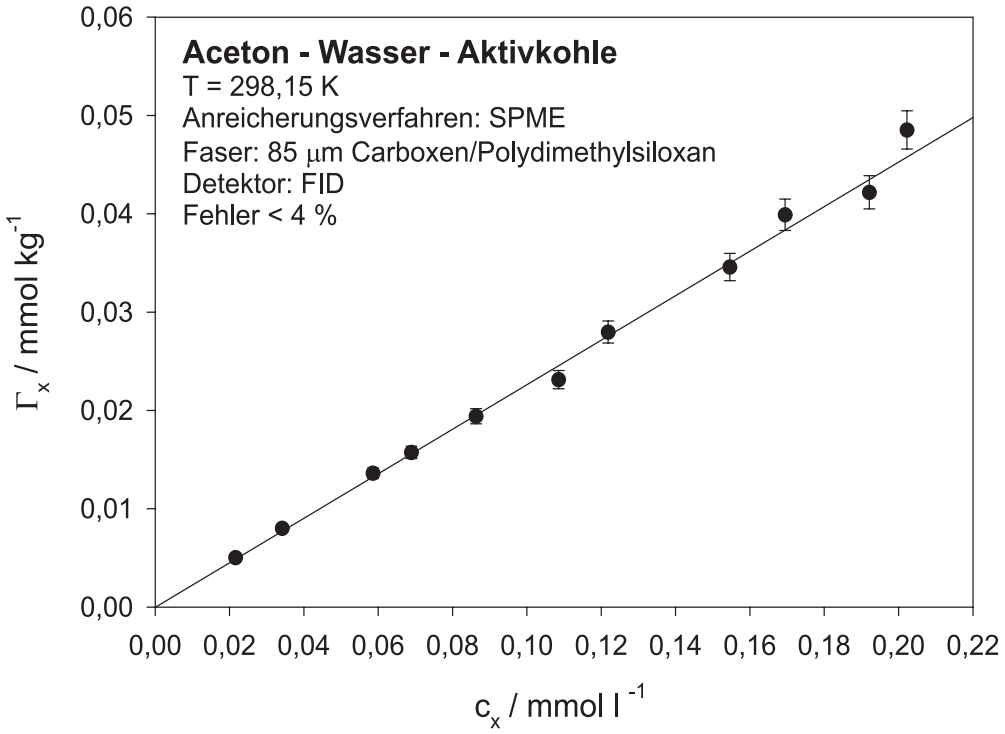

Abbildung 3-9: Isotherme von Aceton an Aktivkohle aus wässeriger Lösung

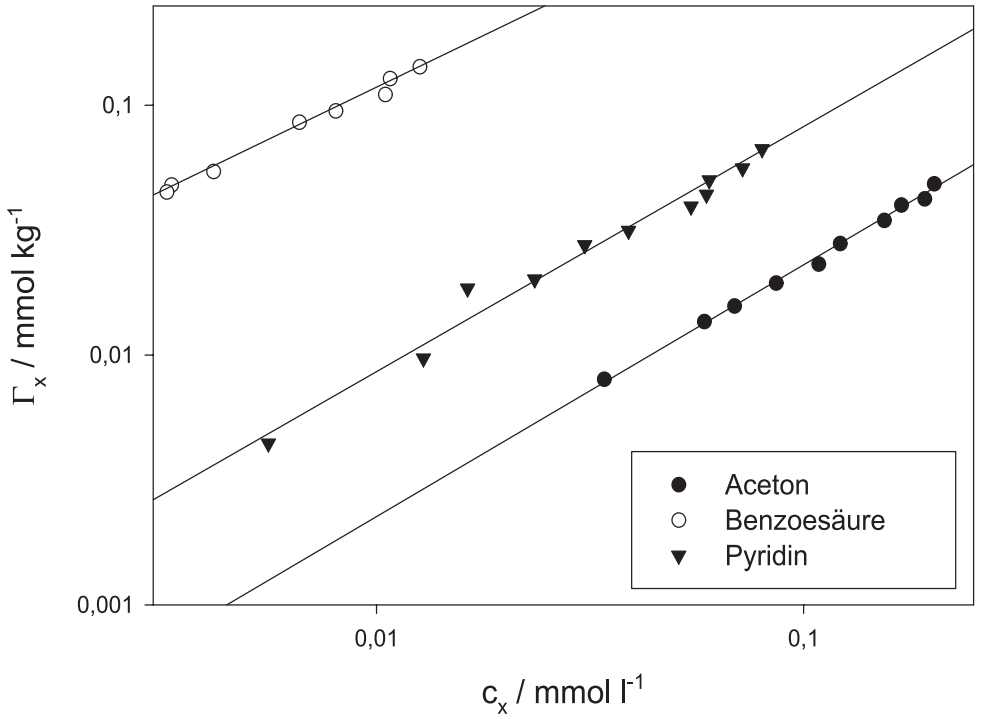

Abbildung 3-10: Gemessene Isothermen für Pyridin, Aceton und Benzoesäure aus wässerigen Lösungen an Aktivkohle, T = 298 K

Tabelle 3-1: Gemessene Henry-Koeffizienten der Adsorption aus wässerigen Lösungen an Aktivkohle bei T = 298 K

Adsorptiv	He_x / (m³ / kg)	**Standardabweichung / (m³ / kg)**	**Bestimmtheitsmaß**
Chloroform	66,1	3,13	0,93
Methanol	0,00166	0,000103	0,85
1,2-Dichlorethen	55,0	2,80	0,93
Essigsäure	0,224	0,0101	0,91
Ethanol	0,0151	0,000891	0,84
Propionitril	0,407	0,0153	0,95
Aceton	0,225	0,00435	0,98
Propionsäure	3,82	0,217	0,92
1-Propanol	0,182	0,00959	0,91
2-Propanol	0,182	0,00912	0,92
2-Butanon	1,66	0,0629	0,93
1-Butanol	7,41	0,413	0,89
Pyridin	0,800	0,0185	0,98
Benzoesäure	11,12	0,612	0,92
Toluol	407	30,3	0,89
o-Cresol	148	10,6	0,90
p-Cresol	149	13,3	0,89
1-Oktanol	8130	410	0,91
2-Ethyl-1-Hexanol	8488	256	0,96

4 DIELEKTRISCHE KONTINUUMSMODELLE

Zur Vorhersage thermophysikalischer Daten von Fluidgemischen hat die Verwendung quantenchemischer Methoden in den letzten Jahren zunehmend an Bedeutung gewonnen. Generell beschreiben quantenchemische Berechnungsmethoden isolierte Moleküle bei $T = 0$ K und können somit lediglich die Eigenschaften von Molekülen im Vakuum und in der Gasphase realistisch wiedergeben. Dielektrische Kontinuumsmodelle stellen eine Erweiterung der quantenchemischen Berechnungen auf reale Lösungen dar. Sie nähern die Beschreibung eines Molekül in einer Lösung durch die quantenchemische Berechnung des Moleküls in einem homogenen Dielektrikum an. Um das Molekül wird eine Oberfläche generiert, auf der Abschirmladungen zum dielektrischen Medium ausgebildet werden. Die Berechnung der Ladungsverteilung auf der Molekülloberfläche erfolgt dann entweder über die Lösung der dielektrischen Randbedingung oder der Poisson-Boltzmann-Gleichung [4].

Die generierte Ladungsverteilung auf der Molekülloberfläche kann zur Bestimmung der Wechselwirkungspotentiale mit anderen Molekülen verwendet werden. Für Fluidgemische lassen sich mit dieser Methode thermodynamische Zustandsgrößen *ab initio* berechnen. Übersichtsarbeiten zu diesem Themengebiet wurden z.B. von Cramer et al. [1] und Tomasi et al. [2] verfasst.

Die quantenchemischen Berechnungsmethoden lassen sich auch auf Feststoffe erweitern, jedoch können bislang lediglich Kristalle und exakt definierte Oberflächen berechnet werden. Der Vergleich mit experimentell ermittelten Daten ist somit nur für Stoffsysteme mit hochreinen, homogenen Feststoffoberflächen sinnvoll und zeigt dort eine gute Übereinstimmung [1, 2].

4.1 Abschirmladungsverteilung als Molekülcharakteristikum

4.1.1 Generierung der Abschirmfläche

Das im Rahmen dieser Arbeit verwendete Modell COSMO-RS (Conductor Like Screening Model for Real Solvents) wurde von Klamt und Schüürmann 1993 [4] entwickelt und 1995 [5] für reale Lösungen generalisiert. Es benötigt auf der Grundlage der Dichtefunktionaltheorie als einzige Information die Molekülstruktur. Um die Atomkerne wird eine Polygon-Oberfläche generiert, die als Kavität bezeichnet wird. Die Abstände der Oberfläche von den jeweiligen Atomkernen sind elementabhängig und sind von den Entwicklern des COSMO-RS Modells an eine Vielzahl experimenteller Daten angepasst worden. Sie stellen

einige der wenigen Anpassungsparameter im COSMO-RS Modell dar. Wie in Tabelle 4-1 gezeigt, ergaben sich Abstände der generierten Oberfläche etwa im jeweiligen van der Waals'schen Radius [3].

Tabelle 4-1: Elementspezifische Parameter [3]

Element	**Abstand Abschirmfläche [Å]**	**van der Waals Radius [Å]**	**Dispersions-koeffizient [kJ mol^{-1} Å^{-2}]**
H	1,30	1,20	0,0382
C	2,00	1,70	0,0348
N	1,83	1,55	0,0221
O	1,72	1,52	0,0366
F	1,72	1,47	0,0265
S	2,16	1,80	0,0510
Cl	2,05	1,85	0,0514
Br	2,16	2,05	0,0550
I	2,32	1,98	0,0580

4.1.2 Berechnung der Abschirmladungen

Die Moleküle befinden sich im Referenzzustand im Vakuum und werden aus diesem Zustand in ein dielektrisches Kontinuum überführt, welches als idealer Leiter verstanden werden kann. Im dielektrischen Kontinuum sind die Moleküle perfekt abgeschirmt. Der Gesamtenergie des Systems nimmt dadurch um die elektrostatische Energie $E_x^{COSMO} - E_x^{IG}$ und einen Dispersionsanteil von $\zeta_x A_x$ zu. Der Dispersionsanteil beinhaltet die dispersiven Wechselwirkungen jedes Moleküls mit dem Rest und wird als oberflächenproportional angenommen [78]. Dabei stellt A_x die Oberfläche des Moleküls X und ζ_x den Dispersionskoeffizienten dar. ζ_x ist molekülabhängig und wird durch die Summe der Einzelbeiträge der Elemente im Molekül bestimmt. Die Einzelbeiträge der Elemente wurden von den Entwicklern des COSMO-RS Modells durch Anpassung an eine Vielzahl von Messdaten bestimmt und sind in Tabelle 4-1 dargestellt [3, 6].

Da die Moleküle im idealen Leiter perfekt abgeschirmt sind, können sie sich im System frei bewegen ohne die Gesamtenergie zu verändern. Mit der Bedingung, dass das Gesamtpotential an der Kavitätsgrenze gleich 0 sein muss,

werden Abschirmladungen auf der Kavitätsoberfläche induziert, die sich wie folgt bestimmen lassen:

$$\phi_{tot} = \phi_x + \phi(q) = 0 \tag{4-1}$$

Dabei sind ϕ_x und $\phi(q)$ die elektrostatischen Potentiale des Moleküls X und der idealen Abschirmladung q. Die Potential der Abschirmladungen besitzt somit das umgekehrte Vorzeichen wie das elektrostatischen Potential von X und ist ein Maß für die elektrostatischen Wechselwirkungen während des Solvationsvorganges. Die Verteilung der Abschirmladungen auf der Moleküloberfläche kann mit Hilfe quantenchemischer COSMO-Rechnungen bestimmt werden. Durch die Aufteilung der Moleküloberfläche in diskrete Segmente kann die mittlere Ladung $\bar{q}$ auf jedem Segment bestimmt werden. Die Segmente werden durch die mittlere, auf die Segmentfläche a_{Seg} bezogene Ladung $\sigma = \bar{q}/a_{Seg}$ charakterisiert. Die Berechnung dieser mittleren Segmentabschirmladungen wird üblicherweise mit quantenchemischen Computerprogrammen wie z.B. GAUSSIAN, D-Mol, TurboMol, etc. durchgeführt [3]. Die Abschirmladungen der in dieser Arbeit verwendeten Moleküle wurden mit GAUSSIAN 98 V. 11 berechnet. Dazu wurde der B3-LYP Dichtefunktionalansatz mit dem 6-31++G** Basissatz verwendet, für den die COSMO-RS Parameterisierung optimiert ist. Die zugrunde liegende Theorie quantenchemischer Berechnungen und die Berechnung von Coronenol wird in Anhang A.1 erläutert.

In Abbildung 4-1 sind die Verteilungen der Abschirmladungen auf den Oberflächen einiger Moleküle gezeigt [9, 10]. Flächenstücke mit positiver Abschirmladung sind rot, Flächenstücke mit negativer Abschirmladung sind blau und neutrale Flächenstücke sind grün gekennzeichnet. Wie bei den Ladungsverteilungen von Wasser, Chloroform, Ethin, Methanol und Buttersäure gut zu erkennen ist, induzieren die positiv geladenen Wasserstoffatome erwartungsgemäß negative Abschirmladungen. Analog dazu induzieren die negativ geladenen Sauerstoffatome von Wasser, Aceton, Methanol und Buttersäure positive Abschirmladungen. Unpolare Moleküle wie n-Hexan, Ethan, Buckminster-Fulleren, Benzol und Coronen besitzen ausschließlich neutrale Segmente. Auch die Stärke der Polarität wird gut durch die berechneten Abschirmladungen wiedergegeben: Wasser besitzt sowohl Segmente mit stärkeren positiven als auch Segmente mit stärkeren negativen Abschirmladungen wie beispielsweise Aceton und Chloroform. Die Stärke der Ladungen ist durch die unterschiedlichen Farben in Abbildung 4-1 visualisiert. Somit stellt die Berechnung der Abschirmladungen einen gut geeigneten Weg zur Charakterisierung der elektrostatischen Moleküleigenschaften dar.

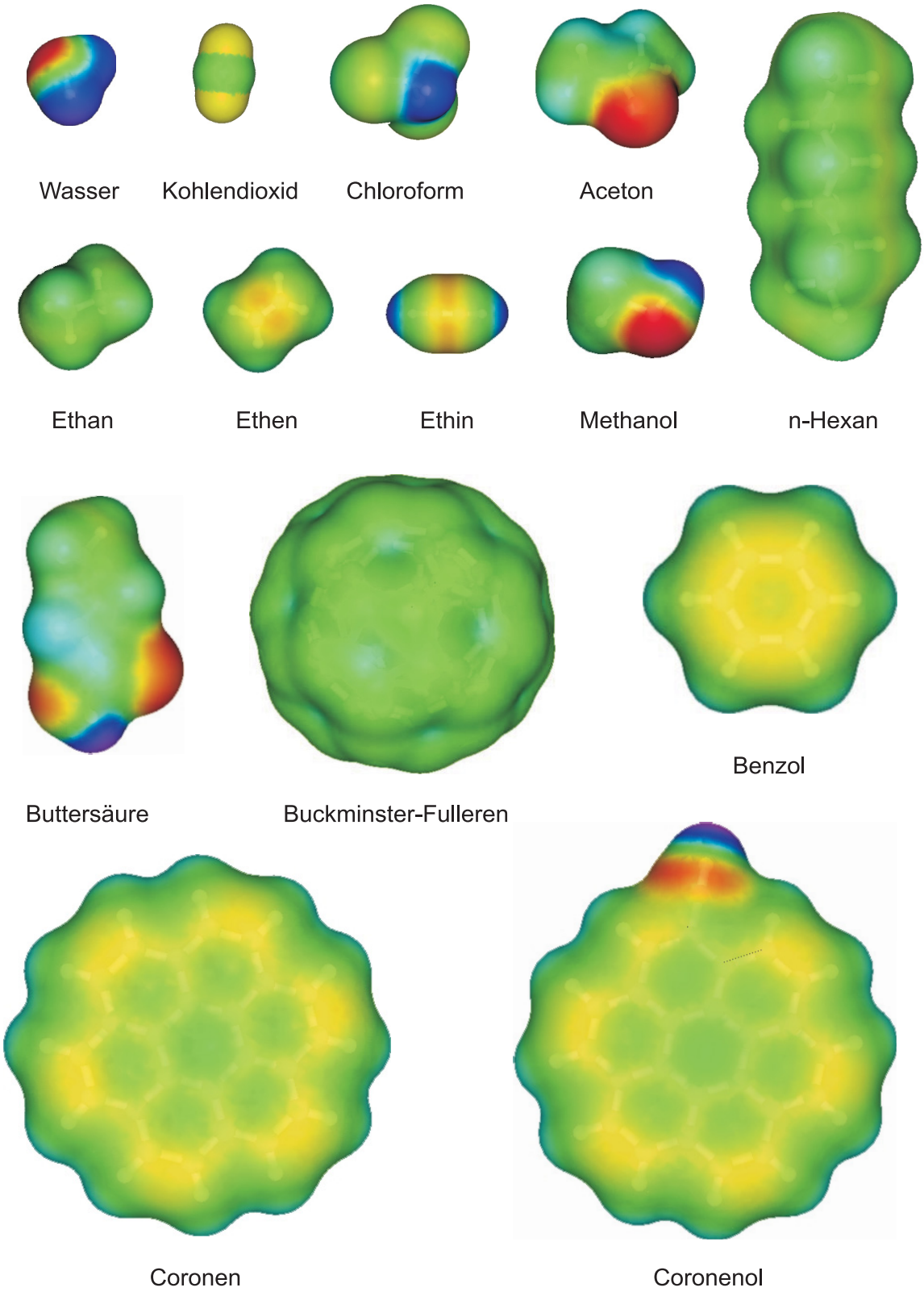

Abbildung 4-1: Graphische Darstellung der Ladungsverteilung auf der Abschirmfläche diverser Moleküle [9, 10]

Aus den berechneten Abschirmladungen lässt sich durch die Aufsummierung aller Segmentflächen mit gleicher Ladung die Wahrscheinlichkeit $p_x(\sigma)$, ein Segment mit der Ladung σ zu finden, berechnen [4]:

$$p_x(\sigma) = \frac{n_x(\sigma)}{n_x} \tag{4-2}$$

Dabei bezeichnet $n_x(\sigma)$ die Anzahl der Segmente mit der Ladung σ in einem Molekül X und n_x die Gesamtanzahl der Segmente. $p_x(\sigma)$ ist also die Häufigkeitsverteilung der Oberflächenladungen auf dem Molekül X und wird im Folgenden als σ-Profil bezeichnet [4].

Das σ-Profil stellt das wichtigste Charakteristikum in der COSMO-Theorie dar. Die so bestimmten σ-Profile von Wasser, Hexan, Aceton und Chloroform sind in Abbildung 4-2 dargestellt. Hierzu sei angemerkt, dass man das σ-Profil eines Moleküls nur ein einziges Mal bestimmen muss.

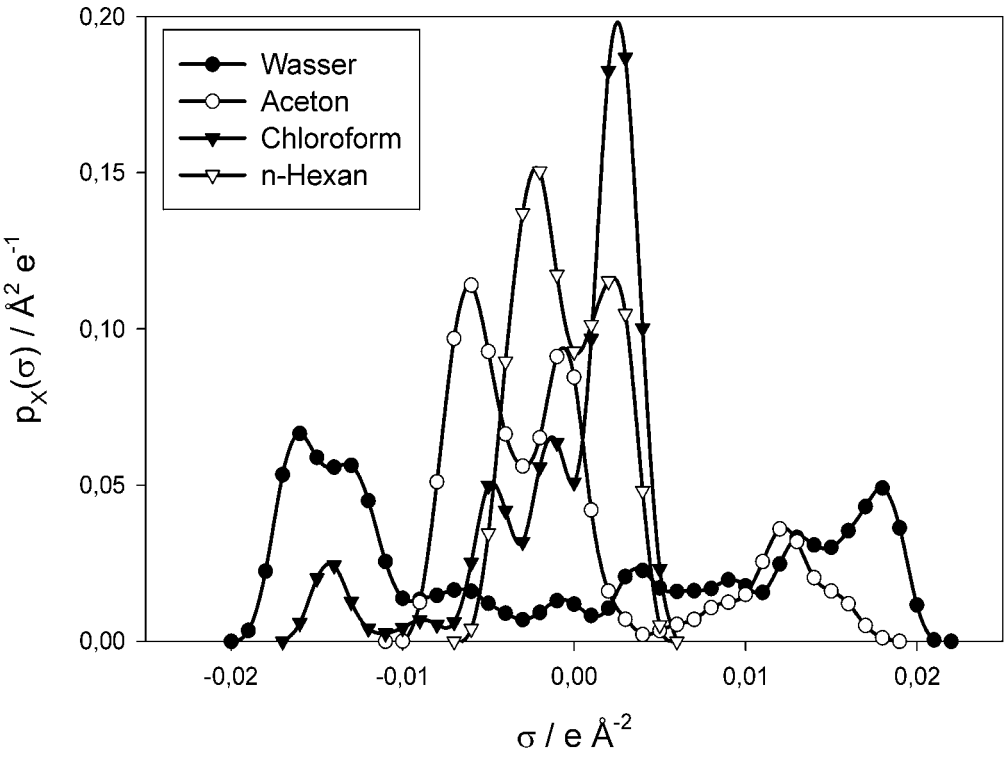

Abbildung 4-2: σ-Profile einiger Stoffe

Besteht das System Z aus mehreren verschiedenen Stoffen, so kann das σ-Profil des Systems $p_Z(\sigma)$ aus den σ-Profilen der beteiligten Komponenten errechnet werden [4]:

$$p_Z(\sigma) = \frac{\sum_x z_x n_x p_x(\sigma)}{\sum_x z_x n_x} \tag{4-3}$$

Hierbei bezeichnet z_x den Molanteil und $p_x(\sigma)$ das σ-Profil der Komponente X. Das σ-Profil des Lösungsmittels stark verdünnter Lösungen ist sehr einfach zu berechnen, da der Adsorptivanteil im Lösungsmittel vernachlässigt werden kann.

4.1.3 Physikalische Interpretation der σ-Profile

In der Lösung nimmt man an, dass die Moleküle einen so kleinen Abstand zueinander haben, dass jedes Segment mit einem anderen Segment gepaart ist. Um die Berechnung der Wechselwirkungen zwischen den Molekülen zu vereinfachen, betrachtet man die Segmente als entkoppelt, d.h. das physikalische Bild der Flüssigkeit ist das eines Ensembles aus gepaarten Oberflächensegmenten, die alle unabhängig voneinander sind. Jedes Segment trägt somit zur Gesamtwechselwirkung des Moleküls bei. Die Aufteilung eines Moleküls in einzelne, unabhängig voneinander wechselwirkende Bestandteile ist vergleichbar mit der Vorgehensweise bei Gruppenbeitragsmethoden [84], jedoch bietet die Berechnung mit dem COSMO-RS Verfahren eine physikalische Basis aus quantenchemischen Berechnungen. Bei Gruppenbeitragsmethoden erfolgt die Parameterisierung der Wechselwirkungen zwischen unterschiedlichen funktionellen Gruppen empirisch durch die Verwendung einer Vielzahl experimenteller Daten.

Ideale Segmentpaarungen sind dadurch gekennzeichnet, dass sich die Oberflächen entgegengesetzt, aber betragsgleich geladen sind, so dass die Summe ihrer Ladungen gleich Null ist. In realen Lösungen kommt es oftmals vor, dass nicht für alle Segmente ein entgegengesetzt geladener Partner existiert und somit eine ideale Paarung nicht möglich ist. Die Segmente paaren sich dann mit dem besten verfügbaren Partner und es bleibt eine Restladung bestehen, die als sog. Misfit bezeichnet wird und den Grad der Nicht-Idealität der Lösung beschreibt [5]. Die Misfit-Energie wird aus der Summe aller elektrostatischen Wechselwirkungsenergien der Segmentpaare bestimmt:

$$E_{Misfit} = \sum_{m,\,n} E_{el}(\sigma_m, \sigma_n) \tag{4-4}$$

Dabei bezeichnen σ_m und σ_n die Ladungsdichten der gepaarten Segmente *m* und *n*, der Index *el* bezeichnet die elektrostatischen Wechselwirkungen. Eine hohe Misfit-Energie zeigt, dass kein energetisch günstiger Zustand im System erreicht ist, d.h. ein großer Anteil der Segmente findet keinen idealen Partner und somit sind die Wechselwirkungen zwischen den Segmenten relativ schwach.

Anhand der σ-Profile können qualitative Aussagen über die Höhe der Misfit-Energie in beliebigen Systemen getroffen werden. Die Moleküleigenschaften lassen sich damit anschaulich interpretieren [5]:

- Wasser besitzt eine relativ hohe ideale Abschirmenergie und eine Fläche von 43,06 Å^2. Das σ-Profil ist sehr breit und man findet zwei Maxima bei σ = -0,02 e / Å^2 und σ = 0,025 e / Å^2. Diese sind durch die positiven Wasserstoffatome und die freien Elektronen des Sauerstoffatoms bedingt. Das Profil ist einigermaßen symmetrisch, so dass jedes Segment einen nahezu idealen Partner findet. Aus diesem Grund ist die Misfit-Energie sehr gering, d.h. Wasser „mag sich selbst". Aus dieser Tatsache resultiert auch der hohe Siedepunkt des Wassers.
- Die Molekülobefläche von Hexan beträgt 156,89 Å^2 und ist nahezu unpolar. Deshalb besitzt Hexan erwartungsgemäß ein sehr enges σ-Profil, welches der Überlagerung von zwei Gauß'schen Verteilungskurven stark ähnelt. Der rechte Peak ist auf die negativ geladenen Kohlenstoffatome zurückzuführen, der linke auf die positiv geladenen Wasserstoffatome. Die σ-Profile verschiedener Konformationen des Hexans unterscheiden sich nur unwesentlich. Die Wechselwirkungsenergie der Segmente ist ausschließlich durch unpolare Wechselwirkungen bedingt und somit geringer als die von Wasser. Dies zeigt sich durch den geringen Siedepunkt von Hexan, der trotz der geringen Misfit-Energie und der großen Molekülobefläche mit T = 342,15 K bei p = 1013 mbar deutlich niedriger als der von Wasser liegt.
- Aceton ist ähnlich polar wie Wasser, besitzt mit 102,68 Å^2 aber eine größere Fläche. Der Sauerstoff-Peak liegt fast an der gleichen Position wie der des Wassers. Auf der negativen Seite befinden sich wesentlich mehr, wenn auch weniger stark geladene Segmente. Letzteres ist auf die positiven Wechselwirkungen des elektronegativen Carbonyl-Sauerstoffs zurückzuführen, die sich auf sechs Wasserstoffatome verteilen, während es beim Wasser nur zwei sind. Die Konsequenz daraus ist das stark asymmetrische

σ-Profil. Weil adäquate Partner fehlen, müssen die stark positiven Segmente mit den schwachen negativen Segmenten interagieren. Die verbleibenden negativen Elemente haben dann gar keine positiven Partner mehr. Dadurch besitzt Aceton eine sehr hohe Misfit-Energie, d.h. Aceton „mag sich selbst nicht". Das ist auch der Grund für den niedrigeren Siedepunkt des Acetons (T = 329,35 K bei p = 1013 mbar) im Vergleich zu Wasser, der von der Molekülgröße her betrachtet über dem des Wassers liegen müsste.

- Das σ-Profil des Chloroforms ist durch einen hohen Peak im wenig polaren, positiven Bereich der Abschirmladung bei σ = 0,0025 e / Å^2 geprägt, der durch die elektronegativen Chlor-Atome hervorgerufen wird. Die zwei kleineren Peaks bei σ = -0,0025 e / Å^2 und σ = -0,006 e / Å^2 zeigen die Ladungsverteilung an den Übergangsflächen zwischen den Chloratomen. Während das Kohlenstoffatom keinen nennenswerten Beitrag zur Abschirmfläche liefert, zeigt ein Peak bei σ = -0,0135 e / Å^2 das stark polarisierte Wasserstoffatom. Dieser Peak besitzt eine viel kleinere Fläche als ein einzelnes Wasserstoffatom, da die großen Chloratome einen Teil der Oberfläche des Wasserstoffatoms verdecken. Durch die stark asymmetrische Form des σ-Profils zeigt sich analog zu Aceton, dass Chloroform „sich selbst nicht mag", was sich in einem hohen Dampfdruck bzw. niedrigen Siedepunkt niederschlägt.

Vergleicht man die σ-Profile von Aceton und Chloroform, so stellt man fest, dass Aceton im Bereich negativer Abschirmladungen zwei Peaks und Chloroform einen großen Peak im Bereich der positiven Abschirmladung besitzt, die σ-Profile sind also gegensätzlich. Damit ist auch die gute gegenseitige Löslichkeit von Aceton und Chloroform zu erklären, da die positiven Ladungen des Chloroforms im Aceton die dazu passenden negativen Partner finden, d.h die beiden Stoffe „mögen sich" [5].

Die vier Beispiele zeigen, dass sich die σ-Profile unterschiedlicher Moleküle stark unterscheiden können, dies jedoch mit Hilfe der chemischen Struktur anschaulich nachzuvollziehen ist. Trotz der Tatsache, dass bei der Bestimmung der σ-Profile die dreidimensionale Information der Ladungsverteilung auf der Abschirmfläche verloren geht, lassen sich anhand der σ-Profile viele physikalische Eigenschaften der Moleküle erklären [5].

4.2 Intermolekulare Wechselwirkungen im COSMO-RS Modell

4.2.1 Berechnung des Segmentaktivitätskoeffizienten

Unter der Annahme, dass alle Segmente im Fluid paarweise vorliegen, kann, wie im Folgenden gezeigt wird, unter strikter Berücksichtigung der statistischen Thermodynamik der sog. Segmentaktivitätskoeffizient $\gamma_s(\sigma)$ jedes beliebigen, ein- oder mehrkomponentigen Lösungsmittels aus dem σ-Profil errechnet werden. Der Segmentaktivitätskoeffizient stellt das Potential eines Lösungsmittels dar, mit Segmenten der Ladung σ in Wechselwirkung zu treten und beschreibt somit - ähnlich wie das σ-Profil - die physikalischen Eigenschaften der Lösungsmittelmoleküle. Herleitungen des Segmentaktivitätskoeffizienten wurden von Klamt [4, 5] und Sandler [78] für Fluidgemische entwickelt. In diesem Fall können alle Segmente als entkoppelt betrachtet werden und jedes Segment kann somit mit jedem anderen wechselwirken. Sind jedoch Feststoffe beteiligt, sind die Segmente der Feststoffoberfläche geometrisch fixiert, d.h. Feststoffsegmente können nur mit Fluidsegmenten, nicht aber mit anderen Feststoffsegmenten wechselwirken. Diese Tatsache macht eine Unterscheidung von festen und fluiden Segmenten bei der Herleitung der allgemeinen Gleichung für die Berechnung des Segmentaktivitätskoeffizienten notwendig. Dazu muss zunächst eine klare Definition der Phasengrenze gegeben werden: Der Feststoff wird als zusammengesetztes Ensemble aus festen, d.h. unbeweglichen und fluiden, d.h. beweglichen Segmenten definiert. Ein adsorbiertes Molekül wird also als Teil der Feststoffphase betrachtet. Das betrachtete Ensemble besteht insgesamt aus n gleich großen Segmenten, von denen n_1 Segmente die Ladungsdichte σ_1, n_2 Segmente die Ladungsdichte σ_2, ... und n_k Segmente die Ladungsdichte σ_k besitzen. Geht man nun vom allgemeinen Fall aus, dass sowohl feste als auch fluide Segmente im Ensemble enthalten sind, so besteht dieses aus n^F fluiden und n^S festen Segmenten:

$$n = n^F + n^S \tag{4-5}$$

$$n^F = \sum_{j=1}^{k} n_j^F$$

$$n^S = \sum_{j=1}^{k} n_j^S$$

Zwei Segmente mit den Ladungsdichten σ_m und σ_n bilden ein Paar und die Anzahl der (σ_m, σ_n) Paare wird mit n_{mn} bezeichnet. Im Falle des Feststoffes können nur Segmentpaare aus einem fluiden und einem festen Segment gebildet werden, da Wechselwirkungen zwischen festen Segmenten nicht zugelassen werden und fluid-fluid-Segmentpaare nicht als Teil des Feststoffes betrachtet werden. Somit ist bei der Gasphasenadsorption die Anzahl der Fluidsegmente limitierend für die Gesamtanzahl der auftretenden Paare, d.h. in einem Ensemble aus Feststoff und Gasphase ist nicht notwendigerweise jedes Feststoffsegment mit einem Fluidsegment gepaart.

Da nur der Anteil des Feststoffes betrachtet werden kann, der mit den Fluidmolekülen in Wechselwirkung tritt, werden die ungepaarten Feststoffsegmente vernachlässigt. Diese Einschränkung ist insofern sinnvoll, da der Segmentaktivitätskoeffizient ein Maß für das ladungsabhängige Wechselwirkungspotential darstellt. Unzugängliche Bereiche des Feststoffes können nicht mit Fluidsegmenten gepaart werden und dürfen somit auch nicht in die Berechnung des Wechselwirkungspotentials mit einfließen.

Die Anzahl der betrachteten Feststoffsegmente ist somit gleich der Anzahl der Fluidsegmente ($n^F = n^S$). Dabei wird die Anzahl der Segmentpaare aus einem Fluidsegment mit der Ladungsdichte σ_m und einem Feststoffsegment mit der Ladungsdichte σ_n als n_{mn}^{FS} bezeichnet. Analog dazu bezeichnet n_{mn}^{SF} die Anzahl der Segmentpaare aus einem Feststoffsegment mit der Ladungsdichte σ_m und einem Fluidsegment mit der Ladungsdichte σ_n.

Da die Anzahl der Fluidsegmente mit einer bestimmten Ladungsdichte konstant bleiben muss, gilt:

$$\begin{aligned} n_{11}^{FS} + n_{12}^{FS} + \ldots + n_{1k}^{FS} &= n_1^F \\ n_{21}^{FS} + n_{22}^{FS} + \ldots + n_{2k}^{FS} &= n_2^F \\ \ldots \\ n_{k1}^{FS} + n_{k2}^{FS} + \ldots + n_{kk}^{FS} &= n_k^F \end{aligned} \tag{4-6}$$

Analog zu Gl. 4-6 gilt:

$$\begin{aligned} n_{11}^{SF} + n_{12}^{SF} + \ldots + n_{1k}^{SF} &= n_1^S \\ n_{21}^{SF} + n_{22}^{SF} + \ldots + n_{2k}^{SF} &= n_2^S \\ \ldots \\ n_{k1}^{SF} + n_{k2}^{SF} + \ldots + n_{kk}^{SF} &= n_k^S \end{aligned} \tag{4-7}$$

Die Wahrscheinlichkeit, ein Segment mit der Ladungsdichte σ_m im Ensemble zu finden, kann wie folgt bestimmt werden:

$$p(\sigma_m) = \frac{n_m}{n} = \frac{n_m^F + n_m^S}{n} \tag{4-8}$$

Da im Ensemble alle Segmente gepaart vorliegen, werden $n/2$ Paare gebildet. Die Wahrscheinlichkeit $p(\sigma_m, \sigma_n)$, dass ein Segmentpaar mit den Ladungsdichten σ_m und σ_n auftritt, ist

$$p(\sigma_m, \sigma_n) = \frac{n_{mn}^{SF} + n_{mn}^{FS}}{n/2} \tag{4-9}$$

Ist die Verteilungsfunktion $Q(n)$ für ein System aus n Segmenten bekannt, kann die freie Helmholtzenergie $A(n)$ des Systems im kanonischen Ensemble wie folgt berechnet werden [78]:

$$A(n) = -kT \ln Q(n) \tag{4-10}$$

Für große n und unter der Annahme unabhängiger Segmentpaare führt die Entfernung eines (σ_m, σ_n) Paares zu einer Verringerung der freien Helmholtzenergie. Die Entfernung des (σ_m, σ_n) Paares entspricht der Verringerung der freien Helmholtzenergie, die durch die chemischen Potentiale der beiden Segmente bedingt ist [78]:

$$A(n-2) = -kT \ln Q(n-2) = A(n) - \mu(\sigma_m) - \mu(\sigma_n) \tag{4-11}$$

Somit gilt:

$$\frac{Q(n-2)}{Q(n)} = \exp\left[\frac{\mu(\sigma_m) + \mu(\sigma_n)}{RT}\right] \tag{4-12}$$

Da die Verteilungsfunktion die Summe der Boltzmannfaktoren für alle möglichen Zustände des Systems darstellt, ergibt sich durch die Aufsummierung der Wahrscheinlichkeiten für ein (σ_m, σ_n) Paar in Zuständen mit (σ_m, σ_n) Paaren:

$$p(\sigma_m, \sigma_n) = \frac{1}{2^\iota} \cdot \frac{2^s \exp\left[-\frac{E_{Paar}(\sigma_m, \sigma_n)}{RT}\right] Q(n-2)}{Q(n)} = \tag{4-13}$$

$$= \frac{1}{2^\iota} \cdot 2^s \exp\left[-\frac{E_{Paar}(\sigma_m, \sigma_n) + \mu(\sigma_m) + \mu(\sigma_n)}{RT}\right]$$

$p(\sigma_m, \sigma_n)$ bezeichnet die Wahrscheinlichkeit, ein (σ_m, σ_n) Paar in einem System bestehend aus n Segmenten zu finden. Dabei nimmt man im einfachsten Fall an, dass Paarungen aller Segmente untereinander auftreten können. Sind nicht alle Segmentpaarungen möglich, muss die Wahrscheinlichkeit reduziert werden. Dies wird durch die Einführung des Korrekturfaktors 2^{ι} realisiert, der durch Anpassung von ι alle nicht auftretenden Segmentpaare ausschließt.

Handelt es sich um ein rein fluides Ensemble, sind alle Paarungen möglich, d.h. $\iota = 0$. Damit wird Gl. 4-13 auf den von Klamt [4, 5] und Sandler [78] angegebenen Zusammenhang reduziert. Liegt ein fest-flüssig Gemisch vor, so ist die gesamte zugängliche Feststoffoberfläche mit Fluidmolekülen gepaart. In einem fest-gasförmigen System ist dies nicht der Fall, jedoch entspricht die selektive Betrachtung der wechselwirkenden Feststoffanteile der gängigen Praxis bei Adsorptionsexperimenten und ist nicht anders realisierbar, da zur Bestimmung der Wechselwirkungen nur die wechselwirkenden Bereiche des Feststoffes betrachtet werden können. Somit nimmt ι für fest-flüssige und fest-gasförmige Systeme den Wert $\iota = 1$ an. Für den Extremfall, dass ein reiner Feststoff vorliegt und somit gar keine Segmentpaarungen auftreten können, geht ι gegen ∞.

Das Produkt aus dem Boltzmann Faktor für das (σ_m, σ_n) Paar und $Q(n-2)$ berücksichtigt alle möglichen Zustände, die mindestens ein (σ_m, σ_n) Paar enthalten. Der Parameter s dient zur Beschreibung unterscheidbarer und nicht unterscheidbarer Segmentpaare. Besteht das Ensemble aus fluiden und festen Segmenten oder liegt ein rein fluides System mit $m \neq n$ vor, so sind die Segmente unterscheidbar und es gilt: $s = 1$. Lediglich für rein fluide Systeme mit gleichen Segmenten, d.h. $m = n$ ist $s = 0$ [78]. Sind zwei Segmente unterscheidbar (fest / fluid oder $m \neq n$), so erhöht sich das statistische Gewicht um den Faktor 2, da der Positionswechsel der Segmente zu unterschiedlichen Zuständen führt. Sind zwei Segmente nicht unterscheidbar, so hat der Positionswechsel keine Erhöhung des statistischen Gewichts zur Folge. Unter Verwendung von Gl. 4-6 und Gl. 4-7 kann das chemische Potential der Segmente bestimmt werden. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Segment mit der Ladungsdichte σ_m mit einem beliebigen anderen Segment gepaart vorliegt ist

$$\sum_{n=1}^{k} \frac{1}{2^s} \cdot p(\sigma_m, \sigma_n) = \frac{n_{m1}^{FS} + n_{m2}^{FS} + \ldots + n_{m1}^{SF} + n_{m2}^{SF} + \ldots n_{mk}^{SF}}{2 n_{Paar}} = \tag{4-14}$$

$$= \frac{n_m^F + n_m^S}{n} = p(\sigma_m)$$

Mit Gl. 4-13 gilt:

$$\sum_{n=1}^{k} \frac{1}{2^s} \cdot p(\sigma_m, \sigma_n) = \sum_{n=1}^{k} \frac{1}{2^\iota} \exp\left[-\frac{E_{Paar}(\sigma_m, \sigma_n) + \mu(\sigma_m) + \mu(\sigma_n)}{RT}\right] \tag{4-15}$$

Durch die Kombination von Gl. 4-14 mit Gl. 4-15 ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$\ln(2^\iota \cdot p(\sigma_m)) = \ln \sum_{n=1}^{k} \exp\left[\frac{\mu(\sigma_m)}{RT}\right] \cdot \exp\left[\frac{-E_{Paar}(\sigma_m, \sigma_n) + \mu(\sigma_n)}{RT}\right] \tag{4-16}$$

Durch Umformung von Gl. 4-16 erhält man die Gleichung für $\mu(\sigma_m)$, welches das chemische Potential der Oberflächensegmente mit der Ladungsdichte σ_m darstellt:

$$\mu(\sigma_m) = -RT \sum_{n=1}^{k} \exp\left[\frac{-E_{Paar}(\sigma_m, \sigma_n) + \mu(\sigma_n)}{RT}\right] + RT \ln(2^\iota \cdot p(\sigma_m)) \tag{4-17}$$

Aus dem chemischen Potential der Oberflächensegmente $\mu(\sigma_m)$ kann der Segmentaktivitätskoeffizient $\gamma(\sigma)$ berechnet werden. Dieser ist wie folgt definiert [78]:

$$\ln p(\sigma_m)\gamma(\sigma_m) = \frac{(\mu(\sigma_m) - \mu^0(0))}{RT} \tag{4-18}$$

Dabei ist $\mu^0(0) = 0,5 E_{Paar}(0,0)$ das chemische Potential eines Segments in einem Ensemble neutraler Elemente. Unter der Annahme infinitesimal kleiner Segmente gilt:

$$\ln(\gamma(\sigma_m)) = -\ln \int 2^\iota p(\sigma_n)\gamma(\sigma_m) \exp\left[\frac{-\Delta W(\sigma_m, \sigma_n)}{RT}\right] d\sigma_n \tag{4-19}$$

$\Delta W(\sigma_m, \sigma_n) = E_{Paar}(\sigma_m, \sigma_n) - E_{Paar}(0,0)$ ist dabei die sog. Austauschenergie, die notwendig ist, um ein neutrales Paar durch ein (σ_m, σ_n) Paar zu ersetzen. Die Quantifizierung von $\Delta W(\sigma_m, \sigma_n)$ erfolgt in Abschnitt 4.2.2.

Die physikalische Bedeutung des Segmentaktivitätskoeffizienten kann mit Hilfe der Definition der freien Lösungsenthalpie erklärt werden: Die freie Lösungsenthalpie $\Delta G_{x,s}$ ist die Änderung der freien Energie bei der Überführung eines Moleküls X bei konstantem Druck und konstanter Temperatur von

einer festen Position in einem idealen Gas an eine feste Position in einer Lösung S. Der Aktivitätskoeffizient errechnet sich unter der Voraussetzung, dass die Moleküle X und S die gleiche Größe besitzen, wie folgt [78]:

$$\ln\gamma_x^s = \frac{\Delta G_{x,s} - \Delta G_{x,x}}{RT} \tag{4-20}$$

Stellt man eine analoge Überlegung für ein Segment σ_m auf, gilt:

$$\ln\gamma(\sigma_m) = \frac{\Delta G_{\sigma_m,s} - \Delta G_{0,0}}{RT} = \frac{\Delta G_{\sigma_m,s}}{RT} \tag{4-21}$$

Somit stellt $RT\ln\gamma(\sigma_m)$ die freie Enthalpie dar, die benötigt wird, um ein Segment mit der Ladungsdichte σ_m an eine feste Position in der Lösung zu bringen. Der Segmentaktivitätskoeffizient steht auf beiden Seiten der Gl. 4-19. Deshalb erfolgt die Lösung iterativ mit dem Startwert 0 für alle Werte von $\gamma_s(\sigma)$. Die Lösung konvergiert bereits nach einigen Iterationsschritten, so dass $\gamma_s(\sigma)$ mit einem PC innerhalb von Sekunden bestimmt werden kann [3]. Dabei wird für $\Delta W(\sigma_m, \sigma_n)$ der in Abschnitt 4.2.2 hergeleitete Zusammenhang verwendet. In Abbildung 4-3 sind die Segmentaktivitätskoeffizienten von Wasser, Methanol, Aceton, Benzol, Chloroform und n-Hexan dargestellt.

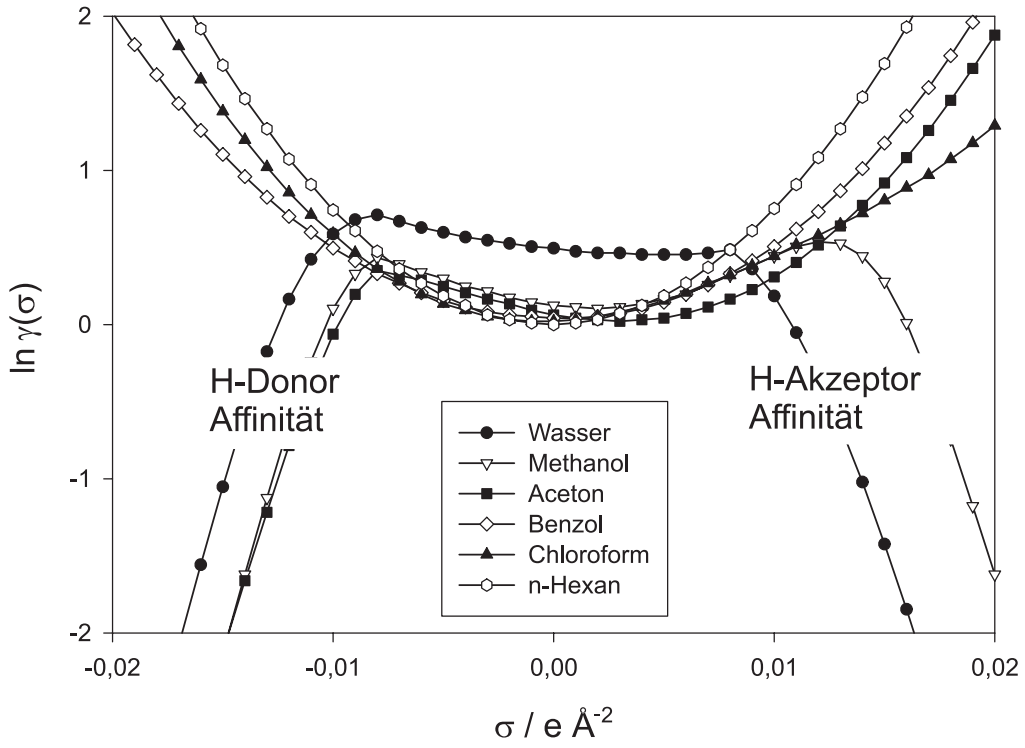

Abbildung 4-3: Segmentaktivitätskoeffizienten einiger Moleküle

Da bei der Berechnung der Gleichgewichtskonstanten der Aktivitätskoeffizient (s. Gl. 4-30) negativ eingeht, zeigt sich ein hohes Wechselwirkungspotential mit Segmenten der Abschirmladung σ durch einen niedrigen Wert des Segmentaktivitätskoeffizienten. In der Erweiterung von COSMO auf reale Stoffsysteme (COSMO-RS) wird der Energiegewinn durch die gegenseitige Durchdringung der Elektronenhüllen bei Wasserstoffbrückenbindungen durch die stark abfallenden Äste der Segmentaktivitätskoeffizienten im Bereich höherer Abschirmladungen berücksichtigt (s. Abschnitt 4.2.2) [3].

Im Bereich negativer Abschirmladung ist ein niedriger Wert des Segmentaktivitätskoeffizienten somit durch die Neigung bedingt, Elektronen abzugeben, bzw. polarisierte H-Atome zu binden. Moleküle mit niedrigen Werten des Segmentaktivitätskoeffizienten fungieren im Bereich negativer Abschirmladung als H-Akzeptor und zeigen dadurch eine hohe Affinität gegenüber H-Donoren. Analog zeigen niedrige Werte im Bereich positiver Abschirmladung die Neigung Elektronen aufzunehmen, bzw. polarisierte H-Atome abzugeben. Moleküle mit niedrigen Werten des Segmentaktivitätskoeffizienten im Bereich positiver Abschirmladung zeigen somit eine H-Donor-Eigenschaft, also eine H-Akzeptor-Affinität [3].

Wasser zeigt somit eine sehr große Fähigkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen sowohl als H-Akzeptor wie auch als H-Donor. Die geringe Neigung unpolare Wechselwirkungen einzugehen ist durch die Molekülgröße bedingt. Methanol kann ebenfalls als H-Donor wie auch als H-Akzeptor fungieren und besitzt durch die vergleichsweise größere Molekülgröße auch eine stärkere Fähigkeit unpolare Wechselwirkungen auszubauen. Benzol und n-Hexan zeigen eine noch höhere Affinität zu unpolaren Wechselwirkungen und keine Wasserstoffbrückenbindungsneigung auf. Chloroform zeigt ein ähnliches Verhalten, jedoch führt das positivierte Wasserstoffatom zu einer H-Akzeptor-Affinität, d.h. Chloroform verhält sich als H-Donor. Aceton dagegen zeigt durch das negativ geladene Sauerstoffatom eine hohe H-Donor-Affinität, fungiert also als H-Akzeptor. Die Segmentaktivitätskoeffizienten geben somit ähnlich wie die σ-Profile ein gutes Bild der physikalischen Eigenschaften der Moleküle wieder.

4.2.2 Quantifizierung der Segment-Segment-Wechselwirkungen

Die Austauschenergie $\Delta W(\sigma_m, \sigma_n)$ berechnet sich aus der Paar-Wechselwirkungsenergie E_{Paar}, die für die Berechnung des Segmentaktivitätskoeffizienten notwendig ist. Diese setzt sich im Wesentlichen aus drei Teilen zusammen: der elektrostatischen Misfit-Energie (*Misfit*), den van-der-Waals'schen

Wechselwirkungen (*vdW*) und Wechselwirkungen durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen (*hb*):

$$\Delta W(\sigma_m, \sigma_n) = E_{Misfit} + E_{vdW} + E_{hb} \tag{4-22}$$

Klamt [4] zeigte, dass sich die Misfit-Energie zweier Segmente mit den Ladungsdichten σ_m und σ_n durch folgenden Ausdruck sehr gut annähern lässt:

$$E_{Misfit}(\sigma_m, \sigma_n) = a_{eff} \cdot \frac{\alpha}{2}(\sigma_m + \sigma_n)^2 \tag{4-23}$$

Dabei stellt a_{eff} die effektive Kontaktfläche zweier Moleküle dar und α ist der elektrostatische Misfit-Koeffizient. Der Wasserstoffbrückenbindungsanteil ist teilweise bereits in den elektrostatischen Wechselwirkungen enthalten. Der Energiegewinn, der durch die gegenseitige Durchdringung der Elektronenhülle von H-Donator und H-Akzeptor erfolgt, ist jedoch noch nicht berücksichtigt. Deshalb muss ein weiterer Anteil hinzugerechnet werden, um die atomaren Elektronendichten bei stark unterschiedlich geladenen Segmenten physikalisch sinnvoll interpretieren zu können. Da die Anteile der Wechselwirkungen durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen mit zunehmender Polarität der Segmente steigen soll, kann die Quantifizierung dieses Beitrags durch folgenden Zusammenhang realisiert werden [8]:

$$E_{hb}(\sigma_m, \sigma_n) = a_{eff} c_{hb} \min\{0, \min(0, \sigma_{don} + \sigma_{hb}) \max(0, \sigma_{akz} - \sigma_{hb})\} \tag{4-24}$$

Dabei gilt: $\sigma_{don} = \min(\sigma_m, \sigma_n)$ und $\sigma_{akz} = \max(\sigma_m, \sigma_n)$. σ_{hb} ist ein Schwellenwert, ab dem Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet werden können und c_{hb} ist ein Parameter, der die Stärke der Wasserstoffbrückenbindung beschreibt.

Die Energie durch van der Waals'sche Wechselwirkungen wird als konstant betrachtet und durch den Parameter c_{vdW} quantifiziert. Es gilt:

$$E_{vdW} = a_{eff} c_{vdW} \tag{4-25}$$

Die fünf Parameter a_{eff}, α, σ_{hb}, c_{hb} und c_{vdW} sind Anpassungsparameter des COSMO-RS Modells, die durch die Korrelation mit einer großen Anzahl an Gleichgewichtsdaten von mehr als 200 verschiedenen Molekülen bestimmt wurden [3] (Tabelle 4-2). Die verwendeten Stoffe decken einen großen Bereich kleiner bis mittelgroßer Moleküle mit den häufigsten funktionellen Gruppen, bestehend aus den Elementen H, C, N, O, F, S, Cl, Br und I, ab. Die Zahlenwerte geben trotz der empirischen Bestimmung ein plausibles, physikalisches Bild wieder: Für die effektive Kontaktfläche zweier beliebiger Moleküle wurde ein Zahlenwert von 6,15 $Å^2$ bestimmt. Bei der Gesamtoberfläche von

Wasser mit ca. 43 Å^2 entspricht dies etwa 7 nächsten Nachbarn. Für die detaillierte Interpretation der Parameterwerte sei auf die Literatur verwiesen [3, 8].

Tabelle 4-2: Zahlenwerte der Anpassungsparameter

Parameter	Zahlenwert
a_{eff}	6,15 Å^2
α	2873 kJ e^2 / (mol Å^6)
σ_{hb}	0,088 e / Å^2
c_{hb}	28220 kJ e / (mol Å^4)
c_{vdW}	0,11 kJ / (mol Å^2)

Der Beitrag durch van der Waals'sche Wechselwirkungen und der Wasserstoffbrückenbindungsanteil sind temperaturabhängig. Die Werte in Tabelle 4-2 von c_{hb} und c_{vdW} gelten für T = 298,15 K. Um die Anzahl der Anpassungsparameter klein zu halten, wurde eine generelle, vom Element unabhängige Temperaturbeziehung angenommen. Durch Anpassung an experimentelle Daten konnten folgende Zusammenhänge empirisch ermittelt werden [3]:

$$c_{vdW}(T) = c_{vdW}\left(1,61 - 0,61\frac{T}{298,15K}\right) \tag{4-26}$$

$$c_{hb}(T) = c_{hb} \cdot max\left(0, -0,5 + 1,5 \cdot \frac{298,15K}{T}\right) \tag{4-27}$$

4.3 Berechnung thermophysikalischer Daten

4.3.1 Berechnung des Aktivitätskoeffizienten von X in S

Der Aktivitätskoeffizient eines Moleküls X in einem Lösungsmittel S γ_x^s kann mit dem σ-Profil von X und dem Segmentaktivitätskoeffizienten von S berechnet werden [3]:

$$\ln(\gamma_x^s) = \ln(\gamma_x^{res,s}) + \ln(\gamma_x^{comb,s}) = \tag{4-28}$$

$$\int p_x(\sigma) \cdot A_x \cdot \ln(\gamma_s(\sigma))d\sigma + \ln(\gamma_x^{comb,s})$$

Der Residualanteil $\ln(\gamma_x^{res,s})$ wird durch die Wechselwirkungen der Segmente bedingt und errechnet sich aus dem Integral der Funktion $\ln(\gamma_s(\sigma))$ über die Oberfläche des Moleküls X. Diese wird durch das Produkt von A_x mit dem σ-Profil ausgedrückt. Der kombinatorische Anteil $\ln(\gamma_x^{comb,s})$ beinhaltet die entropischen Effekte und ist durch die unterschiedlichen Formen und Größen der Moleküle X und S bedingt. In Gruppenbeitragsmethoden wird dieser Term oftmals durch den Stavermann-Guggenheim Ansatz berechnet, der ursprünglich zur Berechnung der Entropie in Polymerlösungen entwickelt wurde [79, 80]. Dieser wird auch für die Berechnung des kombinatorischen Anteils im COSMO-RS-Modell verwendet und es gilt:

$$\ln(\gamma_x^{comb,s}) = \ln\frac{V_x}{V_s} + \frac{z}{2}\left(\ln\frac{A_x V_s}{A_s V_x} + \frac{A_s V_x}{A_x V_s} - 1\right) + \left(1 - \frac{V_x}{V_s}\right) \tag{4-29}$$

V_x und V_s bezeichnen die Molekülvolumina von X und S, A_x und A_s sind die Molekülflächen von X und S. z bezeichnet die Koordinationszahl, die die Anzahl nächster Nachbarn beschreibt und üblicherweise mit $z = 10$ festgelegt wird [79, 80]. Diese für alle Moleküle gültige Annahme ist sehr grob, hat sich jedoch als praktikabel für die Berechnung der Entropie bzw. des kombinatorischen Anteils erwiesen und wird daher auch im Rahmen dieser Arbeit verwendet.

Sowohl die Molekülflächen, als auch die Volumina können durch quantenchemische COSMO-Rechnungen bestimmt werden. Somit können mit dieser Methode die Aktivitätskoeffizienten beliebiger Moleküle X in beliebigen Lösungsmitteln berechnet werden und zur Bestimmung von thermophysikalischer Daten wie beispielsweise Dampfdrücken, Mischungswärmen, Phasengleichgewichten etc. verwendet werden.

Die Berechnung des Aktivitätskoeffizienten mit Gl. 4-28 erfolgt über die Integration des Produktes aus Segmentaktivitätskoeffizienten des Lösungsmittels und σ-Profil des gelösten Moleküls. Somit beeinflusst der Verlauf des Segmentaktivitätskoeffizienten die Berechnung nur in dem Bereich, in dem das σ-Profil des gelösten Moleküls ungleich 0 ist. Beispielsweise ist für die Wechselwirkung von Hexan in Lösung der Verlauf des Segmentaktivitätskoeffizienten des Lösungsmittels im Bereich von $|\sigma| > 0{,}007$ e / Å² ohne Bedeutung, da dort $p_{Hexan}(\sigma) = 0$ ist. Der Segmentaktivitätskoeffizient stellt sich somit als eine Funktion dar, die die möglichen Wechselwirkungen mit anderen Molekülen beschreibt.

4.3.2 Berechnung ternärer Gleichgewichte

Liegen ternäre Gemische vor, so kann der Verteilungskoeffizient des Stoffes X in den beiden Lösungsmitteln *S* und *S'* $O_X^{s,s'}$ wie folgt berechnet werden [3]:

$$\ln O_x^{s,s'} = \ln\gamma_x^{s'} - \ln\gamma_x^{s} \tag{4-30}$$

Als Beispiel für die Leistungsfähigkeit des COSMO-RS Verfahrens ist in Abbildung 4-4 das Dampf-Flüssig-Gleichgewicht des nahezu idealen Gemisches Cyclohexan, n-Heptan und Toluol im Dreiecksdiagramm dargestellt [9, 10, 81]. *x*(*exp.*) bezeichnet die experimentell ermittelten Molanteile in der flüssigen Phase, *y*(*exp.*) die dazugehörigen Molanteile in der Gasphase und *y*(*COSMO-RS*) bezeichnet die mit dem COSMO-RS Modell berechneten Molanteile in der Gasphase. Die mit COSMO-RS berechneten, niedrigen Aktivitätskoeffizienten geben den nahezu idealen Zustand des Gemischs sehr gut wieder. Abbildung 4-4 zeigt die gute Eignung des COSMO-RS Modell zur Vorhersage ternärer Gleichgewichte.

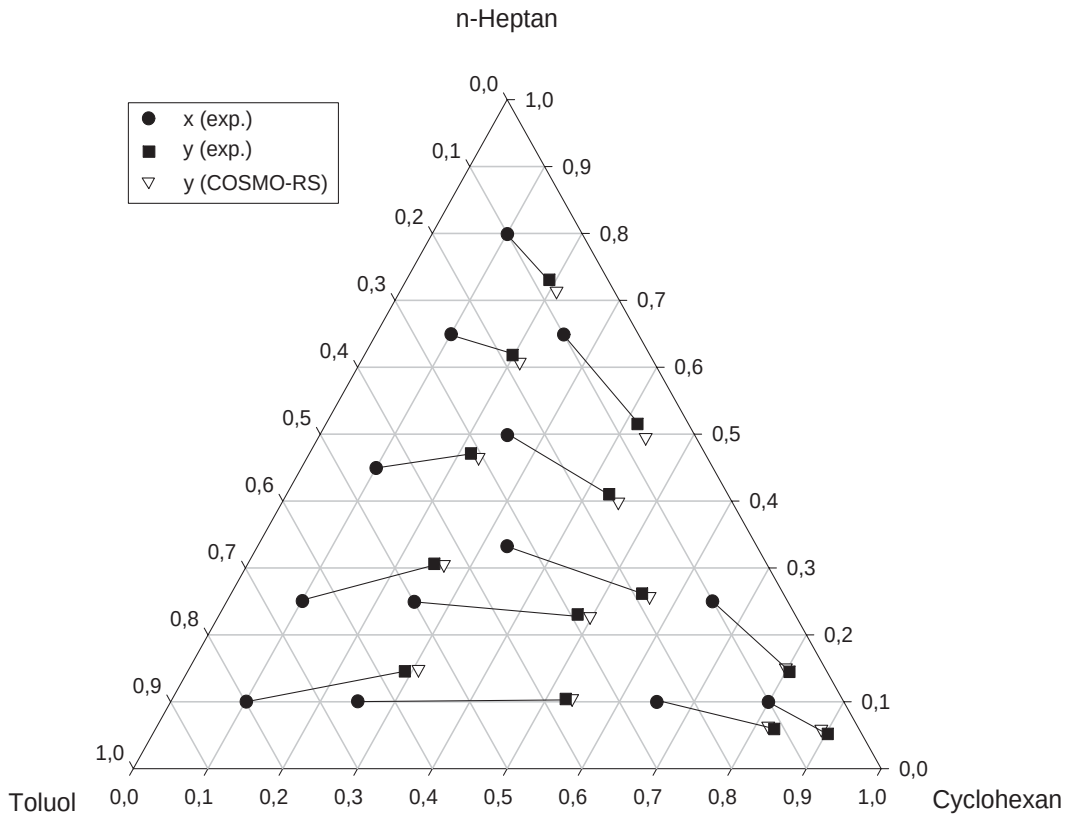

Abbildung 4-4: Vergleich von gemessenem und berechnetem Gleichgewicht des ternären Systems Cyclohexan, n-Heptan, Toluol [81]

Clausen [83] konnte zeigen, dass sich Gaslöslichkeiten und Grenzaktivitätskoeffizienten von reinen und halogenierten Kohlenwasserstoffen in Fischöl, 1-Oktanol, n-Nonan und Tricaprylin sowie die Verteilungskoeffizienten Fischöl / Wasser und 1-Oktanol / Wasser mit COSMO-RS gut vorhersagen lassen. Obwohl Fischöl aus verschiedenen Fetten mit Fettsäuren unterschiedlicher Länge und Struktur besteht, konnten die Gleichgewichtsdaten durch die Verwendung von Ölsäuremethylester als Äquivalenzlösungsmittel gut vorhergesagt werden. Dies zeigt die Eignung des COSMO-RS Verfahrens auch Stoffe und Stoffgemische mit nicht definierter Zusammensetzung und damit unbekannter Oberflächenladungsverteilung durch deren Substitution mit Äquivalenzgrößen gut beschreiben zu können.

4.3.3 Überprüfung der thermodynamischen Konsistenz

Aufgrund der Diskussion über die Belastbarkeit von COSMO-RS hinsichtlich der thermodynamischen Konsistenz [78], wird diese mit Hilfe des Gibbs-Duhem-Konsistenztests überprüft. Dabei werden die Aktivitätskoeffizienten eines beliebigen binären Systems für diskrete Werte berechnet und die Konsistenzbedingung

$$GD = \int_0^1 \ln\frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1 = 0 \tag{4-31}$$

kontrolliert. Im Fall einer thermodynamisch konsistenten Berechnung nimmt das Integral in Gl. 4-31 den Wert $GD = 0$ an. Bei der numerischen Überprüfung anhand diskreter Werte sind jedoch auch bei thermodynamisch konsistenten Berechnungen geringe Abweichungen von der analytischen Lösung zu erwarten. In Abbildung 4-5 ist die Berechnung des Dampf-Flüssig-Gleichgewichts des Systems Chloroform / Benzol mit COSMO-RS im Vergleich zu experimentell bestimmten Werten dargestellt [9, 10, 82]. Ähnlich wie bei der Berechnung ternärer Gleichgewichte (Abbildung 4-4) zeigt sich auch bei der Vorhersage des Dampf-Flüssig-Gleichgewichts des Systems (Chloroform / Benzol) eine gute Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Werten. Die Ergebnisse der COSMO-RS-Rechnung sind in Tabelle 4-3 dargestellt.

Die Konsistenzüberprüfung liefert im Bereich $x_1 \in [0;0,5]$ einen positiven Flächenbeitrag von 0,01489 und einen negativen Flächenbeitrag im Bereich $x_1 \in]0,5;1]$ von -0,01552. Der Gibbs-Duhem-Konsistenztest führt somit zu einem Wert von GD = -0,00063. Dies entspricht einem Fehler von ca. 4% der

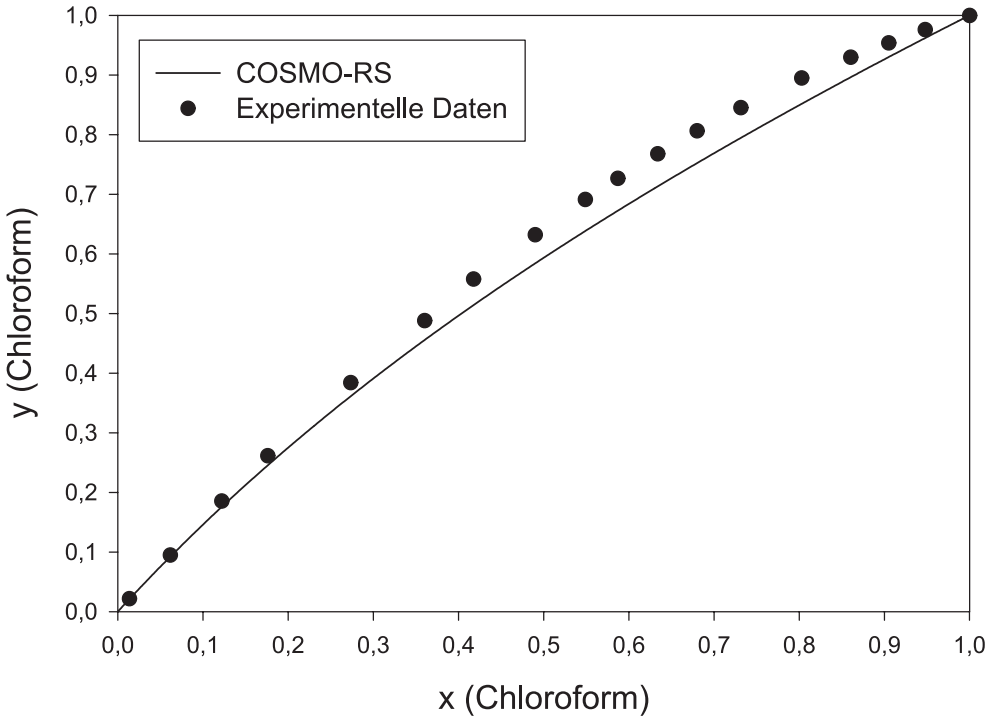

Abbildung 4-5: Vergleich von gemessenem [82] und berechnetem Dampf-Flüssig-Gleichgewicht des Systems Chloroform / Benzol

Tabelle 4-3: Überprüfung der thermodynamischen Konsistenz von COSMO-RS nach Gibbs-Duhem für das System Chloroform / Benzol

x_1	$\ln(\gamma_1)$	$\ln(\gamma_2)$
0,00001	0,06514	0,00000
0,001	0,06501	0,00000
0,01	0,06386	-0,00003
0,02	0,06259	-0,00004
0,05	0,05882	0,00000
0,1	0,05273	0,00033
0,15	0,04691	0,00100
0,2	0,04138	0,00200
0,25	0,03616	0,00334
0,3	0,03128	0,00500
0,35	0,02673	0,00700

Tabelle 4-3: Überprüfung der thermodynamischen Konsistenz von COSMO-RS nach Gibbs-Duhem für das System Chloroform / Benzol

x_1	$\ln(\gamma_1)$	$\ln(\gamma_2)$
0,4	0,02255	0,00931
0,45	0,01873	0,01193
0,5	0,01528	0,01483
0,55	0,01220	0,01800
0,6	0,00950	0,02141
0,65	0,00716	0,02505
0,7	0,00518	0,02887
0,75	0,00354	0,03286
0,8	0,00224	0,03697
0,85	0,00126	0,04118
0,9	0,00058	0,04543
0,95	0,00016	0,04969
0,98	0,00004	0,05223
0,99	0,00001	0,05308
0,999	0,00000	0,05383
0,99999	0,00000	0,05392

Einzelflächen und somit ist die Bedingung aus Gl. 4-31 im Hinblick auf die numerische Berechnung hinreichend gut erfüllt.

5 ERWEITERUNG VON COSMO-RS AUF FESTSTOFF-OBERFLÄCHEN

Aufgrund der Tatsache, dass die Struktur heterogener Feststoffe auf molekularer Ebene nicht bekannt ist, kann die quantenchemische Berechnung der σ-Profile nicht durchgeführt werden kann. Somit lässt sich die in Kapitel 4 beschriebene Methode nicht unmittelbar auf reale Feststoffoberflächen übertragen. Unter Verwendung der gemessenen Henry-Koeffizienten als Maß für die Adsorptiv-Adsorbens Wechselwirkungen können, wie im Folgenden gezeigt wird, der Segmentaktivitätskoeffizient und das σ-Profil des Adsorbens bestimmt werden. Dazu wird bei der Adsorption aus wässerigen Lösungen der Feststoff als zweites „Lösungsmittel" betrachtet [12]. Da sich die Berechnung thermophysikalischer Daten auf die Wechselwirkung zwischen einzelnen geladenen Oberflächenstücken auf der Abschirmfläche stützt, hat der Aggregatzustand der beteiligten Stoffe keinen Einfluss auf die Berechnung.

5.1 Regression mit sigma-Momenten

Als weitere Deskriptoren für die Moleküleigenschaften der Adsorptive werden zunächst die sog. σ-Momente *i*-ter Ordnung definiert, die aus den σ-Profilen berechnet werden können [12]:

$$M_{i,x} = A_x \int p_x(\sigma) f_i(\sigma) d\sigma \tag{5-1}$$

mit

$$f_i(\sigma) = \sigma^i \text{ für } i \geq 0 \tag{5-2}$$

und

$$f_{-2,-1}(\sigma) = f_{akz,don}(\sigma) = \begin{cases} 0 & \text{für } \pm\sigma < \sigma_{hb} \\ \mp\sigma + \sigma_{hb} & \text{für } \pm\sigma > \sigma_{hb} \end{cases} \tag{5-3}$$

Dabei stellt das nullte Moment die Moleküloberfläche dar, das zweite Moment ist ein Maß für die Gesamtpolarität des Moleküls und das dritte Moment beschreibt die Asymmetrie das σ-Profils. Da das erste Moment identisch mit der negativen Gesamtladung des Moleküls ist, hat dieses bei neutralen Molekülen keine Bedeutung, da $M_{1,x} = 0$, bietet aber prinzipiell die Möglichkeit, auch ioni-

sche Systeme zu beschreiben. Die Wasserstoffbrückenbindungsmomente $M_{akz,x}$ und $M_{don,x}$ sind notwendig um das H-Akzeptor- und H-Donorverhalten der verwendeten Stoffe in Betracht ziehen zu können. Die Neigung zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zeigt sich in einem linearen Anstieg der Segmentaktivitätskoeffizienten im Bereich von $\sigma < -\sigma_{hb}$ und $\sigma > \sigma_{hb}$ mit $\sigma_{hb} = 0{,}0088$ e / Å^2. Die Wasserstoffbrückenmomente sind somit ein quantitatives Maß für die H-Akzeptor- und H-Donoreigenschaften der Komponente X [8].

Der Henry-Koeffizient stellt einen Verteilungskoeffizienten zwischen der Gas- bzw. Flüssigphase und der Feststoffphase dar. Durch die Umrechnung in molare Konzentrationen kann der molare Verteilungskoeffizient zwischen dem Feststoff und der wässerigen Phase $O_x^{w,s}$ direkt aus dem Henry-Koeffizienten bestimmt werden:

$$O_x^{w,s} = He_x \cdot \frac{\tilde{M}_s}{\rho_w \tilde{M}_w} \tag{5-4}$$

Analog dazu wird der molare Verteilungskoeffizient zwischen dem Feststoff und der Gasphase $O_x^{g,s}$ wie folgt bestimmt:

$$O_x^{g,s} = He_x \cdot \frac{\tilde{M}_s RT}{V_m} \tag{5-5}$$

$\tilde{M}_s$ und $\tilde{M}_w$ stellen dabei die molaren Massen des Feststoffes und des Wassers dar, ρ_w ist die Dichte des Wassers und V_m ist das molare Volumen. Die molare Masse des Feststoffes ist oftmals nicht bekannt, jedoch zeigen Gl. 5-4 und Gl. 5-5, dass der molare Verteilungskoeffizient direkt proportional zum Henry-Koeffizienten ist.

Mit Gl. 4-28 und Gl. 4-30 gilt für Adsorption aus wässerigen Lösungen:

$$\ln(O_x^{w,s}) = \int p_x(\sigma) A_x(\ln(\gamma_w(\sigma)) - \ln(\gamma_s(\sigma)))d\sigma + \gamma_x^{comb,w} - \gamma_x^{comb,s} \tag{5-6}$$

Desweiteren wurde anhand der Segmentaktivitätskoeffizienten einer Vielzahl von Lösungsmitteln festgestellt, dass diese mit Hilfe einer Potenzreihenentwicklung angenähert werden können [8]:

$$\ln(\gamma_s(\sigma)) = \sum_{i=-2}^{m} c_{i,s} \cdot f_i(\sigma) \tag{5-7}$$

Üblicherweise kann dabei der Segmentaktivitätskoeffizient mit Hilfe eines Polynoms maximal 3. Ordnung ausreichend gut beschrieben werden.

Durch die Kombination von Gl. 5-4, Gl. 5-6 und Gl. 5-7 kann folgender Zusammenhang zwischen den Henry-Koeffizienten und den σ-Momenten der Adsorptive entwickelt werden:

$$\ln\left(\frac{He_x}{\mathrm{m}^3\mathrm{kg}^{-1}}\right) \approx \int p_x(\sigma)A_x\left(\ln(\gamma_w(\sigma)) - \sum_{i=-2}^{m} c_{i,s}f_i(\sigma)\right)d\sigma \tag{5-8}$$

$$+\gamma^{comb,w} - \gamma^{comb,s} + \ln\left(\frac{\tilde{M}_s}{\rho_w\tilde{M}_w}\right) =$$

$$\int p_x(\sigma)A_x\ln(\gamma_w(\sigma))d\sigma + \gamma^{comb,w} - \left(\sum_{i=-2}^{m} c_{i,s}M_{i,x} + c_{s,w}\right)$$

Sowohl die σ-Profile der Adsorptive als auch der Segmentaktivitätskoeffizient von Wasser und die kombinatorischen Anteile $\gamma_x^{comb,w}$ können über COSMO-Rechnungen berechnet werden. Der Parameter $c_{s,w}$ setzt sich aus dem kombinatorischen Anteil der Adsorptivmoleküle mit dem Feststoff $\gamma_x^{comb,s}$ und der Proportionalitätskonstanten zwischen dem Verteilungskoeffizienten und dem Henry-Koeffizienten zusammen.

Wie in Gl. 4-29 gezeigt, sind die kombinatorischen Anteile von den Oberflächen- und Volumenverhältnissen von Lösungsmittel und gelöstem Stoff abhängig. Von Feststoffen sind Volumen und Oberfläche im Sinne des COSMO-Modells nicht bestimmbar, jedoch im Vergleich zu allen verwendeten Adsorptiven sehr groß. Da der kombinatorische Anteil bei sehr großen Lösungsmittelvolumina und -oberflächen nur in geringem Maße von den geometrischen Eigenschaften des gelösten Moleküls abhängig ist, hat es sich als praktikabel erwiesen, den Parameter $\gamma_x^{comb,s}$ als Konstante anzunehmen [12]. Betrachtet man den thermodynamischen Grenzfall, dass ein unendlich kleines Adsorptiv vorliegt, findet keine Adsorption statt, d.h der Henry-Koeffizient muss gegen 0 und somit $\ln(He_x)$ gegen $-\infty$ streben. Da die Momente dieses Adsorptivs alle den Wert 0 hätten, müsste der kombinatorische Anteil gegen $-\infty$ streben. Diese Bedingung ist bei der Annahme eines konstanten kombinatorischen Anteils nicht erfüllt und Gl. 4-29 muss für die Berechnung von $\gamma_x^{comb,s}$ verwendet werden. Wie im Folgenden gezeigt werden kann, gilt diese Vereinfachung jedoch für alle realen Adsorptivmoleküle.

Zur Abschätzung des kombinatorischen Anteils für unterschiedliche Adsorptivmoleküle wurde die Feststoffphase durch Coronen mit einer Fläche von $A_{Coronen}$ = 1040,30 Å^2 und einem Volumen von $V_{Coronen}$ = 2218,47 Å^3 angenähert. Damit wurden die kombinatorischen Anteile der Adsorptivmoleküle, die zur Charakterisierung der Aktivkohlen aus der Gasphase und aus wässerigen Lösungen verwendet werden, berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5-1 aufgeführt.

Aus den Ergebnissen ergibt sich ein mittlerer kombinatorischer Anteil für die Moleküle der Gasphasenadsorption von $\gamma_x^{comb,\,Coronen} = -0,69$ mit einer Standardabweichung von 0,09 und für die Moleküle der Adsorption aus wässeriger Phase von $\gamma_x^{comb,\,Coronen} = -0,61$ mit einer Standardabweichung von 0,08. Qualitativ ähnliche Ergebnisse erhält man, wenn man Coronen durch andere, vergleichbar große Moleküle ersetzt bzw. das Volumen/Flächenverhältnis auf sehr große Werte extrapoliert. Somit kann angenommen werden, dass die getroffene Vereinfachung für die Beschreibung der Adsorption an Aktivkohle hinreichend exakt ist, da die Standardabweichungen im Vergleich zur Größe der linearen Anteile bei der Regression (Gl. 5-10 und Gl. 5-11) sehr klein sind.

Da $\gamma_x^{comb,\,w}$ nur einen geringen Einfluss auf das Ergebnis hat und sich der Segmentaktivitätskoeffizient von Wasser ebenfalls durch eine Reihenentwicklung annähern lässt, kann Gl. 5-8 noch weiter vereinfacht werden:

$$\ln\left(\frac{He_x}{\mathrm{m}^3\mathrm{kg}^{-1}}\right) \approx \sum_{i=-2}^{m} \tilde{c}_{i,\,s} M_{i,\,x} + \tilde{c}_{w,\,s} \tag{5-9}$$

Dabei ist $\tilde{c}_{w,\,s}$ der gemeinsame Koeffizient aus den kombinatorischen Anteilen der Adsorptivmoleküle mit Feststoff und Wasser und der Proportionalitätskonstanten zwischen dem molarem Verteilungskoeffizienten und dem Henry-Koeffizienten. Somit kann $\ln(He_x)$ durch eine Linearkombination von σ-Momenten dargestellt werden. Daraus folgt, dass ein Satz von σ-Momenten $M_{i,x}$ mit $i = 0, 2, 3$, vervollständigt durch die Wasserstoffbrückenmomente $M_{akz,x}$ (= $M_{-2,x}$) und $M_{don,x}$ (= $M_{-1,x}$), einen sehr guten molekularen Deskriptor für die Regressionsanalyse darstellt. Diese Vorgehensweise ist systemunabhängig und lässt sich auf beliebige Stoffsysteme übertragen. Somit können beliebige Verteilungsprobleme durch die Regressionsanalyse mit σ-Momenten gut angenähert werden. Klamt konnte zeigen, dass sich mit dem beschriebenen Verfahren physiologische Verteilungsprobleme mit hochkomplexen Phasen wie beispielsweise Blut und Zellmembranen gut beschreiben lassen [8].

Tabelle 5-1: Kombinatorische Anteile der Adsorptivmoleküle mit Coronen

Adsorptiv (Gasphase)	$\gamma_x^{comb,\,Coronen}$	**Adsorptiv (wässerige Phase)**	$\gamma_x^{comb,\,Coronen}$
Wasserstoff	-0,51	Trichlormethan	-0,67
Stickstoff	-0,77	Tetrachlorethen	-0,57
Wasser	-0,69	Trichlorethen	-0,60
Schwefelwasserstoff	-0,83	1,2-Dichlorethen	-0,66
Kohlenmonoxid	-0,80	Methanol	-0,73
Kohlendioxid	-0,75	Essigsäure	-0,67
Trifluormethan	-0,70	Ethanol	-0,70
Dichlormethan	-0,70	Propionitril	-0,63
Methan	-0,77	Aceton	-0,66
Methanol	-0,73	Propionsäure	-0,64
Trichlorethen	-0,60	1-Propanol	-0,68
Ethin	-0,77	2-Propanol	-0,68
Ethen	-0,74	2-Butanon	-0,61
Ethan	-0,72	Buttersäure	-0,56
Propen	-0,70	1-Butanol	-0,55
Propan	-0,72	Pyridin	-0,67
Aceton	-0,66	Nitrobenzol	-0,54
Diethylether	-0,50	Phenol	-0,64
Ethylacetat	-0,51	Anilin	-0,59
Benzol	-0,67	1-Hexanol	-0,52
		Benzoesäure	-0,53
		Toluol	-0,61
		o-Kresol	-0,56
		p-Kresol	-0,57
		1-Octanol	-0,34

Für die Adsorption aus wässerigen Lösungen an Aktivkohle bei T = 298 K und pH = 7,0 ergibt sich bei der Korrelation mit 26 Adsorptiven folgender Zusammenhang:

$$\ln\left(\frac{He_x}{\mathrm{m}^3\mathrm{kg}^{-1}}\right) = \tag{5-10}$$

$$-6,21 + 0,0991M_{0,x} - 0,0686M_{2,x} - 0,387M_{akz,x} + 0,245M_{don,x}$$

Zur besseren Übersichtlichkeit wurden die Einheiten der Regressionsparameter weggelassen, sie sind jedoch in der Nomenklatur angegeben. Der Zusammenhang aus Gl. 5-9 gilt ebenso für die Gasphasenadsorption. Die Regressionsgleichung für die Gasphasenadsorption bei T = 298 K unter Verwendung von 20 Adsorptivmolekülen lautet:

$$\ln\left(\frac{He_{g,x}}{\mathrm{mol\ kg}^{-1}\mathrm{Pa}^{-1}}\right) = \tag{5-11}$$

$$-18,5 + 0,124M_{0,x} - 0,0376M_{2,x} + 0,307M_{akz,x} + 0,198M_{don,x}$$

Mit Gl. 5-10 und Gl. 5-11 können die Henry-Koeffizienten der Adsorption beliebiger Adsorptive mit bekannten σ-Momenten sowohl aus der Gasphase als auch aus wässerigen Lösungen auf Aktivkohle vorhergesagt werden. In Abbildung 5-1 sind die experimentell bestimmten Henry-Koeffizienten gegen die mit Gl. 5-10 und 5-11 berechneten Henry-Koeffizienten aufgetragen. Die Verwendung höherer Momente ergab sowohl für die Adsorption aus wässerigen Lösungen wie auch aus der Gasphase keine wesentliche Verbesserung der Ergebnisse. Für die Adsorption aus wässeriger Phase liegt die Standardabweichung bei 0,88 ln-Einheiten. Dies entspricht einem Faktor von 2,4 für die Henry-Koeffizienten. Die Standardabweichung der Gasphasenadsorption beträgt 1,14 ln-Einheiten (entspricht einem Faktor 3,1) und ist auf die Verwendung von Literaturdaten mit unterschiedlichen experimentellen Bedingungen zurückzuführen.

Die Charakterisierung der Feststoffoberfläche durch die Regressionsparameter der σ-Momente ist vergleichbar mit den Ansätzen zur Interpretation der Kontaktwinkelmessungen aus Abschnitt 2.4. Im Gegensatz zu den dort vorgestellten Modellen sind die σ-Momente durch quantenchemische Berechnungen *ab initio* berechenbar. Eine detaillierte physikalische Interpretation der Ergebnisse erfolgt in Kapitel 6.

In Anhang A.2 sind die σ-Momente der verwendeten Adsorptive sowie die experimentell und theoretisch bestimmten Henry-Koeffizienten für die Adsorption aus wässerigen Lösungen und aus der Gasphase aufgeführt.

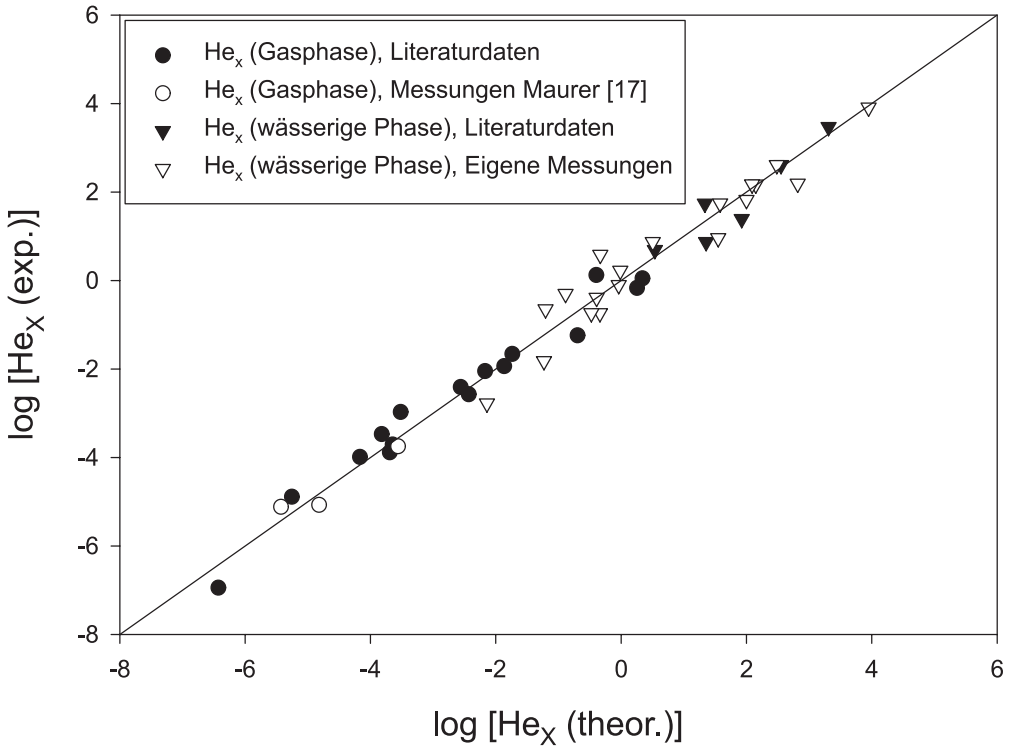

Abbildung 5-1: Berechnete und experimentell bestimmte Henry-Koeffizienten der Adsorption aus der Gasphase und aus wässerigen Lösungen an Aktivkohle

5.2 Berechnung der Segmentaktivitätskoeffizienten

Durch die Umformung von Gl. 5-8 können aus gemessenen Gleichgewichtskoeffizienten und den σ-Momenten der Adsorptive die Segmentaktivitätskoeffizienten unbekannter Lösungsmittel über die Parameter der linearen Regression näherungsweise bestimmt werden. Im Fall der Adsorption aus wässerigen Lösungen wird der Aktivitätskoeffizient von X in Wasser mit Gl. 4-28 berechnet. Folgende Regressionsgerade kann nach Gl. 5-6 und Gl. 5-7 entwickelt werden:

$$\ln\gamma_x^w - \ln(He_x) = \sum_{i=-2}^{m} c_{i,s} M_{i,x} + c_{w,s} \qquad (5\text{-}12)$$

Die Konstante $c_{w,s}$ (bzw. $c_{g,s}$ bei der Gasphasenadsorption) ist ein systemabhängiger Parameter und setzt sich aus dem kombinatorischen Anteil zwischen X und S und der Proportionalitätskonstanten zwischen $\ln(He_x)$ und dem molekularen Verteilungskoeffizienten zusammen. Sie fließt jedoch nicht in die Berechnung der Segmentaktivitätskoeffizienten ein.

Für die Adsorptionsdaten aus wässerigen Lösungen bei $T = 298$ K und $pH = 7{,}0$ ergibt sich mit Gl. 5-12:

$$\ln\gamma_x^w - \ln(He_x) = 6{,}84 - 0{,}0202 M_{0,x} + 0{,}0988 M_{2,x} - 0{,}0265 M_{akz,x} - 0{,}829 M_{don,x} \tag{5-13}$$

In der Gasphase ist der Segmentaktivitätskoeffizient nicht bekannt, der Aktivitätskoeffizient von X mit der Gasphase kann somit nicht direkt berechnet werden. Aus einer Vielzahl experimenteller Daten konnte jedoch für $T = 298$ K von den Entwicklern des COSMO-RS Modells ein empirischer Zusammenhang zwischen $\ln\gamma_x^g$ und den σ-Momenten der Komponente X entwickelt werden [5]:

$$\ln\gamma_x^g = -0{,}06827 M_{0,x} + 0{,}2053 M_{2,x} + 0{,}3274 n_{Ring,x} - 8{,}9524 \tag{5-14}$$

$n_{Ring,x}$ stellt die Anzahl der Ringatome im Molekül X dar. Analog zu den Adsorptionsdaten aus wässerigen Lösungen ergibt sich für die Gasphasenadsorption bei $T = 298$ K:

$$\ln\gamma_x^g - \ln(He_{g,x}) = 8{,}35 - 0{,}190 M_{0,x} + 0{,}191 M_{2,x} - 0{,}420 M_{akz,x} - 0{,}278 M_{don,x} \tag{5-15}$$

Der Segmentaktivitätskoeffizient kann sowohl für nasse Aktivkohle als auch für trockene Aktivkohle mit Gl. 5-7 berechnet werden.

Eine andere Möglichkeit, die Segmentaktivitätskoeffizienten zu bestimmen ergibt sich durch Gl. 5-6 und Gl. 5-9 und der Zusammenfassung der linearen Anteile zu $\tilde{c}_{w,s}$. Damit gilt:

$$\sum_{i=-2}^{m} \tilde{c}_{i,s} M_{i,x} = \int p_x(\sigma) A_x(\ln(\gamma_w(\sigma)) - \ln(\gamma_s(\sigma)))\, d\sigma \tag{5-16}$$

Es wird somit die Differenzfunktion der beiden Segmentaktivitätskoeffizienten aus den Regressionsparametern errechnet. Den Segmentaktivitätskoeffizient des Feststoffes erhält man aus Gl. 5-7:

$$\ln(\gamma_s(\sigma)) = \ln(\gamma_w(\sigma)) - \sum_{i=-2}^{m} \tilde{c}_{i,s} f_i(\sigma) \tag{5-17}$$

Die Ergebnisse beider Vorgehensweisen sind erwartungsgemäß nahezu identisch.

Die Beschreibung der physikalischen Eigenschaften von Feststoffen durch die Segmentaktivitätskoeffizienten als verteilte Eigenschaftsfunktionen stellt einen völlig neuen Weg in der Charakterisierung fester Stoffe dar, der es ermöglicht, nicht nur Aussagen über das van-der-Waals'sche Wechselwirkungspotential zu treffen, sondern auch elektrostatische Wechselwirkungen und die Fähigkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen, quantitativ zu erfassen. Abbildung 5-2 zeigt die mit Gl. 5-7 berechneten Segmentaktivitätskoeffizienten von trockener Aktivkohle und Aktivkohle in Wasser („nasse" Aktivkohle), verglichen mit denen von Wasser und Hexan. Die physikalische Interpretation der berechneten Segmentaktivitätskoeffizienten erfolgt in Kapitel 6.

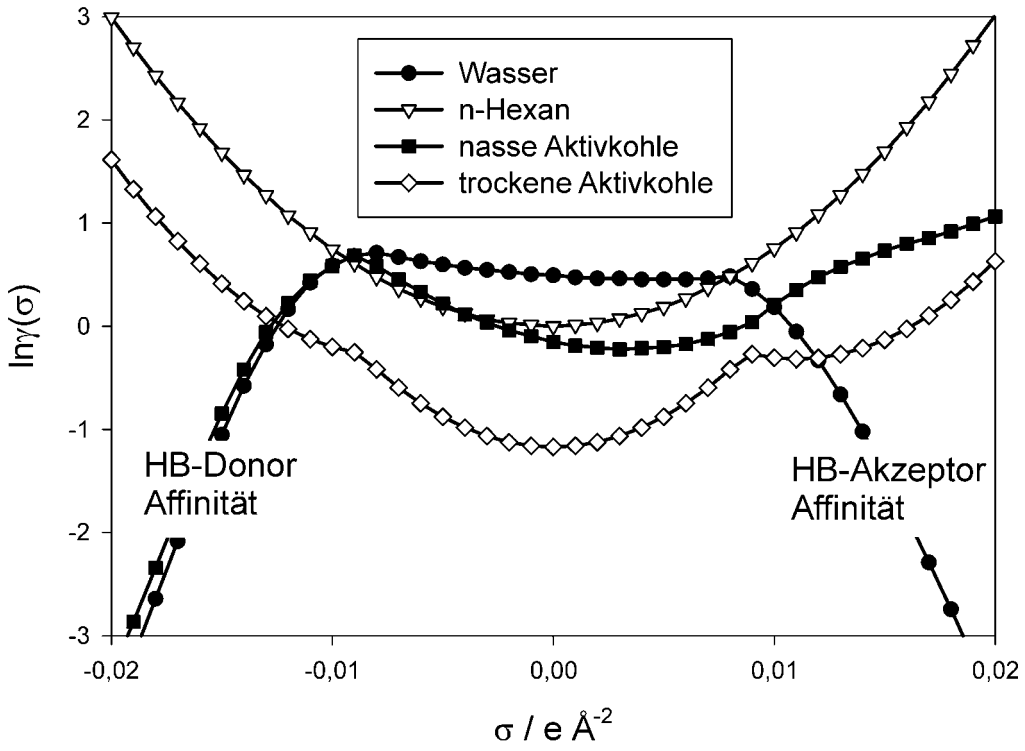

Abbildung 5-2: Segmentaktivitätskoeffizienten von trockener Aktivkohle, Aktivkohle in Wasser („nasse" Aktivkohle), Wasser und Hexan

5.3 Berechnung der sigma-Profile

5.3.1 Mathematische Problemstellung

Wie in Kapitel 4 gezeigt wurde, sind die σ-Profile sehr gute Deskriptoren für verteilte Oberflächeneigenschaften fluider Moleküle und können physikalisch sinnvoll interpretiert werden. Aus den bekannten σ-Profilen kann der Segmentaktivitätskoeffizient errechnet werden, der jedoch nur das Wechselwirkungspotential mit Segmenten unterschiedlicher Ladungsdichten beschreibt und damit die Oberflächeneigenschaften nicht so exakt wiedergibt wie das σ-Profil und zudem temperaturabhängig ist. Somit stellt die Berechnung der σ-Profile aus den Segmentaktivitätskoeffizienten ein interessantes Ziel für die Charakterisierung heterogener Feststoffoberflächen dar. Gl. 4-19 zeigt den Zusammenhang zwischen dem Segmentaktivitätskoeffizienten und dem σ-Profil. Mit bekanntem $\gamma_s(\sigma)$ erhält man eine Gleichung der Form

$$\gamma_s(\sigma_m) = \int K(\sigma_m, \sigma_n) p(\sigma_n) d\sigma_n \tag{5-18}$$

Wie bereits in Abschnitt 2.2.4 erwähnt, werden diese Gleichungen als Fredholm-Integrale erster Ordnung bezeichnet. Gleichungen dieser Art tauchen in vielen technischen Applikationen auf, wenn die zu errechnende verteilte Eigenschaftsfunktion im Integral steht und somit durch Inversion bestimmt werden muss. Beispiele für solche Anwendungsfälle sind jede Art von Signalwiederherstellung, Bildrekonstruktion, Partikelgrößenmessungen über Laserbeugung und viele andere. Nur in sehr wenigen Ausnahmefällen kann die gesuchte Funktion $p(\sigma_n)$ direkt errechnet werden. Obwohl die Problemstellung seit einigen Jahrzehnten bekannt ist und eine Vielzahl von Veröffentlichungen zu diesem Thema publiziert wurde [100, 101, 102, 103, 104, 105], konnte bislang kein allgemeines Lösungsschema entwickelt werden.

Mit den in COSMO-RS verwendeten diskreten Segmentgrößen führt Gl. 5-18 zum linearen Gleichungssystem

$$\gamma_s(\sigma_m) = \sum_{n=1}^{z} K(\sigma_m, \sigma_n) p(\sigma_n) \tag{5-19}$$

oder in vektorieller Schreibweise zu

$$\gamma = Kp \tag{5-20}$$

Dabei stellt γ den Vektor der diskreten Werte des Segmentaktivitätskoeffizienten dar, K ist die Kernel-Matrix, die die Wechselwirkungen der Segmente

im COSMO-RS Modell beinhaltet und p bezeichnet den Vektor des gesuchten σ–Profils. Aufgrund der Tatsache, dass γ experimentell bestimmt wurde, muss ein Fehlervektor Δγ zu Gl. 5-20 hinzugefügt werden:

$$\bar{\gamma} + \Delta\gamma = K(\bar{p} + \Delta p) \tag{5-21}$$

Δp ist der Fehler des Lösungsvektors, der durch den Fehlervektor Δγ des Messvektors γ bedingt ist. $\bar{\gamma}$ und $\bar{p}$ sind die wahren aber unbekannten Vektoren des Segmentaktivitätskoeffizienten und des σ-Profils. Um Gleichungen dieses Typs lösen zu können, existieren einige Algorithmen, die mögliche Lösungen für die σ-Profile p liefern und folgende Form besitzen

$$p = D\gamma \tag{5-22}$$

Um Gleichungen des Typs der Gl. 5-21 zu lösen, wird häufig die sog. Methode der kleinsten Quadratsummen verwendet [46], bei der mit Gl. 5-25 der Residualvektor $\|r\|$ minimiert wird:

$$\|r\|^2 = \|Kp - \gamma\|^2 \rightarrow \min \tag{5-23}$$

Die einfachste Lösung mit $D \equiv K^{-1}$ erhält man, wenn K quadratisch ist und K^{-1} existiert:

$$p = K^{-1}\gamma \tag{5-24}$$

Da es sich bei diesen Gleichungssystemen meist um schlecht gestellte Probleme handelt, ist die Lösung sehr sensitiv bezüglich Messfehlern und liefert oftmals physikalisch unsinnige Lösungen. Der Fehler des Lösungsvektors Δp aus Gl. 5-21 ergibt sich aus $\Delta p = K^{-1}\Delta\gamma$. Wenn man nun eine beliebige Vektornorm und die dazu induzierte Norm einer Matrix wählt, so kann der Fehler wie folgt abgeschätzt werden [99]:

$$\|\Delta p\| \leq \|K^{-1}\| \cdot \|\Delta\gamma\| \tag{5-25}$$

$\|\ldots\|$ bezeichnet dabei die Euklidische Norm. Wegen $\|\gamma\| \leq \|K\| \cdot \|p\|$ ergibt sich für $\gamma \neq 0$ die Abschätzung des relativen Fehlers $\|\Delta p\| / \|p\|$ der Lösung des Gleichungssystems:

$$\frac{\|\Delta p\|}{\|p\|} \leq \|K^{-1}\| \cdot \|K\| \cdot \frac{\|\Delta\gamma\|}{\|\gamma\|} \tag{5-26}$$

Die Konditionszahl einer Matrix K ist mit

$$\mathrm{cond}(K) = \|K^{-1}\| \cdot \|K\| \tag{5-27}$$

definiert und kann damit als direktes Maß für die Empfindlichkeit des relativen Fehlers der Lösung gegenüber Störungen des Vektors γ verwendet werden.

Die Berechnung der Kondition einer Matrix setzt jedoch voraus, dass man die Inverse K^{-1} berechnen oder deren Norm wenigstens abschätzen kann. Für die hier vorliegenden Gleichungssysteme existiert die Inverse K^{-1} und im Falle der Adsorption aus wässerigen Lösungen ergibt sich die Konditionszahl von K_{aqu} mit $\mathrm{cond}(K_{aqu}) = 8,5 \cdot 10^{13}$. Der durch die Invertierung bedingte Fehler des Lösungsvektors p beträgt somit maximal $8,5 \cdot 10^{13}$ mal dem Messfehler von γ. Die Konditionszahl von K_{gas} bei der Gasphasenadsorption beträgt $\mathrm{cond}(K_{gas}) = 3,5 \cdot 10^{13}$.

Beide Konditionszahlen sind sehr groß, so dass der Fehler bei der Bestimmung des σ-Profils sehr stark vom Messfehler abhängt. Es zeigt sich, dass die Invertierung zu keiner physikalisch sinnvollen Lösung führt. Als Beispiel hierzu ist die Berechnung des σ-Profils nasser Aktivkohle durch Verwendung der inversen Kernelmatrix K^{-1} in Abbildung 5-3 gezeigt.

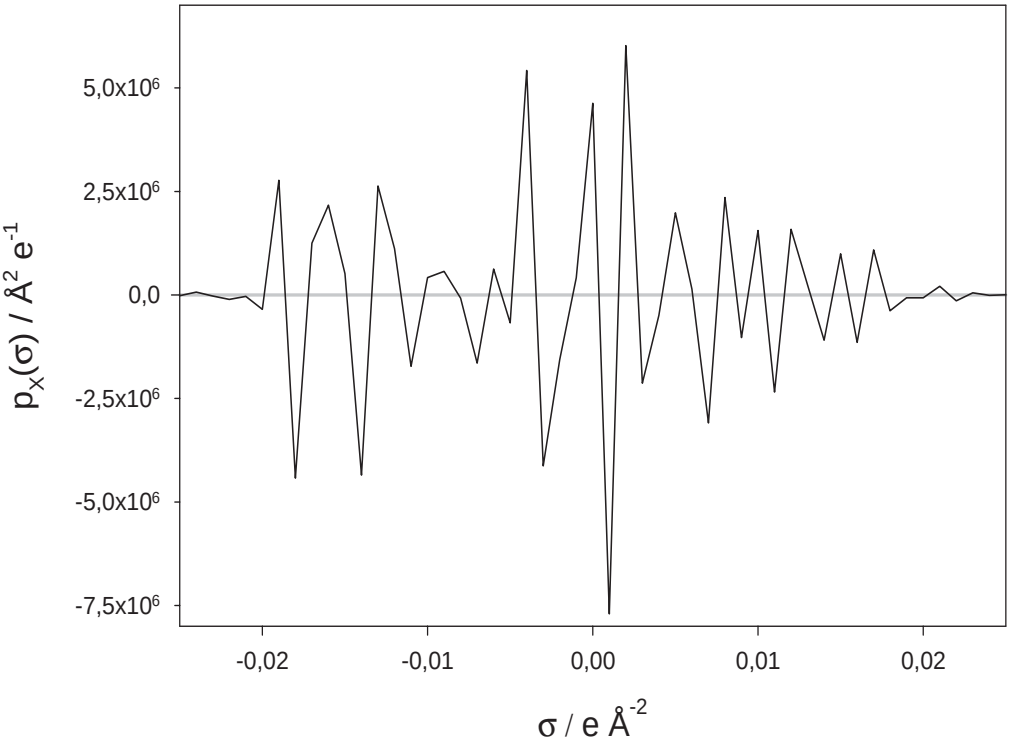

Abbildung 5-3: σ-Profil nasser Aktivkohle aus Berechnung mit inverser Kernelmatrix

Da es sich bei den σ-Profilen um die Häufigkeitsverteilung der Oberflächenladungen handelt, müssen alle Werte per Definition zwischen 0 und 1 liegen und die Summe aller Werte muss gleich 1 sein. Somit ist die oszillierende Funktion aus Abbildung 5-3 mathematisch unsinnig und gibt kein Bild der physikalischen Eigenschaften des Feststoffes wieder. Die Bestimmung des σ-Profils über die inverse Kernelmatrix kann deshalb nicht zur Charakterisierung von Feststoffoberflächen verwendet werden.

5.3.2 Tikhonov-Regularisierung

Eine weitverbreitete Strategie zur Lösung schlecht gestellter Probleme ist die Verbesserung der Kondition auf Kosten der Genauigkeit, die durch eine Regularisierung des Problems erfolgt. Ein sehr häufig verwendetes Verfahren ist dabei die Tikhonov-Regularisierung [106]. Die grundsätzliche Idee ist die Einführung eines Matrixoperators B, der das schlecht gestellte Verhalten dämpfen soll. Ausgehend von Gl. 5-23 wird die regularisierte Lösung p als Minimierung der folgenden Kombination aus Residualnorm $\|Kp-\gamma\|$ und der mit λ gewichteten Randbedingung $\|Bp\|$ definiert [107]:

$$\|Kp-\gamma\|^2 + \lambda^2\|Bp\|^2 \rightarrow \min \tag{5-28}$$

λ ist dabei ein anpassbarer Regularisierungsparameter. Für die Regularisierungsmatrix B wird oftmals die Einheitsmatrix (B_0) verwendet, was zu einer Regularisierung 0. Ordnung führt. Diese Regularisierung liefert die Lösung mit dem kleinsten $\|p\|$, d.h. sie führt zu Werten nahe der x-Achse. Weiterhin werden auch häufig die Differentialoperatoren erster (B_1) oder zweiter (B_2) Ordnung verwendet, die zu einer Lösung mit minimalem Gradienten oder minimaler Krümmung der Lösung p führen. Durch Annahmen über die Form der Lösungsfunktion kann die geeignete Regularisierungsmatrix ausgewählt werden.

$$B_1 = \begin{bmatrix} -1 & 1 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 1 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 1 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & -1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \tag{5-29}$$

$$B_2 = \begin{bmatrix} -1 & 2 & -1 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 2 & -1 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 2 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & -1 & 2 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \tag{5-30}$$

Für einen festen Wert $\lambda > 0$ hat Gl. 5-28 eine einzige Lösung [44]

$$p = (K^T K + \lambda B^T B)^{-1} K^T \gamma \tag{5-31}$$

Für $\lambda = 0$ wird Gl. 5-28 auf Gl. 5-24 reduziert. Da der Fehlervektor $\Delta\gamma$ nicht bekannt ist, kann λ nicht direkt durch

$$\|Kp - \gamma\|^2 = \|\Delta\gamma\|^2 \tag{5-32}$$

berechnet werden. Um den optimalen Wert für λ zu ermitteln, wird oftmals das sog. „L-curve" Verfahren verwendet. Dazu wird die Norm der regularisierten Lösung gegen die zugehörige Residualnorm aufgetragen [107]:

$$\log\|Bp\|^2 \quad \text{gegen} \quad \log\|Kp - \gamma\|^2 \tag{5-33}$$

Man trägt berechnete Werte für $\|Kp - \gamma\|^2$ und $\|Bp\|^2$ bei der Wahl unterschiedlicher Werte für den Regularisierungsparameter λ in einem doppelt-logarithmischen Koordinatensystem auf und verbindet die Punkte zu einem Graphen. Dabei stellt man fest, dass der Graph in fast allen Fällen die charakteristische L-Form mit einem deutlichen Knick, der den vertikalen und den horizontalen Anteil des Graphen trennt, aufweist. Der vertikale Anteil gehört zu Lösungen, in denen $\|Bp\|^2$ maßgeblich vom Regularisierungsparameter λ beeinflusst wird, da die Lösung p durch den Fehlervektor $\Delta\gamma$ dominiert wird, d.h. die Lösung ist unterregularisiert. Der horizontale Teil zeigt die Lösungen, bei denen die Residualnorm $\|Kp - \gamma\|^2$ sehr sensitiv bezüglich Änderungen des Regularisierungsparameters λ ist, da die Lösung überregularisiert ist und der Lösungsvektor p durch den Fehler durch die Regularisierung dominiert wird. Durch die Lokalisierung des Knickes in der L-curve findet man die optimale Lösung, die gleichmäßig durch den Fehler der Regularisierung und den Fehlervektor $\Delta\gamma$ beeinflusst wird.

Die L-curve Analyse liefert somit den Kompromiss zwischen der Minimierung der beiden Fehlerursachen, der den Kernpunkt jeder Regularisierungsmethode darstellt. Als Beispiel für eine solche Analyse ist die L-curve des

Segmentaktivitätskoeffizienten nasser Aktivkohle bei der Verwendung der Einheitsmatrix B_0 als Regularisierungsmatrix in Abbildung 5-4 dargestellt. Dabei ist der Knick im Bereich um $\log\|Kp-\gamma\|^2$ = -2,8 deutlich zu erkennen. Der optimale Regularisierungsparameter wurde daraus mit λ = 0,05 ermittelt.

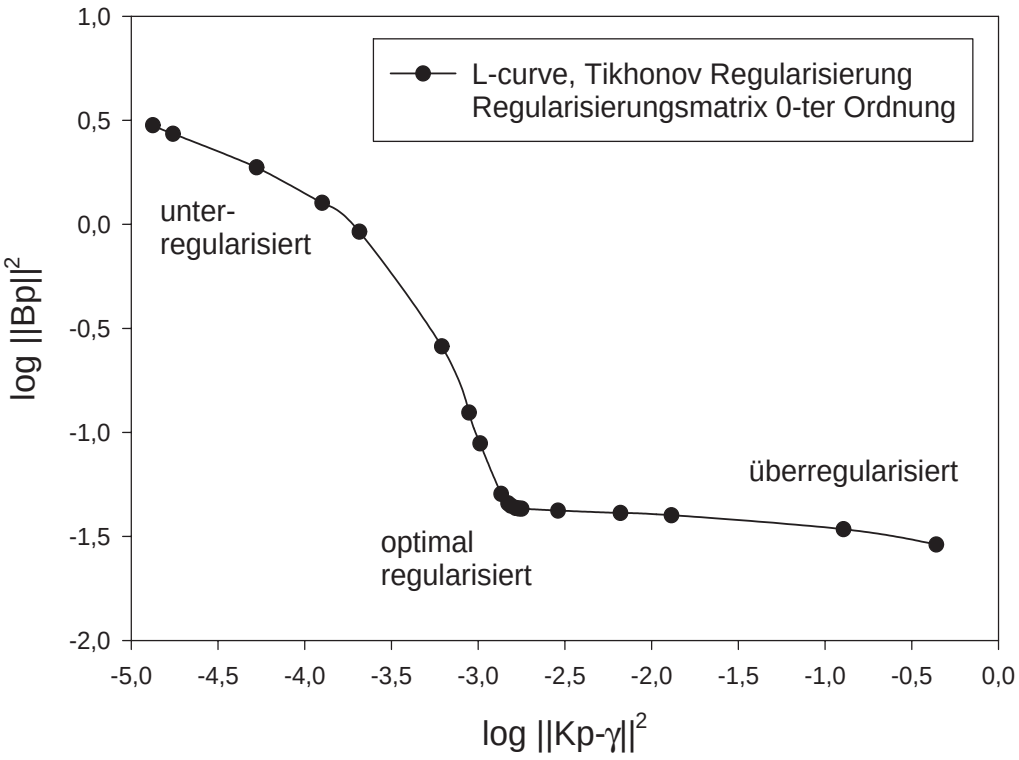

Abbildung 5-4: L-curve Analyse, γ: Segmentaktivitätskoeffizient nasser Aktivkohle, B: Einheitsmatrix

Das Ergebnis für die optimale Regularisierung ist in Tabelle 5-2 für trockene und nasse Aktivkohle bei Verwendung unterschiedlicher Regularisierungsmatrizen aufgezeigt. Mit Hilfe der Ergebnisse aus Tabelle 5-2 können die σ-Profile für trockene und nasse Aktivkohle aus den jeweiligen Segmentaktivitätskoeffizienten mit unterschiedlichen Regularisierungsmatrizen errechnet werden.

Wie aus Abbildung 5-5 zu ersehen ist, sind die berechneten σ-Profile mit unterschiedlichen Regularisierungsmatrizen sehr ähnlich. Die Ergebnisse sind somit wenig sensibel bezüglich der Art der Regularisierungsmatrix. Die negativen Werte in allen σ-Profilen ergeben sich aus der Tatsache, dass die Regularisierung rein auf mathematischer Basis erfolgt und es keine Möglichkeit gibt, außer der Regularisierungsmatrix weitere physikalische Randbedingun-

gen in die Berechnung mit einfließen zu lassen. Sie zeigen den wesentlichen Nachteil dieses Verfahrens: das σ-Profil stellt die Häufigkeitsverteilung der Oberflächenladungen dar, d.h. alle Werte müssen positiv oder gleich 0 sein. Die gefundenen Lösungen sind deshalb mathematisch und physikalisch nicht korrekt und können lediglich als Näherungslösung für die COSMO-RS σ-Profile betrachtet werden. Sie erlauben jedoch eine qualitative Analyse und beinhalten Informationen über die Feststoffeigenschaften. Eine detaillierte Interpretation der Ergebnisse erfolgt in Kapitel 6.

Tabelle 5-2: Optimierte Regularisierungsparameter bei Verwendung unterschiedlicher Regularisierungsmatrizen

Segmentaktivitäts-koeffizient γ	**Regularisierungs-matrix** $\boldsymbol{B}$	**Regularisierungs-parameter** λ
nasse Aktivkohle	B_0	$5 \cdot 10^{-2}$
nasse Aktivkohle	B_1	$5 \cdot 10^{-1}$
nasse Aktivkohle	B_2	$1 \cdot 10^{5}$
trockene Aktivkohle	B_0	$1 \cdot 10^{-1}$
trockene Aktivkohle	B_1	$5 \cdot 10^{0}$
trockene Aktivkohle	B_2	$1 \cdot 10^{1}$

Zur Überprüfung des Verfahrens wurde das σ-Profil von Wasser durch Tikhonov-Regularisierung aus dem Segmentaktivitätskoeffizienten von Wasser berechnet und mit dem COSMO-RS σ-Profil verglichen. Wie in Abbildung 5-6 dargestellt, ergibt sich eine recht gute qualitative Übereinstimmung zwischen dem quantenchemisch berechneten und dem durch Tikhonov-Regularisierung bestimmten σ-Profil. Es zeigt sich damit, dass die Tikhonov-Regularisierung ein geeignetes Verfahren für die Bestimmung von Näherungslösungen bei schlecht gestellten Problemen darstellt.

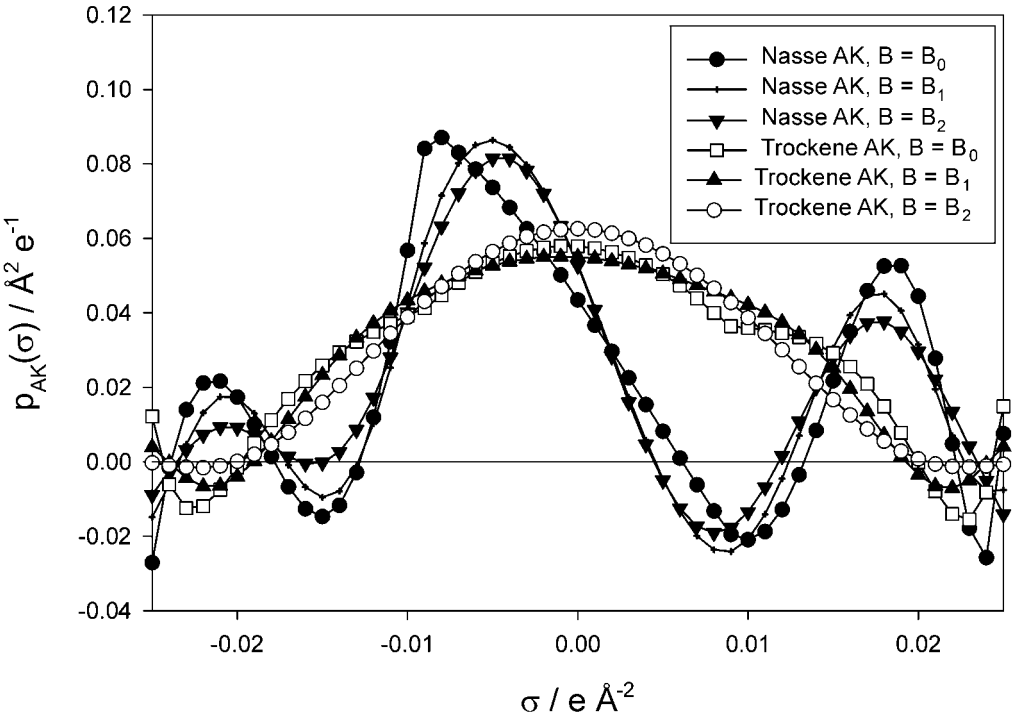

Abbildung 5-5: Mit Tikhonov-Regularisierung berechnete σ-Profile trockener und nasser Aktivkohle

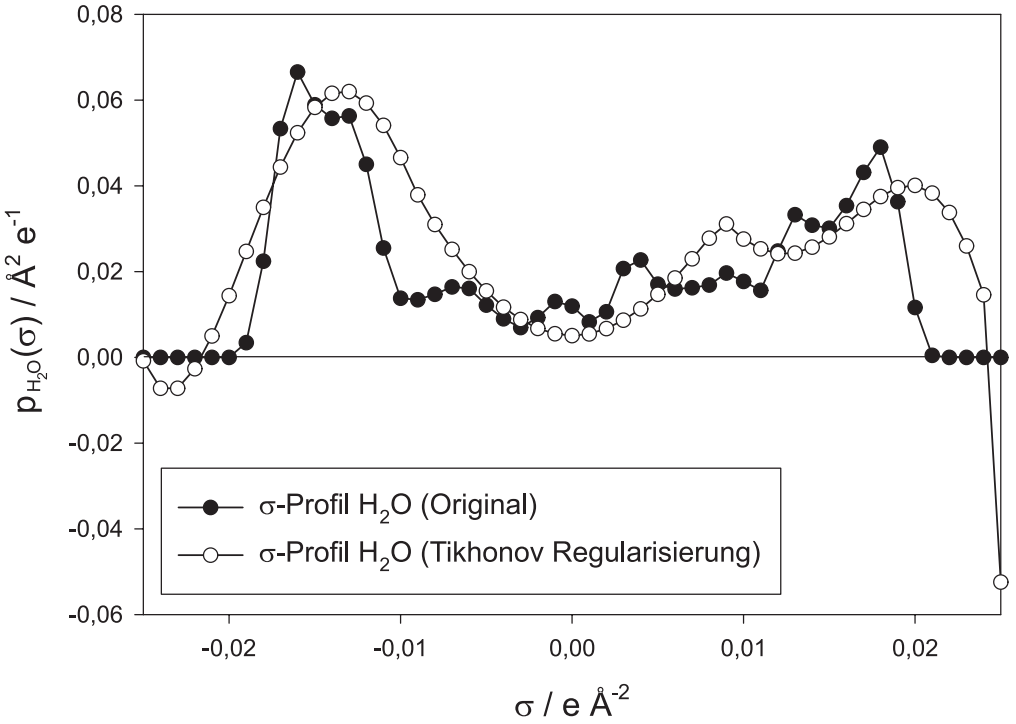

Abbildung 5-6: Vergleich der σ-Profile von H_2O aus der Bestimmung mit der Tikhonov-Regularisierung und aus quantenchemischer Berechnung

5.3.3 Projection onto Convex Sets (POCS)

5.3.3.1 Prinzip

Eine anderes Verfahren um Gleichungen des Typs aus Gl. 5-21 zu lösen, ist die Verwendung von *a priori* Wissen, das in der Methode der "Projection onto Convex Sets" (POCS) implementiert ist. Hierbei können beliebig viele Randbedingungen C_1, C_2, ... C_z, die in einem Hilbertraum H abgeschlossen und konvex sind, in einem Iterationsschema implementiert werden. In jeder Iterationsstufe wird der Lösungsvektor p auf alle Sets der Randbedingungen C_1, C_2, ... C_z projiziert. Jeder Projektionsoperator P_j, mit $j = 1, ... z$, projiziert dabei einen beliebigen Vektor p auf den nächst gelegenen Punkt h auf dem Rand der korrespondierenden Randbedingung C_j. Die auf C_j orthogonal stehenden Projektionsoperatoren P_j werden durch Minimierung des Abstands zwischen p und h bestimmt [108]:

$$\|p - P_j p\| = \min_{h \in C_j} \|p - h\| \tag{5-34}$$

Sind alle Randbedingungen C_1, C_2, ... C_z konsistent, haben sie eine nicht-leere Schnittmenge $C_0 = \bigcap_{i=1}^{z} C_i$. In diesem Fall konvergiert das Iterationsschema

$$p^{k+1} = (P_1 P_2 \ldots P_z) p^k \tag{5-35}$$

auf einen Punkt auf dem Rand von C_0. Ein Beispiel für ein System mit drei Randbedingungen ist schematisch in Abbildung 5-7 gezeigt.

Sind die Randbedingungen nicht konsistent, so ist die Schnittmenge C_0 leer. Wie in Abbildung 5-8 zu sehen ist, findet man in diesem Fall eine Lösung, die einen sehr geringen Abstand zu den gewählten Randbedingungen besitzt. Oftmals wird eine große Anzahl an Iterationsschritten benötigt, bis die Lösung konvergiert, jedoch können POCS-Rechnungen auf heutigen Computern meist ohne großen Zeitaufwand gelöst werden [108].

Das POCS-Verfahren wurde in den sechziger Jahren entwickelt und wird hauptsächlich bei der Signalwiederherstellung, der Bildrekonstruktion zur Berechnung neuronaler Netze und in der Optik verwendet. Zu diesen Themen wurde bereits eine Vielzahl von Artikeln veröffentlicht [109, 110, 111, 112, 113]. Hocker [44, 45, 47] verwendete diese Methode erstmals im Bereich der Adsorption. Für simulierte Adsorptionsdaten konnte er zeigen, dass die POCS-Methode einen aussichtsreichen Weg darstellt, um Energieverteilungen auf heterogenen Adsorbentien zu ermitteln. Er verwendete zur Defini-

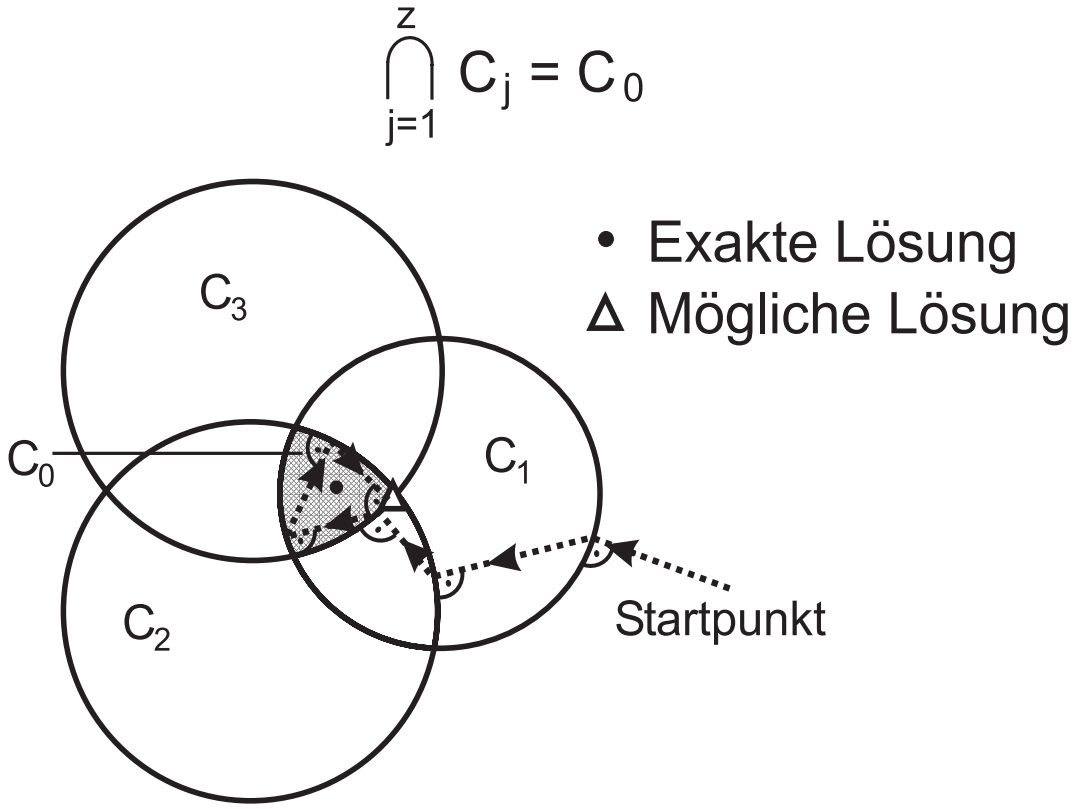

Abbildung 5-7: Schema des POCS-Verfahrens für konsistente Randbedingungen

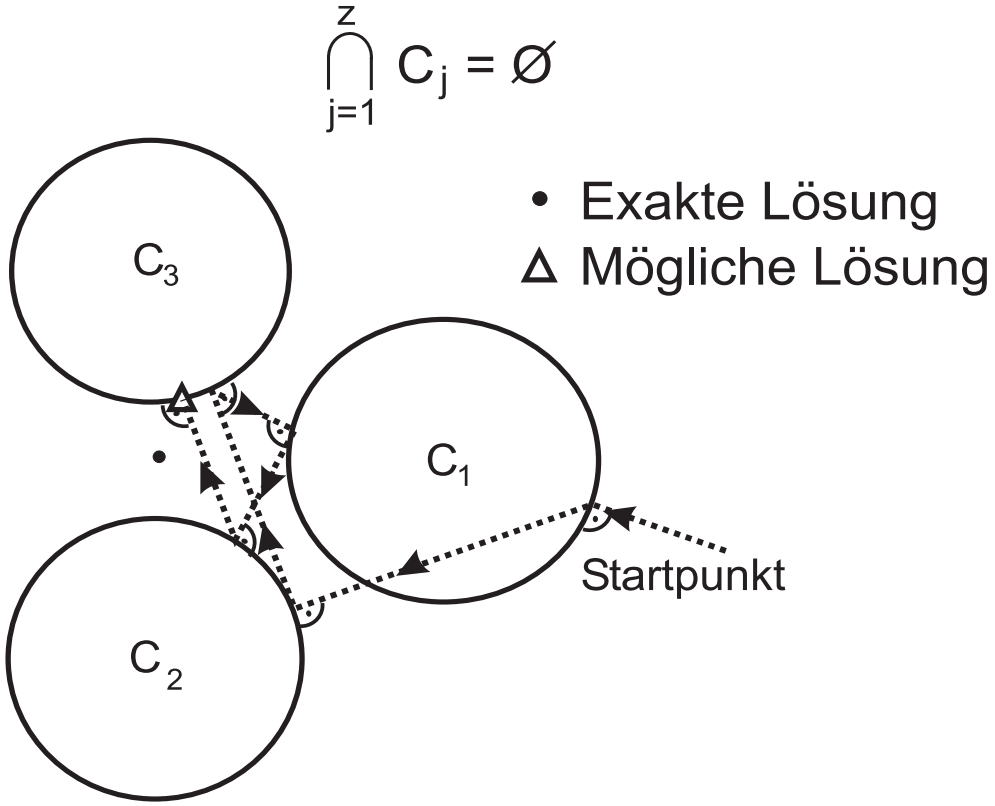

Abbildung 5-8: Schema des POCS-Verfahrens für nicht-konsistente Randbedingungen

tion der Randbedingungen Informationen über die statistische Verteilung des Fehlervektors. Für real gemessene Daten ist jedoch meist nur wenig über die statistischen Eigenschaften des Fehlervektors bekannt und deshalb müssen in diesem Fall andere Randbedingungen verwendet werden.

Der in Gl. 5-21 gezeigte Zusammenhang stellt ein lineares Gleichungssystem dar, welches durch ein abgeschlossenes konvexes Set beschrieben und als lineare Randbedingung C_{li} bezeichnet wird. Im Hilbertraum können lineare Gleichungen mit dem ihnen zugrunde liegenden inneren Produkt beschrieben werden: Wenn δ eine skalare Eigenschaft des Systems, wie beispielsweise einen Datenpunkt, darstellt und im Hilbertraum nicht 0 ist, wird eine lineare Gleichung als inneres Produkt von p mit einem Vektor $a \neq 0$ definiert:

$$\langle p, a \rangle = \delta \tag{5-36}$$

Jeder Vektor p, dessen inneres Produkt mit dem Vektor a den Wert δ ergibt, wird als Lösung der Gl. 5-36 betrachtet und alle Lösungen werden im Set C_{li} zusammengefasst:

$$C_{li} = \{p \in R^z \rightarrow \langle p, a \rangle = \delta\} \tag{5-37}$$

Analog zu Gl. 5-37 werden Randbedingungen durch Ungleichungen C_{un} definiert:

$$C_{un} = \{p \in R^z \rightarrow \delta_u \leq \langle p, a \rangle \leq \delta_o\} \tag{5-38}$$

Stark und Young [108] konnten zeigen, dass sowohl die linearen als auch die durch Ungleichungen definierten Randbedingungen abgeschlossen und konvex in einem Hilbertraum sind.

5.3.3.2 Berechnung der Projektionsoperatoren

Nach Gl. 5-34 muss ein Vektor h gefunden werden, für den $\|p - h\|$ für ein beliebiges $p \in H$ minimiert wird. Mit der Definition $a_0 = a/\|a\|$ hat jeder Vektor p folgende orthogonale Dekomposition [108]:

$$p = \langle p, a_0 \rangle a_0 + d \tag{5-39}$$

Somit ist $d = p - \langle p, a_0 \rangle a_0$, d steht senkrecht auf a_0. Liegt eine lineare Randbedingung nach Gl. 5-37 vor, erfüllt jedes $h \in C$ die Bedingung $\langle h, a \rangle = \delta$, d.h.

$$\langle h, a_0 \rangle = \delta/\|a\| \tag{5-40}$$

Gemäß Gl. 5-39 kann h als

$$h = \frac{\delta}{\|a\|} a_0 + v \tag{5-41}$$

dargestellt werden, wobei v ein Vektor ist, der senkrecht auf a_0 steht [108]. Man nimmt nun an, dass $p \notin C$ ist und definiert einen zu a_0 orthogonal stehenden Vektor u, d.h. $\langle u, a_0 \rangle = 0$.

Es gilt gemäß Gl. 5-39 und Gl. 5-41:

$$\begin{aligned} \|p - h\|^2 &= \left\| [\langle p, a_0 \rangle a_0 + u] - \left[\frac{\delta}{\|a\|} a_0 + v \right] \right\|^2 = \\ &= \left\| \left[\langle p, a_0 \rangle a_0 - \frac{\delta}{\|a\|} a_0 \right] + (u - v) \right\|^2 = \\ &= \left\| \left[\langle p, a_0 \rangle - \frac{\delta}{\|a\|} \right] a_0 \right\|^2 + \|u - v\|^2 \end{aligned} \tag{5-42}$$

Aufgrund der Tatsache, dass $\langle a_0, u - v \rangle = 0$, fällt der gemischte Term in Gl. 5-42 weg. Gl. 5-42 wird minimiert, wenn $u = v$ und damit gilt:

$$\begin{aligned} h &= \frac{\delta}{\|a\|} a_0 + u = \frac{\delta}{\|a\|} a_0 + (p - \langle p, a_0 \rangle a_0) = \\ &= p + \left[\frac{\delta}{\|a\|} - \langle p, a_0 \rangle \right] a_0 = p + \frac{\delta - \langle p, a \rangle}{\|a\|^2} a \end{aligned} \tag{5-43}$$

Für lineare Randbedingungen kann somit folgender allgemeiner Projektionsoperator angegeben werden:

$$P_{li} p = \begin{cases} p & \forall \quad p \in C_{li} \\ p + \dfrac{\delta - \langle p, a \rangle}{\|a\|^2} a & \forall \quad p \notin C_{li} \end{cases} \tag{5-44}$$

Analog zur Herleitung von Gl. 5-44 kann auch der Projektionsoperator für Randbedingungen durch Ungleichungen gemäß Gl. 5-38 bestimmt werden [108]:

$$P_{un} p = \begin{cases} p & \forall \quad p \in C_{un} \\ p + \dfrac{\delta_u - \langle p, a \rangle}{\|a\|^2} a & \forall \quad \langle p, a \rangle < \delta_u \\ p + \dfrac{\delta_o - \langle p, a \rangle}{\|a\|^2} a & \forall \quad \langle p, a \rangle > \delta_o \end{cases} \tag{5-45}$$

Die Projektion erfolgt durch Gl. 5-45 nicht wie bei linearen Randbedingungen auf einen einzelnen Datenpunkt, sondern auf ein Datenband mit der Breite δ_o - δ_u.

5.3.3.3 Berechnung der σ-Profile

Für die Berechnung der σ-Profile aus den Segmentaktivitätskoeffizienten wurden drei Arten von Randbedingungen definiert:

Maximaler Fehler

Für die Definition der ersten Randbedingung wurden die Datenpunkte des Segmentaktivitätskoeffizienten γ verwendet. Da der Segmentaktivitätskoeffizient durch die Berechnung mit den Regressionsparametern fehlerbehaftet ist, wurde ein maximaler Fehler $\delta(j)$ für jeden Punkt j von γ abgeschätzt. Der Fehler wurde an den Rändern des Segmentaktivitätskoeffizienten mit $\delta(j) = 0{,}2$ angenommen und sukzessiv zum Inneren der Funktion bis auf $\delta(j) = 0{,}05$ reduziert, da - bedingt durch die Annäherung mit einer geometrischen Reihenentwicklung - die größten Fehler bei der Bestimmung des Segmentaktivitätskoeffizienten am Rand der Funktion zu erwarten sind.

Somit wurde als Randbedingung eine Ungleichung verwendet, die wie folgt definiert ist:

$$C_{mf} = \{h \in R^z \rightarrow \gamma(j) - \delta(j) \leq K(j)p(j) \leq \gamma(j) + \delta(j)\} \tag{5-46}$$

Der korrespondierende Projektionsoperator kann mit Hilfe von Gl. 5-45 hergeleitet werden:

$$P_{mf}p(j) = \begin{cases} p(j) & \forall \quad p \in C_{mf} \\ p + \dfrac{\gamma(j) - \delta(j) - K(j)p(j)}{\|K(j)\|^2}K(j) & \forall \quad K(j)p(j) < \gamma(j) - \delta(j) \\ p + \dfrac{\gamma(j) + \delta(j) - K(j)p(j)}{\|K(j)\|^2}K(j) & \forall \quad K(j)p(j) > \gamma(j) + \delta(j) \end{cases} \tag{5-47}$$

Nicht-Negativität

Nicht-Negativität hat sich als sehr wichtige Randbedingung herausgestellt, wenn die erwartete Verteilungsfunktion viele Werte im Bereich des Nullpunktes hat. So konnten Trussel und Civanlar [111] zeigen, dass die Nicht-Negativität-Randbedingung die Wiederherstellung von verzerrten Röntgenfluoreszenzsignalen stark verbessert.

Für die Berechnung der σ-Profile ist die Randbedingung der Nichtnegativität wie folgt definiert:

$$C_{nn} = \{p \in R^z \rightarrow p(j) \geq 0\} \tag{5-48}$$

Der korrespondierende Projektionsoperator ist dann [45]:

$$P_{nn}p(j) = \begin{cases} p(j) & \forall \quad p(j) \geq 0 \\ 0 & \forall \quad p(j) < 0 \end{cases} \tag{5-49}$$

Konstante Fläche

Da die gesuchte Funktion eine normierte Dichteverteilung ist, muss die Summe aller Datenpunkte gleich 1 sein. Damit wird die konstante Fläche als weitere Randbedingung definiert:

$$C_{kf} = \left\{ p \in R^z \rightarrow \sum_{j=1}^{z} p(j) = 1 \right\} \tag{5-50}$$

Der Projektionsoperator kann wie folgt angegeben werden:

$$P_{kf}p = \begin{cases} p & \forall \quad \sum_{j=1}^{z} p(j) = 1 \\ \dfrac{p}{\sum_{j=1}^{z} p(j)} & \forall \quad \sum_{j=1}^{z} p(j) \neq 1 \end{cases} \tag{5-51}$$

Wie in Abbildung 5-7 und Abbildung 5-8 gezeigt, werden mit der POCS-Methode Ergebnisse in der Schnittmenge der Randbedingungen bzw. im Bereich minimalen Abstands zu den Randbedingungen berechnet. Bei der Berechnung hat sich die Reihenfolge der Randbedingungen als relevant erwiesen: Da der Lösungsvektor nacheinander auf die einzelnen Randbedingungen projiziert wird, ist notwendigerweise jeweils nur die letzte Randbedingung sicher erfüllt. Im Falle der Berechnung der σ-Profile wurde deshalb die Nicht-Negativität als wichtigste zu erfüllende Randbedingung an den Schluss des Iterationsprozesses gesetzt. Um keine unbeabsichtigte Gewichtung einzelner Bereiche von γ zu erzeugen, wurde die Projektionsreihenfolge auf die Daten-

punkte des Segmentaktivitätskoeffizienten so gewählt, dass die Projektion abwechselnd auf Punkte aus dem positiven und negativen Bereich von σ erfolgt. Dabei wurde der Lösungsvektor zunächst auf Datenpunkte im äußeren, polaren Bereich des Segmentaktivitätskoeffizienten projiziert und die letzten Projektionen erfolgten auf die Datenpunkte im inneren, unpolaren Bereich der Funktion. Bei der Variation der Projektionsreihenfolge konnten keine signifikanten Unterschiede der berechneten Lösungsvektoren festgestellt werden.

Sofern nicht eine Schnittmenge mit nur einem möglichen Ergebnis vorliegt, liefert jeder Iterationsschritt ein anderes Resultat. Mit einer geschickten Wahl konsistenter Randbedingungen lässt sich jedoch eine sehr kleine Schnittmenge erzeugen und die gefundenen Resultate sind zwar immer noch bei jedem Iterationsschritt unterschiedlich, aber sehr ähnlich zueinander. Da sich bei der Berechnung der σ-Profile aus den Segmentaktivitätskoeffizienten bei unterschiedlichen Iterationsschritten nur sehr kleine Unterschiede ergaben, wurde das Endresultat durch die Minimierung der Residualnorm $\|Kp - \gamma\|^2$ bestimmt. Dazu wurden sowohl für trockene wie auch für nasse Aktivkohle weniger als 100 Iterationsschritte benötigt, d.h. die Berechnungen konnten mit einem herkömmlichen PC sehr schnell durchgeführt werden. Die berechneten σ-Profile von trockener und nasser Aktivkohle sind in Abbildung 5-9 dargestellt. Die Interpretation der Ergebnisse erfolgt in Kapitel 6.

Zur Überprüfung der POCS-Methode wurde analog zu Abschnitt 5.3.2 das σ-Profil von Wasser aus dem Segmentaktivitätskoeffizienten berechnet und mit dem durch quantenchemische Berechnungen bestimmten σ-Profil verglichen. Das Ergebnis ist in Abbildung 5-10 dargestellt. Die qualitative Übereinstimmung des durch die POCS-Methode berechneten σ-Profils mit dem COSMO-RS σ-Profil ist in gleicher Weise wie beim Ergebnis durch die Tikhonov-Regularisierung gegeben. Das Ergebnis durch die POCS-Methode liefert zudem eine mathematisch korrekte Häufigkeitsverteilung und stellt somit ein gut geeignetes Verfahren für die Berechnung der σ-Profile dar.

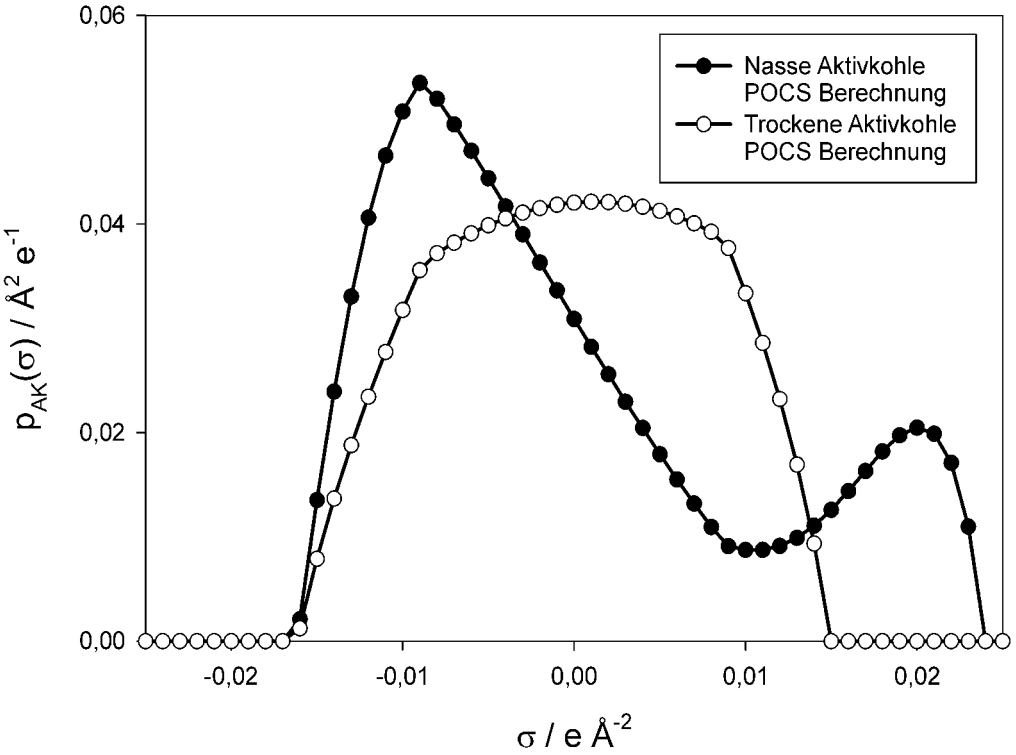

Abbildung 5-9: Mit POCS berechnete σ-Profile trockener und nasser Aktivkohle

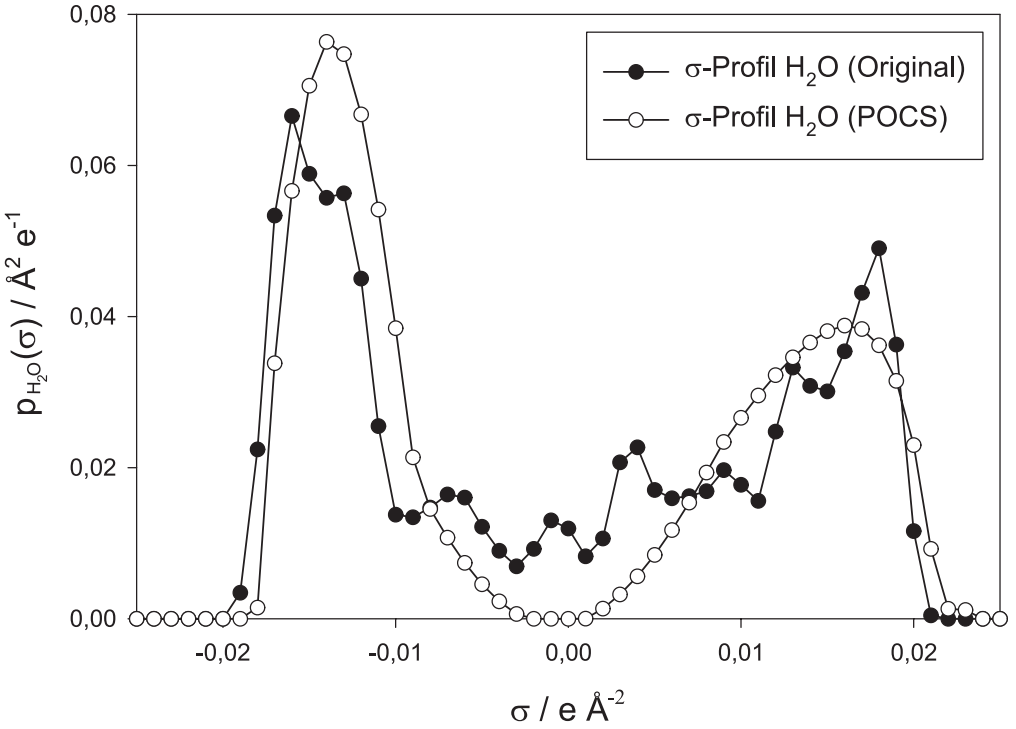

Abbildung 5-10: Vergleich der σ-Profile von H_2O aus der Bestimmung mit der POCS-Methode und aus quantenchemischer Berechnung

5.4 Verifizierung der Methodik

Zur Verifizierung der Methodik wurden sowohl der Segmentaktivitätskoeffizient als auch das σ-Profil von Wasser mit dem in diesem Kapitel beschriebenen Verfahren aus experimentell ermittelten Daten bestimmt und mit den jeweiligen Funktionen aus quantenchemischen Berechnungen verglichen. Dazu wurden die Grenzaktivitätskoeffizienten $\gamma_x^{w,\infty}$ der in Anhang A.3 aufgeführten Komponenten X in Wasser aus der Literatur übernommen [78]. Es gilt [3]:

$$\ln\gamma_x^{w,\infty} = \ln\gamma_x^{s} - \ln\gamma_x^{x} \tag{5-52}$$

Mit bekanntem $\ln\gamma_x^{x}$ kann eine Momentenregression analog zu Abschnitt 5.1 durchgeführt werden:

$$\ln\gamma_x^{w,\infty} + \ln\gamma_x^{x} = \tag{5-53}$$
$$1,08 + 0,0442M_{0,x} + 0,0709M_{2,x} - 0,660M_{akz,x} - 0,633M_{don,x}$$

Analog zu Abschnitt 5.1 kann der Segmentaktivitätskoeffizient mit Gl. 5-7 berechnet werden. Wie in Abbildung 5-11 dargestellt, ist die so berechnete Funktion ähnlich zu dem mit COSMO-RS aus dem σ-Profil errechneten. Sowohl die unpolaren und polaren Wechselwirkungspotentiale, als auch die Fähigkeit Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden, werden gut wiedergegeben. Es zeigt sich also, dass die Berechnung mittels der Momentenregression ein gutes Verfahren zur näherungsweisen Bestimmung des Segmentaktivitätskoeffizienten darstellt. Die Eignung des POCS-Verfahrens zur Berechnung der σ-Profile aus dem Segmentaktivitätskoeffizienten wurde bereits in Abschnitt 5.3.3 diskutiert. Um jedoch die Qualität des gesamten Berechnungsverfahrens der Oberflächencharakterisierung durch die Erweiterung von COSMO-RS bewerten zu können, wurde analog zu Abschnitt 5.3.3 das σ-Profil von Wasser aus dem durch Regression bestimmten Segmentaktivitätskoeffizienten mit der POCS-Methode berechnet. Das Ergebnis ist in Abbildung 5-12 dargestellt. Es zeigt sich, dass die wesentlichen Charakteristika des σ-Profils von Wasser gut wiedergegeben werden: Der Peak im Bereich negativer Abschirmladung stimmt sehr gut mit dem durch quantenchemische Berechnungen überein. Der Peak im Bereich positiver Abschirmladungen wird qualitativ gut wiedergegeben, die Berechnung durch die Regressionsanalyse führt zu etwas höheren Werten als die Berechnung durch quantenchemische Methoden. Trotzdem zeigt das Ergebnis aus Abbildung 5-12, dass die Regressionsanalyse und die Invertierung mittels POCS einen geeigneten Weg zur Bestimmung der σ-Profile aus experimentell ermittelten Daten darstellt.

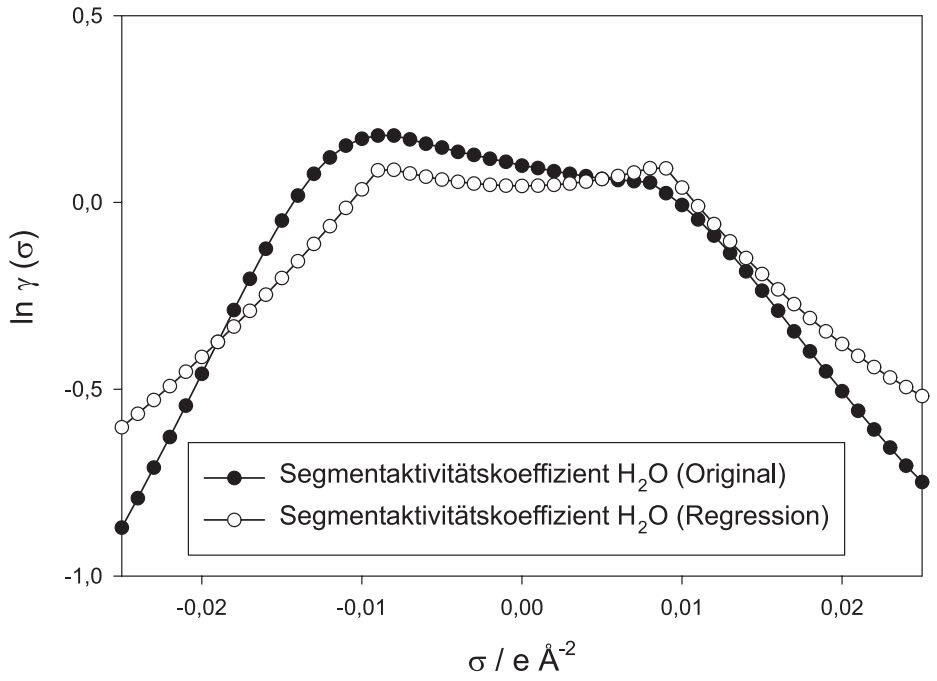

Abbildung 5-11: Vergleich der Segmentaktivitätskoeffizienten von Wasser aus der Regression mit Grenzaktivitätskoeffizienten und aus quantenchemischer Berechnung

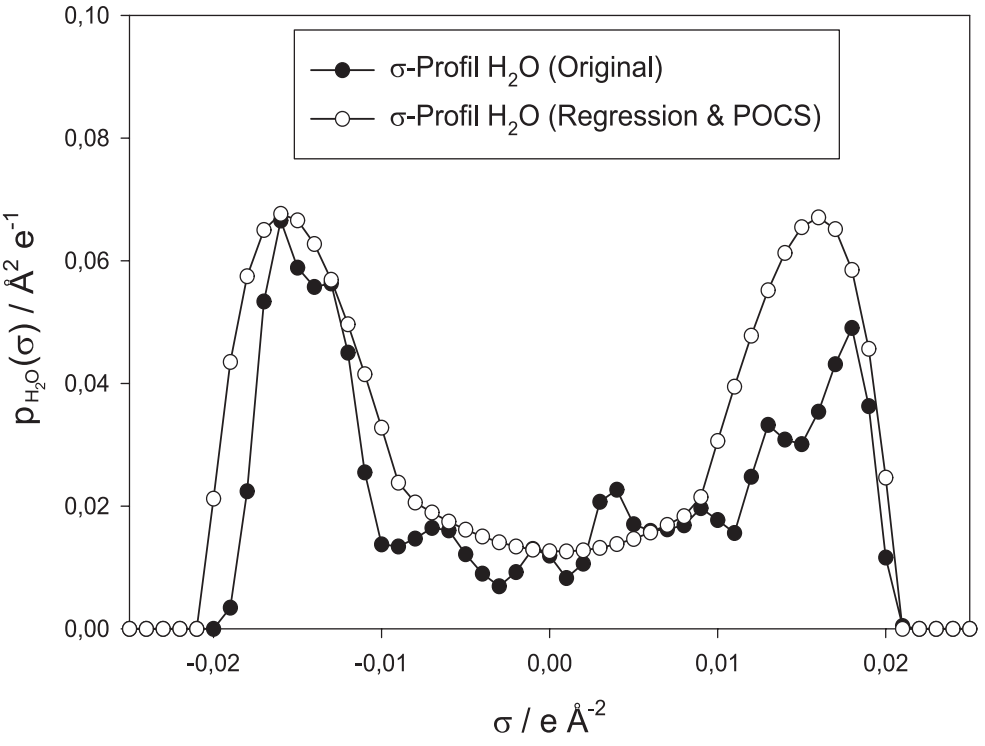

Abbildung 5-12: Vergleich der σ-Profile von Wasser aus der Regression mit Grenzaktivitätskoeffizienten und aus quantenchemischer Berechnung

6 DISKUSSION DER ERGEBNISSE

6.1 Physikalische Interpretation

In Abschnitt 5.1 wurde gezeigt, dass sich aus gemessenen Henry-Koeffizienten eine Regressionsgleichung mit den σ-Momenten der Adsorptive entwickeln lässt. Mit dieser können weitere Henry-Koeffizienten auf demselben Adsorbens unter gleichen Bedingungen vorhergesagt werden. Weiterhin können aus den Parametern dieser Gleichung der Segmentaktivitätskoeffizient des heterogenen Feststoffes (Abschnitt 5.2) und daraus auch dessen temperatur- und systemunabhängiges σ-Profil (Abschnitt 5.3) ermittelt werden. Die physikalischen Eigenschaften des Feststoffes sind bereits in den Regressionsparametern der Gl. 5-10 und Gl. 5-11 enthalten, der Segmentaktivitätskoeffizient stellt eine verteilte Eigenschaftsfunktion der Feststoffoberfläche dar und das σ-Profil ermöglicht eine physikalisch sinnvolle Interpretation der Feststoffeigenschaften auf Basis quantenchemischer Berechnungsmethoden.

6.1.1 Interpretation der Regressionsgleichungen

Die Aufteilung der Wechselwirkungseigenschaften von Molekülen und Feststoffen wurde bereits im Rahmen der Interpretation von Kontaktwinkelmessungen entwickelt (Abschnitt 2.4). Die Beschreibung der Moleküleigenschaften durch σ-Momente stellt jedoch eine wesentliche Erweiterung dieses Vorgehens dar, da diese auf quantenchemischen Rechnungen basieren und somit unabhängig und physikalisch fundiert bestimmt werden können. Die Parameter, die durch die Regression mit Messdaten in den Gl. 5-10 und Gl. 5-11 gefunden werden, enthalten Informationen über die Wechselwirkungen der beteiligten Phasen.

$M_{0,x}$ stellt die Molekülfläche dar und somit berücksichtigt der Koeffizient dieses Moments alle Wechselwirkungen, die proportional zur Gesamtfläche des Moleküls sind, wie beispielsweise Dispersions- (oder van-der-Waals) Energien und die Kavitationsenergie. Da der disperse Anteil der freien Energie durch Multiplikation des Regressionsparameters von $M_{0,x}$ mit dem Faktor RT (bei Raumtemperatur ca. 2,5 kJ / mol) berechnet werden kann, entspricht der Wert von 0,124 Å^{-2} in Gl. 5-11 einer freien Energie von $\xi_{AK}^{d} = 0,31$ kJ / mol Å^2. Der Hauptanteil ist hierbei die Dispersionsenergie, welche in kondensierter Phase ca. -0,25 kJ / mol Å^2 [3] beträgt. Da die Adsorbatphase mit einem negativen Vorzeichen eingeht, erhält man einen Koeffizienten mit positivem Vorzeichen.

Im Fall der Adsorption aus wässeriger Lösung ist die Dispersionsenergie in beiden Phasen nahezu identisch, aber es ist bekannt, dass reines Wasser eine hohe Kavitationsenergie mit ca. 0,2 kJ / mol Å^2 besitzt [8]. Diese Tatsache stimmt gut mit dem Koeffizienten von 0,0991 Å^{-2} in Gl. 5-10 überein, der einer freien Energie von ca. 0,248 kJ / mol Å^2 entspricht.

Aus dem linearen Regressionsparameter und dem Parameter des nullten Moments lässt sich der disperse Anteil der Oberflächenenergie berechnen. Für die Adsorption aus der Gasphase gilt:

$$\xi_{AK}^{d} = -\frac{RT}{N_A}\left(c_{0,s} + \frac{c_{g,s}}{24\pi D_0^2}\right) \tag{6-1}$$

$c_{0,s}$ stellt den Regressionsparameter von $M_{0,x}$ und $c_{g,s}$ das lineare Glied aus Gl. 5-11 dar. Gl. 6-1 gilt, da für den dispersen Anteil der Oberflächenenergie elektrostatische Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen nicht betrachtet werden und somit nur entropische Effekte und oberflächenproportionale Wechselwirkungen relevant sind. Mit Gl. 5-14 ergibt sich für die Oberflächenenergie trockener Aktivkohle $\xi_{AK}^{d} = 60,8\ \mathrm{mJ\,m^{-2}}$. Üblicherweise wird die Oberflächenenergie durch die in Kapitel 2 beschriebenen Verfahren oder durch Adsorptionsmessungen mit unpolaren Molekülen (N_2, Ar, etc.) durchgeführt. In der Literatur wird die so bestimmte Oberflächenenergie trockener Aktivkohlen mit Werten im Bereich zwischen $20\ \mathrm{mJ\,m^{-2}}$ und $100\ \mathrm{mJ\,m^{-2}}$ angegeben. Das Ergebnis der Regressionsanalyse liegt somit hinsichtlich der Oberflächenenergie gut im Bereich der mit anderen Charakterisierungsverfahren bestimmten Werte.

Das zweite Moment ist ein Maß für elektrostatische Wechselwirkungen. Der positive Koeffizient in Gl. 5-11 resultiert aus der Tatsache, dass das Adsorbens elektrostatische Wechselwirkungen mit dem Adsorptiv eingehen kann. Der negative Koeffizient in Gl. 5-10 bestätigt die Erwartung, dass reines Wasser stärkere elektrostatische Wechselwirkungen aufbauen kann als Aktivkohle.

Der Koeffizient des H-Brücken-Donor Moments $M_{don,x}$ ist ein Maß für die Fähigkeit der Lösungsmittel mit H-Donoren zu interagieren, also als H-Akzeptoren zu fungieren. Der große positive Koeffizient in Gl. 5-10 und Gl. 5-11 korrespondiert mit der Tatsache, dass Aktivkohle eine große Donorkapazität besitzt, die durch die Oxidgruppen auf der Oberfläche bedingt ist.

Der Koeffizient des H-Brücken-Akzeptor Moments $M_{akz,x}$ drückt die Fähigkeit der Phase aus, mit H-Akzeptoren zu wechselwirken, d.h als H-Donor zu fungieren. Das negative Vorzeichen in Gl. 5-10 bedeutet, dass Wasser stärkere

H-Donor-Eigenschaften besitzt als Aktivkohle. Der positive Beitrag in Gl. 5-11 zeigt, dass trockene Aktivkohle ebenfalls als H-Donor fungieren kann.

Die Wasserstoffbrückenbindungseigenschaften stimmen mit den Ergebnissen der Oberflächenanalysen von Aktivkohle überein: wie in Abschnitt 3.1.1 gezeigt, befindet sich eine große Anzahl unterschiedlicher funktioneller Gruppen auf der Aktivkohleoberfläche, die sowohl H-Donor als auch H-Akzeptoreigenschaften aufweisen.

6.1.2 Interpretation der Segmentaktivitätskoeffizienten

Die Segmentaktivitätskoeffizienten von trockener und nasser Aktivkohle wurden mit Hilfe von Gl. 5-7 bestimmt. Sie verdeutlichen die Ergebnisse aus Abschnitt 6.1.1 und stellen eine verteilte Eigenschaftsfunktion des Feststoffes dar. Anhand dieser Funktion lassen sich die untersuchten Feststoffe bezüglich ihrer physikalischen Eigenschaften mit anderen Lösungsmitteln gut vergleichen. Erwartungsgemäß führt die Interpretation der Segmentaktivitätskoeffizienten zu den gleichen Ergebnissen wie die Interpretation der Regressionsgleichungen aus Abschnitt 6.1.1.

Da sich ein hohes Wechselwirkungspotential durch einen niedrigen Wert des Segmentaktivitätskoeffizienten zeigt, hat trockene Aktivkohle eine starke Neigung zur Ausbildung unpolarer Wechselwirkungen. Verglichen mit Hexan als völlig unpolares Lösungsmittel zeigt sich erwartungsgemäß ein wesentlich höheres Potential. Die Co-Adsorption von Wasser bei nasser Aktivkohle führt zu einem Anstieg der Werte um $\sigma = 0$ und damit zu einer Reduktion der Wechselwirkungen im unpolaren Bereich. Dies entspricht der Vorstellung, dass das Wechselwirkungspotential durch Belegung von Adsorptionsplätzen reduziert wird.

Bei der Adsorption aus der Gasphase sind schwache H-Donor- und H-Akzeptoraffinitäten festzustellen. Dies zeigt sich durch den im Vergleich zur Parabelform von Hexan niedrigeren Verlauf in den Bereichen sehr hoher bzw. sehr niedriger Ladungen. Dieser Sachverhalt ist, wie bereits in Abschnitt 6.1.1 diskutiert, durch oxidische Gruppen auf der Aktivkohleoberfläche bedingt.

Für die Adsorption aus der wässerigen Phase sind eine sehr hohe H-Donoraffinität und eine geringe H-Akzeptoraffinität festzustellen. Die hohe H-Donoraffinität lässt sich auf die Bildung von Wasserclustern an H-Akzeptorgruppen auf der Aktivkohleoberfläche zurückführen, die sich im Bereich der H-Donoraffinität ähnlich wie Wassermoleküle verhalten, d.h. H-Donoren der Adsorptive haben nur einen geringen Einfluss auf die Adsorption. Die H-

Akzeptoraffinität der Aktivkohle lässt sich ebenfalls mit der Clusterbildung an den H-Donorgruppen erklären. Der vergleichsweise geringere Einfluss ist zum einen auf die Abschirmung der H-Donorgruppen durch Wassermoleküle und zum anderen auf eine geringere Anzahl von H-Donorgruppen im Vergleich zu H-Akzeptorgruppen auf der Oberfläche zurückzuführen. Diese Sachverhalte werden auch durch Literaturstellen [69, 70, 71, 72] sowie durch Diskussionen mit Kohlechemikern, wie z.B. mit Professor Böhm, Ludwig-Maximilians-Universität München, bestätigt. Die Formation der Wassercluster an funktionellen Gruppen auf der Aktivkohleoberfläche ist in Abbildung 6-1 dargestellt.

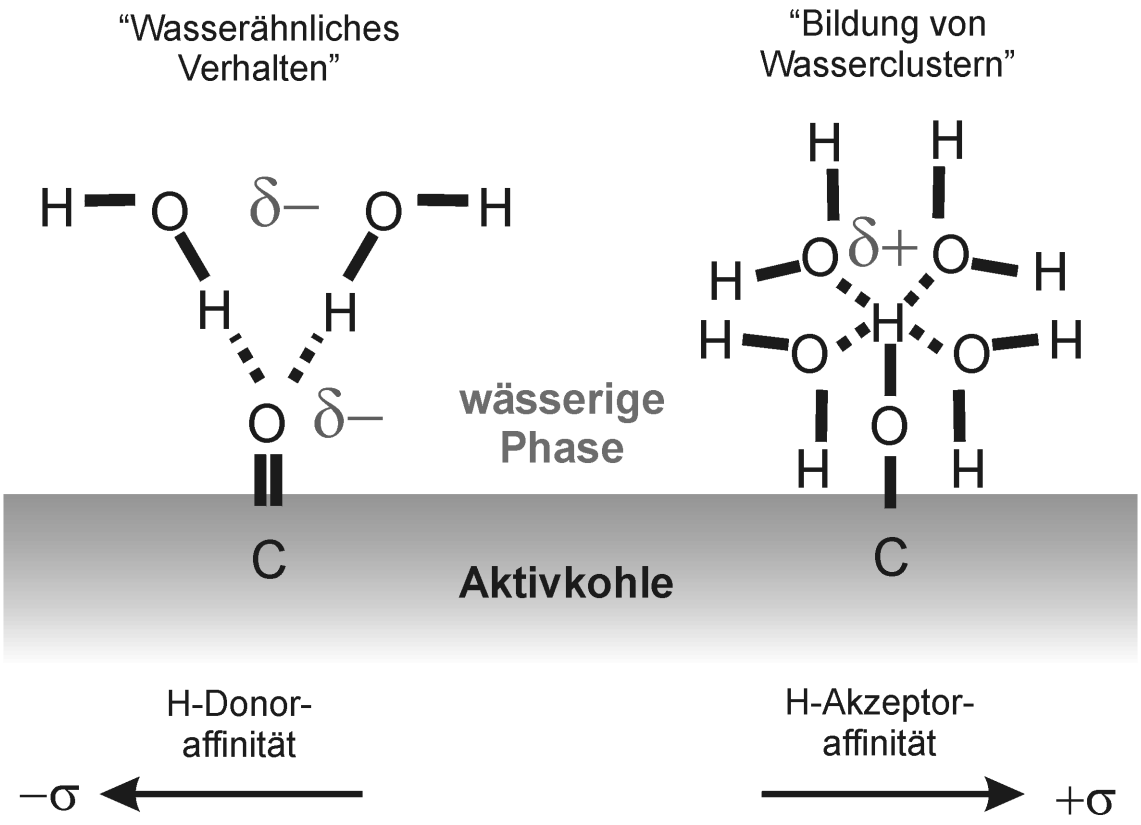

Abbildung 6-1: Bildung von Wasserclustern an funktionellen Gruppen

6.1.3 Interpretation der σ-Profile

Die σ-Profile bestätigen die Ergebnisse der Interpretationen der Regressionsparameter in Abschnitt 6.1.1 und der Segmentaktivitätskoeffizienten in Abschnitt 6.1.2, geben aber ein wesentlich anschaulicheres Bild der Oberflächeneigenschaften wieder. Zudem lassen sich die σ-Profile sehr einfach mit den Ergebnissen der quantenchemischen Berechnung von Modelloberflächen vergleichen (s. Abschnitt 6.3).

Trockene Aktivkohle besitzt einen großen Peak im unpolaren Bereich, der sich bis etwa $\sigma = \pm 0{,}015$ e / Å^2 erstreckt. Bis $\sigma = \pm 0{,}009$ e / Å^2 hat das σ-Profil in etwa die Form einer Gauß'schen Glockenkurve, im polaren Bereich fällt es rasch ab. Somit geht trockene Aktivkohle zwar hauptsächlich unpolare Wechselwirkungen ein, kann jedoch auch in geringem Maße Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden. Dies deckt sich mit dem Ergebnis des Segmentaktivitätskoeffizienten in Abschnitt 6.1.2, der im unpolaren Bereich die Parabelform von n-Hexan besitzt und im Bereich $\sigma > |0{,}0088$ e / Å$^2|$ einen leicht niedrigeren Verlauf zeigt.

Das σ-Profil nasser Aktivkohle ist durch zwei Peaks geprägt: ein sehr großer Peak befindet sich im Bereich um $\sigma = -0{,}01$ e / Å^2, der die H-Donor-Eigenschaften der nassen Aktivkohle beeinflusst. Der zweite, kleinere Peak befindet sich um $\sigma = 0{,}02$ e / Å^2. Durch seine Lage im sehr polaren Bereich ist er für die starken H-Akzeptor-Eigenschaften der Aktivkohle verantwortlich. Im unpolaren Bereich ist das σ-Profil nasser Aktivkohle vergleichsweise niedrig. Die Eigenschaften nasser Aktivkohle werden somit wesentlich von adsorbierten Wasserclustern auf der Oberfläche beeinflusst. Die Vorstellung von nasser Aktivkohle ist die eines weitgehend mit Wassermolekülen bedeckten Feststoffes, d.h. die Adsorptivmoleküle wechselwirken hauptsächlich mit der Adsorbatschicht aus Wasser.

Mit Hilfe der σ-Profile können heterogene Feststoffe durch Äquivalenzeigenschaften charakterisiert werden, d.h. die hochkomplexe Struktur der Aktivkohle wird auf eine einfachere Modelloberfläche reduziert. Die Modelloberfläche ist zwar nicht bekannt, jedoch kann ihre Charakteristik durch die Oberflächenladungsverteilung beschrieben werden. Das Prinzip der Charakterisierung komplexer Systeme durch Äquivalenzeigenschaften findet sich häufig in der Verfahrenstechnik: andere Beispiele sind der Sauterdurchmesser, die Porenradienverteilung oder Partikelgrößenverteilungen.

Im Bereich der energetischen Feststoffcharakterisierung heterogener Feststoffe stellt die Berechnung der σ-Profile eine wesentliche Weiterentwicklung zur Beschreibung von Feststoffeigenschaften durch die Hamaker-Konstanten oder die Oberflächenenergie dar: Im Gegensatz zu den mittleren Stoffparametern geben die σ-Profile ein Bild der verteilten Äquivalenzeigenschaften wieder. Die in Abschnitt 2.4 vorgestellten Verfahren zur Charakterisierung der nicht-dispersen Wechselwirkungseigenschaften stellen ebenfalls einen Versuch dar, Feststoffe durch Äquivalenzeigenschaften zu charakterisieren. Wie in Abschnitt 2.4 beschrieben, ist diese Beschreibung aufgrund der Komplexität der Feststoffoberflächen schwierig. Die Ergebnisse zeigen, dass die Charakterisierung durch Mittelwerte für die Säure- und Baseneigenschaften

eine zu große Vereinfachung darstellt. Die σ-Profile geben im Vergleich zu diesen Methoden ein wesentlich differenzierteres Bild der physikalischen Eigenschaften wieder, da sie die Wechselwirkungsbeiträge der Oberflächensegmente durch ihre jeweilige Ladung auflösen. Zudem stellt der quantenchemische Hintergrund der σ-Profile eine physikalisch fundierte Grundlage dar.

6.2 Auswahl der Adsorptive

Die Anzahl und Art der gewählten Adsorptive zur Charakterisierung heterogener Feststoffe ist entscheidend für die Qualität der berechneten σ-Profile, da nur die Oberflächeneigenschaften des Feststoffes bestimmt werden können, die auch zur Wechselwirkung mit den Adsorptivmolekülen beitragen können. Somit muss der Satz an Adsorptivmolekülen so gewählt werden, dass alle möglichen Wechselwirkungsarten abgedeckt werden können. Die σ-Momente der Adsorptivmoleküle haben sich dabei als gute Charakteristika für die Wechselwirkungseigenschaften herausgestellt.

Da in der Regressionsanalyse fünf Parameter bestimmt werden, müssen mindestens fünf Adsorptive verwendet werden. Zunächst wurden drei unterschiedliche Sets mit jeweils fünf verschiedenen Adsorptiven ausgewählt. Die Adsorptivauswahl aller Sets ist in Tabelle 6-1 aufgelistet und die daraus berechneten Segmentaktivitätskoeffizienten sind in Abbildung 6-2 und Abbildung 6-3 dargestellt. Abbildung 6-4 und Abbildung 6-5 zeigen die mit der POCS-Methode berechneten σ-Profile. Set #1 besteht aus Adsorptiven mit sehr ähnlichen Eigenschaften. Wie erwartet, sind die Ergebnisse sehr unterschiedlich zu den Funktionen, die mit allen Adsorptiven berechnet wurden, da die Adsorptive von Set #1 nicht die gesamte Bandbreite an Wechselwirkungen abdecken können. Für Set #2 wurden Adsorptive mit unterschiedlichen Eigenschaften ausgewählt, die aber nicht alle Wechselwirkungsarten ausbilden können. Die Ergebnisse sind besser, aber ebenfalls nicht äquivalent zu denen der Regression mit allen Adsorptiven. Set #3 wurde aus Adsorptiven mit sehr unterschiedlichen Adsorptiveigenschaften zusammengesetzt und die Qualität der ermittelten Ergebnisse wurde erwartungsgemäß stark verbessert. Weiterhin wurden die Sets schrittweise vergrößert und die Segmentaktivitätskoeffizienten und σ-Profile unter Verwendung von sieben, zehn und fünfzehn Adsorptiven ermittelt und mit den Ergebnissen der Berechnung mit allen Adsorptiven verglichen. Wie in Abbildung 6-2 und Abbildung 6-3 gezeigt, wird die Qualität der bestimmten Segmentaktivitätskoeffizienten mit steigender Adsorptivzahl immer besser und konvergiert gegen den Verlauf des Segmentaktivitätskoeffizienten aus der Berechnung mit allen Adsorptiven. Vergleicht man die Verläufe der Segmentaktivitätskoeffizienten

und der daraus bestimmten σ-Profile (Abbildung 6-4 und Abbildung 6-5) so stellt man fest, dass sieben geschickt ausgewählte Adsorptive für die Charakterisierung von trockener und nasser Aktivkohle ausreichend sind.

Tabelle 6-1: Gewählte Adsorptive zur Charakterisierung trockener und nasser Aktivkohle

Set	Gasphase	Flüssigphase
5 Adsorptive, Set #1	N_2, H_2, Methan, Ethan, Propan	Methanol, Ethanol, 1-Propanol, 1-Butanol, 1-Oktanol
5 Adsorptive, Set #2	Ethin, Aceton, Wasser, Methanol, Hydrogensulfid	Tetrachlorethen, Trichlorethan, Cis-1,2-Dichlorethan, Toluol, Nitrobenzol
5 Adsorptive, Set #3	Diethylether, Ethine, Propan, Benzol, Hydrogensulfid	Aceton, Tetrachlorethen, Propionsäure, 1-Butanol, Pyridin
7 Adsorptive	Diethylether, Ethine, Propan, Benzol, Hydrogensulfid, Dichlormethan, Wasser	Aceton, Tetrachlorethen, Propionsäure, 1-Butanol, Pyridin, 1-Oktanol, Phenol
10 Adsorptive	Diethylether, Ethine, Propan, Benzol, Hydrogensulfid, Dichlormethan, Wasser, H_2, Ethylacetat, Trifluormethan	Aceton, Tetrachlorethen, Propionsäure, 1-Butanol, Pyridin, 1-Oktanol, Phenol, Cis-1,2-Dichlorethan, p-Kresol, Benzoesäure
15 Adsorptive	Diethylether, Ethine, Propan, Benzol, Hydrogensulfid, Dichlormethan, Wasser, H_2, Ethylacetat, Trifluormethan, CO_2, Trichlorethan, Aceton, Methanol, Ethen	Aceton, Tetrachlorethen, Propionsäure, 1-Butanol, Pyridin, 1-Oktanol, Phenol, Cis-1,2-Dichlorethan, p-Kresol, Benzoesäure, Essigsäure, Anilin, Nitrobenzol, Buttersäure, Methanol

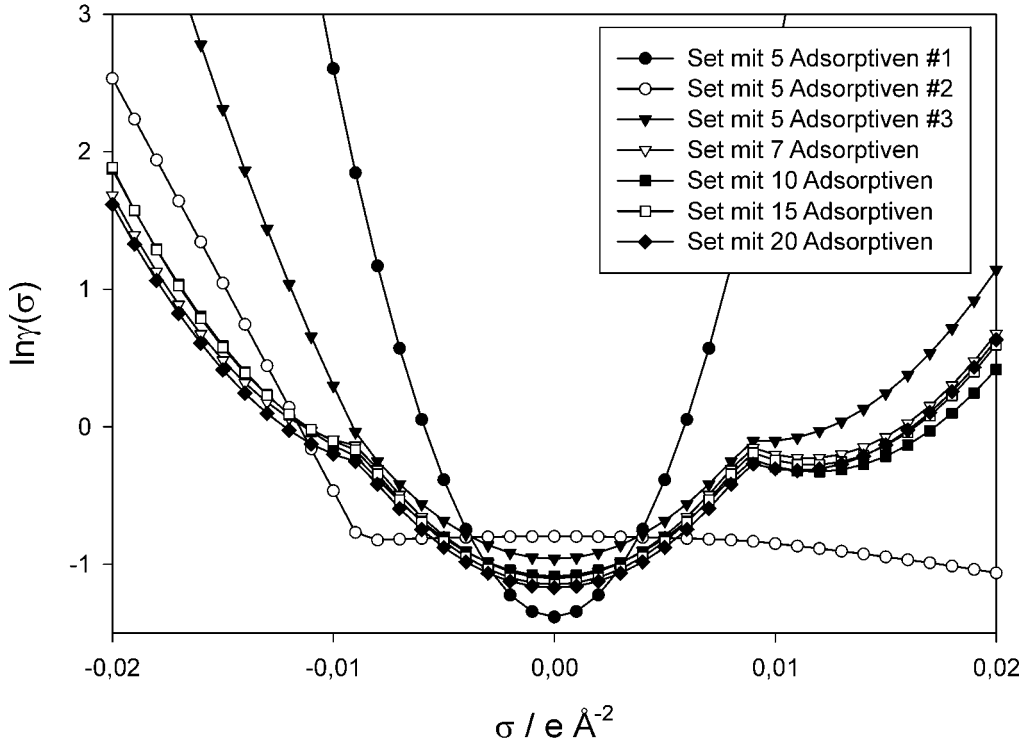

Abbildung 6-2: Segmentaktivitätskoeffizienten trockener Aktivkohle aus unterschiedlichen Adsorptivsets

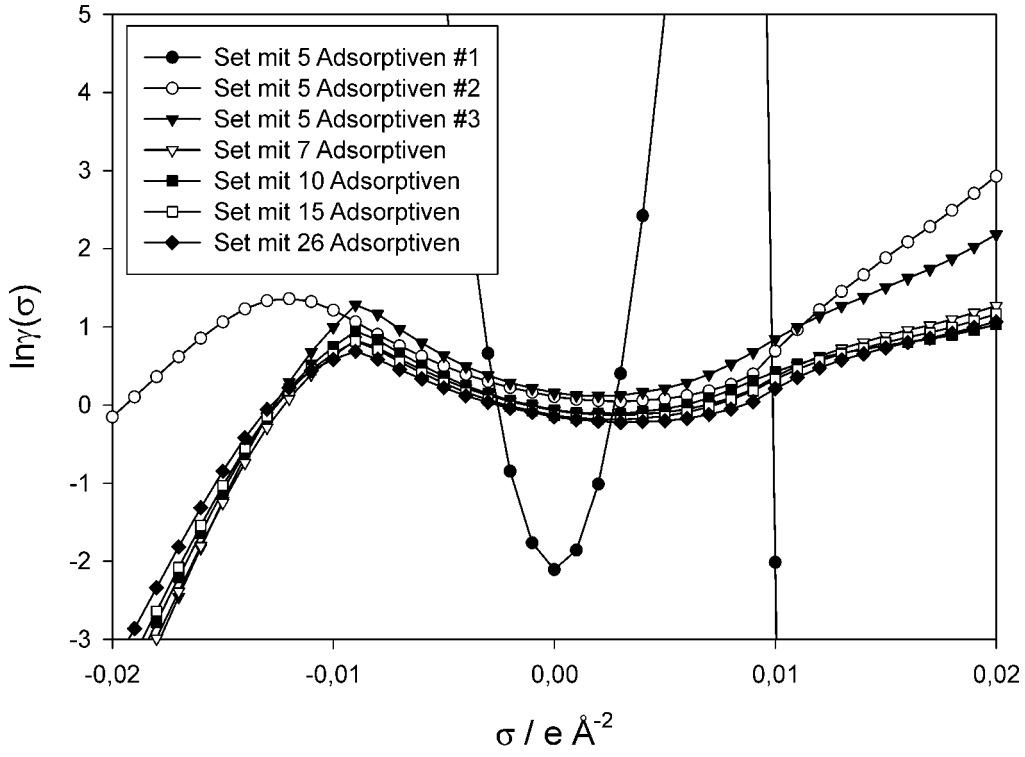

Abbildung 6-3: Segmentaktivitätskoeffizienten nasser Aktivkohle aus unterschiedlichen Adsorptivsets

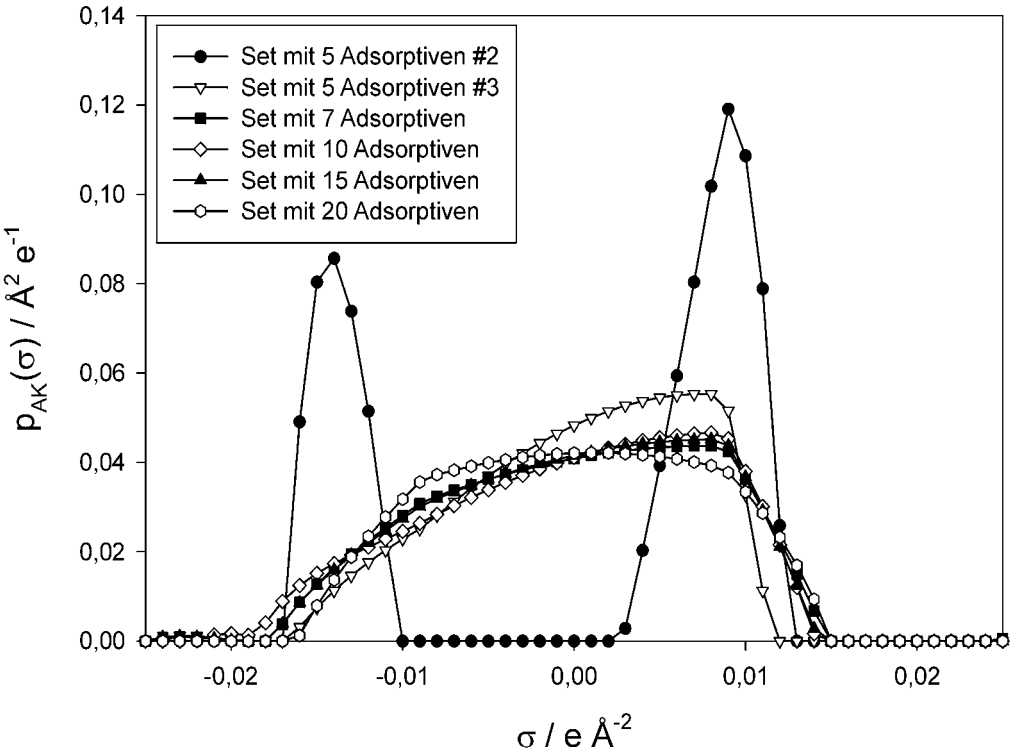

Abbildung 6-4: σ-Profile trockener Aktivkohle aus unterschiedlichen Adsorptivsets

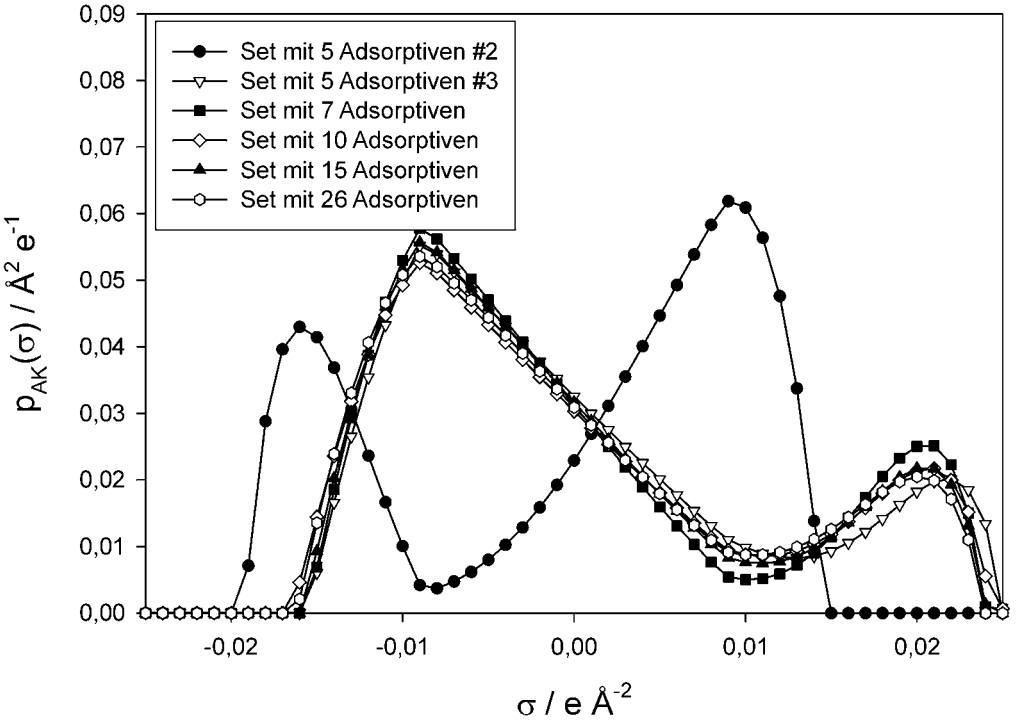

Abbildung 6-5: σ-Profile nasser Aktivkohle aus unterschiedlichen Adsorptivsets

6.3 Vergleich mit Modelloberflächen

Die Charakterisierung heterogener Feststoffe durch σ-Profile basiert auf quantenchemischen Berechnungen der Adsorptiveigenschaften und den gemessenen Wechselwirkungen zwischen Adsorptiv und Adsorbens. Aufgrund der Komplexität der Feststoffe ist eine *ab initio* Berechnung der Feststoffeigenschaften nicht möglich, jedoch können die ermittelten Ergebnisse qualitativ mit den Resultaten aus quantenchemischen Berechnungen von Modelloberflächen verglichen werden.

Dazu wurde als Modellsubstanz Coronen gewählt (Abbildung 4-1, Seite 66), da dieses einen mittleren C_6-Ring besitzt, bei dem jedes C-Atom nur an andere C-Atome gebunden ist und somit die Bindungsverhältnisse in Aktivkohle sehr gut widerspiegelt. Um die funktionellen Gruppen auf der Aktivkohleoberfläche nachzubilden, wurde ein H-Atom des Coronens (in Abbildung 6-6 mit „R" gekennzeichnet) mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen substituiert und die σ-Profile des in Abbildung 6-6 umrandeten Ausschnittes des Moleküls berechnet. Für die Substitution wurden Alkohol-, Carboxyl- und Aminogruppen verwendet und die Ladungsverteilungen auf der Moleküloberfläche berechnet. Da sich bei nasser Aktivkohle auch Ionen auf der Oberfläche befinden, wurde weiterhin auch COO^- als Beispiel für eine deprotonierte funktionelle Gruppe ausgewählt. Die Grundlagen quantenchemischer Berechnungen und ein Beispiel für ein verwendetes GAUSSIAN 98 Inputfile werden in Anhang A.1 erläutert. Die sich aus den quantenchemischen Rechnungen ergebenden σ-Profile sind in Abbildung 6-7 dargestellt.

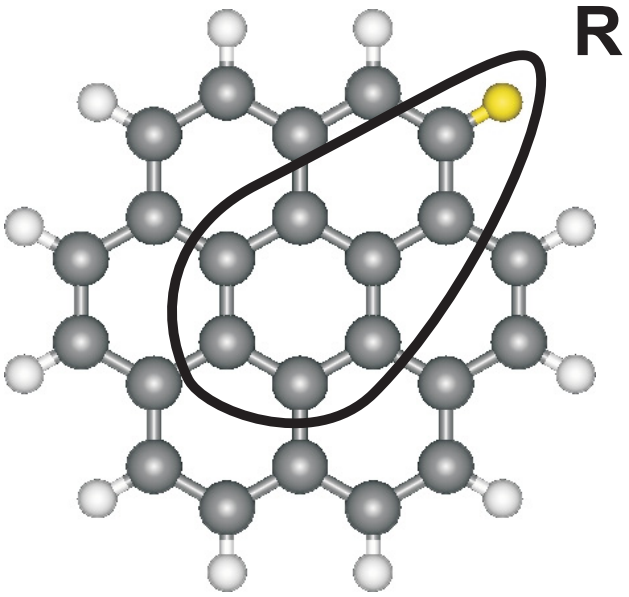

Abbildung 6-6: Berechnung von Modelloberflächen: substituiertes Coronen

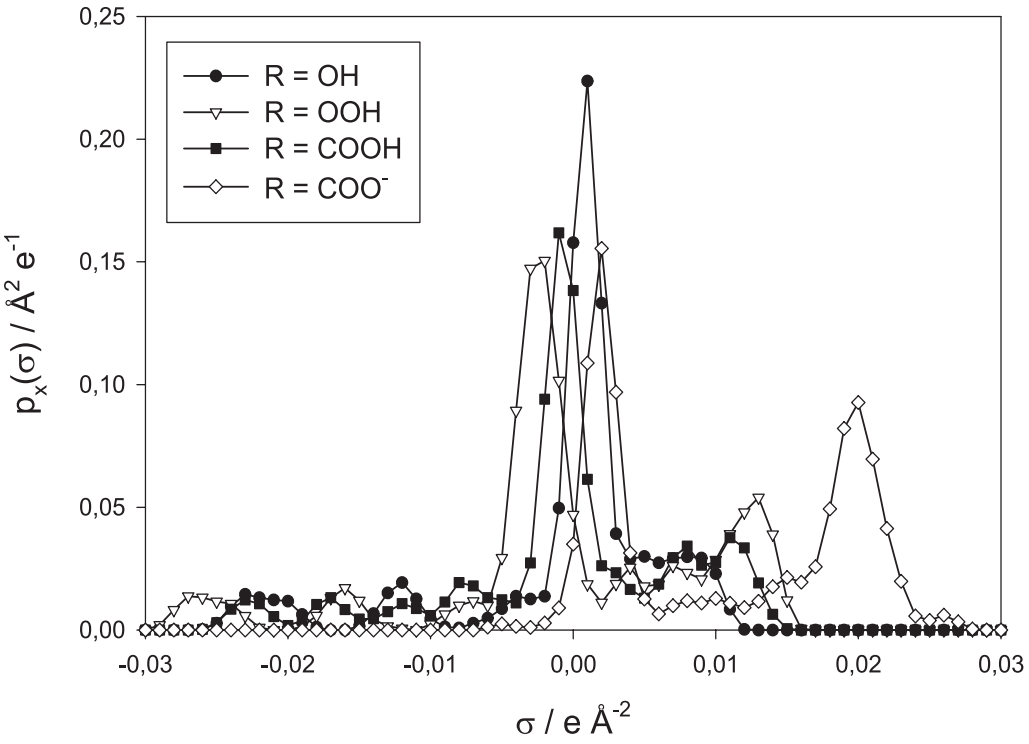

Abbildung 6-7: σ-Profile des substituierten Coronens

Aus dem Vergleich der durch die Erweiterung von COSMO-RS ermittelten Ergebnisse mit den Berechnungen der Modelloberflächen zeigt sich eine qualitative Übereinstimmung der σ-Profile. Zwar ist die Aktivkohlestruktur durch Versetzungen, Verunreinigungen, interne Spannungen und eine hochkomplexe geometrische Struktur gekennzeichnet und somit nicht durch einfache Modelloberflächen nachzubilden, jedoch zeigt sich durch diesen Vergleich, dass die σ-Profile, die man aus den Wechselwirkungseigenschaften mit bekannten Molekülen ermittelt, ein plausibles Bild der Aktivkohleeigenschaften widerspiegeln. Die Übereinstimmung des Peaks um $\sigma = 0{,}02$ e Å^2 zwischen der Modellrechnung von mit COO^- substituierten Coronens und Aktivkohle deutet auf polare Anteile auf der Aktivkohleoberfläche hin. Die Untersuchung definiert modifizierter Aktivkohle und die Verwendung von ionischen Adsorptiven als Sondenmoleküle könnten hierzu weitere wichtige Informationen liefern.

7 ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wurde eine völlig neue Methode zur Charakterisierung heterogener Feststoffoberflächen entwickelt. Als neue Eigenschaftsfunktion zur Beschreibung von Feststoffoberflächen wurde die Häufigkeitsverteilung der Oberflächenladungen (σ-Profil), die im COSMO-RS Modell das wichtigste Charakteristikum für Fluidmoleküle darstellt und durch quantenchemische Rechnungen bestimmt werden kann, eingeführt. Das σ-Profil beinhaltet sowohl das disperse Wechselwirkungspotential, als auch die Fähigkeit der Feststoffe, elektrostatische Wechselwirkungen und Wasserstoffbrükkenbindungen auszubilden. Da die quantenchemische Berechnung realer Feststoffoberflächen in absehbarer Zeit aufgrund ihrer komplexen und meist unbekannten Struktur nicht realisierbar sein wird, wurden Adsorptivmoleküle mit bekannten Eigenschaften als Sonden verwendet, aus deren Wechselwirkungen die energetischen Eigenschaften der Feststoffoberfläche bestimmt werden konnten.

Das Modell wurde am Beispiel der Charakterisierung von Aktivkohle als energetisch stark heterogenem Feststoff sowohl in der Gasphase als auch in wässerigen Lösungen vorgestellt. Die Ergebnisse wurden mit Literaturdaten und mit quantenchemischen Modellrechnungen verglichen. Die Wechselwirkungen zwischen Sondenmolekülen und Feststoffoberfläche wurden durch die Bestimmung der Henry-Koeffizienten der Adsorption aus wässerigen Lösungen und aus der Gasphase an Aktivkohle quantifiziert. Dabei wurden die Daten der Gasphasenadsorption aus der Literatur übernommen. Zur Ermittlung der Adsorptionsdaten aus wässerigen Lösungen wurde mit der Gleichgewichtsmessung in Schüttelkolben ein statisches Messprinzip gewählt.

Die Quantifizierung des Wechselwirkungspotentials des Feststoffes erfolgte über die lineare Regression der Henry-Koeffizienten als Verteilungskoeffizient zwischen dem Feststoff und der Wasser- bzw. Gasphase mit den Momenten der Oberflächenladungsverteilung der Adsorptivmoleküle. Aus den Regressionsparametern konnte der Segmentaktivitätskoeffizient von Aktivkohle berechnet werden, der wichtige Informationen über die Feststoffeigenschaften liefert. Die physikalische Interpretation der Ergebnisse zeigte große Übereinstimmungen mit Ergebnissen aus der Literatur und mit anderen Charakterisierungsmethoden. Auch die Berechnung von Henry-Koeffizienten weiterer Adsorptivmoleküle zeigte eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Daten.

Für die Berechnung der Oberflächenladungsverteilung aus den Segmentaktivitätskoeffizienten mussten Fredholm-Integrale erster Ordnung berechnet werden. Zur Lösung dieses Invertierungsproblems wurde der Ansatz der „Projection Onto Convex Sets" (POCS) mit der Regularisierung nach Tikhonov verglichen. Dabei zeigte sich, dass das POCS-Verfahren aufgrund der größeren Flexibilität und den sich daraus ergebenden mathematisch und physikalisch fundierten Ergebnissen besser für die Lösung der vorliegenden Problemstellung geeignet ist.

Die physikalische Interpretation der berechneten σ-Profile gibt ebenfalls ein gutes Bild der physikalischen Eigenschaften von Aktivkohleoberflächen wieder und stimmt qualitativ mit den quantenchemischen Berechnungen von Modelloberflächen überein. Neben dispersen und elektrostatischen Wechselwirkungseigenschaften kann mit der entwickelten Methode auch die Fähigkeit des Feststoffes zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen quantifiziert werden. Die physikalisch fundierte, quantenchemische Basis des Modells stellt einen weiteren Vorteil zu bisherigen, meist empirischen Charakterisierungsverfahren dar.

Anhand der Berechnung des σ-Profils von Wasser aus Grenzaktivitätskoeffizienten diverser Moleküle wurde das vorgestellte Verfahren verifiziert und es konnte gezeigt werden, dass die Abweichungen vom quantenchemisch berechneten σ-Profil nur gering sind. Weiterhin wurde gezeigt, dass sieben geschickt ausgewählte Sondenmoleküle mit unterschiedlichen physiko-chemischen Eigenschaften ausreichen, um Feststoffoberflächen gut charakterisieren zu können. Zur Auswahl der Moleküle haben sich die σ-Momente als geeignete Deskriptoren herausgestellt.

Das vorgestellte Modell der Charakterisierung heterogener Feststoffe durch die Bestimmung von σ-Profilen aus gemessenen Henry-Koeffizienten stellt somit einen neuen und sehr attraktiven Weg zur Quantifizierung der Oberflächeneigenschaften dar.

8 AUSBLICK

Ein wesentlicher Nachteil des im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Charakterisierungsverfahrens sind die äußerst zeitaufwändigen Messungen. Selbst bei optimal gewählten Randbedingungen benötigt man für die Messung einer Isotherme etwa eine Woche. Da für die Charakterisierung mindestens sieben verschiedene Adsorptive benötigt werden, müssen fast zwei Monate für die Messungen veranschlagt werden. Soll die Qualität der Charakterisierung durch Verwendung weiterer Sondenmoleküle verbessert werden erhöht sich der Zeitaufwand dementsprechend.

Analog zu den in Abschnitt 2.3 vorgestellten IGC-Messungen können auch in der flüssigen Phase Adsorptionsisothermen dynamisch bestimmt werden. Dazu kann ein High Performance Liquid Chromatograph verwendet und invers betrieben werden, d.h. die Säule wird mit dem zu untersuchenden Material gefüllt und reine, genau bekannte Stoffe werden mit Hilfe eines entgasten Eluenten durch die im Säulenofen temperierte Säule geleitet. Die Analyse der Sondenmoleküle kann für die meisten Adsorptive mit einem UV/VIS-Detektor erfolgen. Die Steuerung aller Geräte und die Datenaufnahme des Detektorsignals erfolgt über einen angeschlossenen Steuer- und Messrechner. Wie in Abbildung 2-13 gezeigt, geben die die unterschiedlichen Retentionszeiten und Peakformen Aussagen über die Wechselwirkungen der Sondenmoleküle mit dem Säulenmaterial wieder und es lassen sich aus den Elutionschromatogrammen die Adsorptionsisothermen berechnen. In Abbildung 8-1 ist der schematische Aufbau eines inversen High Performance Liquid Chromatograph (IHPLC) dargestellt.

Vor den Versuchen muss die Säule mit dem zu untersuchenden Feststoff befüllt werden. Dazu wird eine Suspension aus dem Feststoff und dem Lösungsmittel, welches für die Versuche als Eluent verwendet werden soll, hergestellt. Die Befüllstation, bestehend aus Vorlagebehälter, Säule und Pumpenanschluss wird mit der Suspension befüllt und die HPLC-Pumpe angeschlossen. Am unteren Ende der Säule befindet sich ein Sieb, so dass sich in der Säule ein sehr dicht gepackter Filterkuchen ausbildet. Die HPLC-Pumpe wird beim Befüllen der Säule üblicherweise mit einem hohen Druck (bis zu 400 bar) betrieben, welcher von der Partikelgrößenverteilung des Feststoffes, dem gewählten Eluentenstrom und der Säulenlänge abhängt. Nach dem Befüllvorgang wird die Säule abgeschraubt, der überstehende Filterkuchen entfernt und das obere Ende der Säule mit einem Sieb abgeschlossen. Um eine eventuelle Verschmutzung des Detektors durch Partikel mit einem kleineren Durchmesser als die Siebmaschenweite zu verhindern, muss die fertig befüllte Säule vor den Versuchen einige Stunden

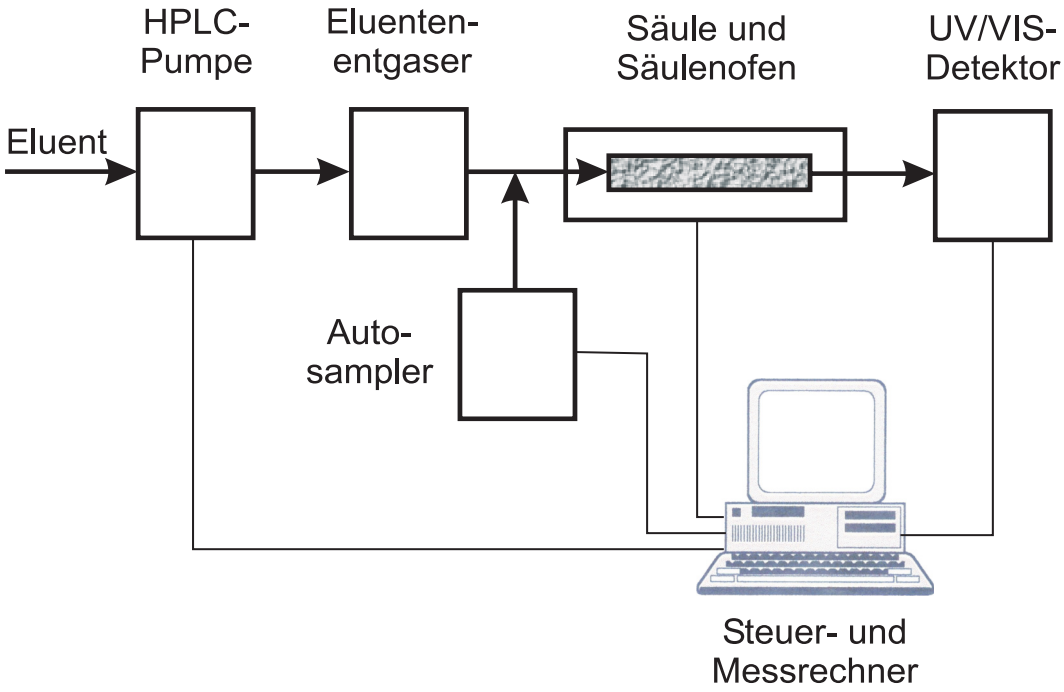

Abbildung 8-1: Schematischer Aufbau des IHPLC

bei hohem Eluentenstrom gespült werden. Der Spülvorgang wird bei der maximalen Ofentemperatur durchgeführt, um eventuell adsorbierte Verunreinigungen auf dem Säulenmaterial zu entfernen.

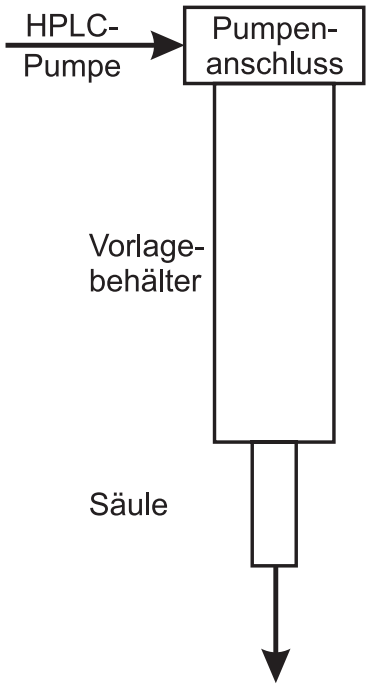

Abbildung 8-2: Schema Befüllstation

Nach den Versuchen wird der Säuleninhalt in ein Gefäß gespült, getrocknet und die Masse des eingebrachten Materials durch Wägung bestimmt. Vor den Versuchen müssen die Versuchsparameter festgelegt werden: die Art der Adsorptive wird durch die Zielsetzung der Versuchsreihe und von der Fähigkeit der Adsorptivmoleküle, im UV/VIS-Bereich zu absorbieren, festgelegt. Die Wahl der Säulentemperatur ist durch den Arbeitsbereich des Säulenofens beschränkt. Der Volumenstrom des Eluenten $\dot{V}$, die eingespritzten Adsorptivmengen, die gewählten Wellenlängen für die UV/VIS-Messungen und die Versuchsdauer müssen durch Vorversuche bestimmt werden. Dabei muss gewährleistet sein, dass die gemessenen Peaks für die an-

schließende Auswertung ausreichend groß sind. Peaks ab einer Höhe des dreifachen Grundrauschens der Basislinie können analysiert werden. Weiterhin muss die Säule nach jedem Versuch komplett regeneriert werden. Somit muss das Elutionschromatogramm eines Stoffes vollständig aufgenommen sein, d.h. die Höhe des Messsignals muss sich wieder auf dem Niveau der Basislinie befinden, bevor mit dem nächsten Versuch begonnen werden kann.

Zur Bestimmung der Adsorptionsisothermen aus den Elutionschromatogrammen werden im Prinzip die gleichen Verfahren wie bei der Auswertung der IGC-Versuche verwendet:

Liegen Peaks in Form der Gauß'schen Glockenkurve vor, können die Henry-Koeffizienten direkt aus der Retentionszeit $t_{R,x}$ bestimmt werden:

$$He_x = \frac{\dot{V}(t_{R,x} - t_0)}{m_s} \frac{T_S}{T_N} \tag{8-1}$$

Das massenbezogene Nettoretentionsvolumen V_N wird mit

$$V_N = \frac{(t_{R,x} - t_0)\dot{V}}{m_s} \frac{T_S}{T_N} \tag{8-2}$$

berechnet und die Konzentration c_x kann aus der Peakhöhe h_x in mAU (milli absorption units) bestimmt werden:

$$c_x = \frac{h_x}{J_{f,x}} \tag{8-3}$$

$$J_{f,x} = \frac{F_{f,x} \cdot \dot{V} \cdot T_{loop}}{n_{inj,x} \cdot T_N} \tag{8-4}$$

Dabei stellt T_S die Säulentemperatur, T_N = 273,15 K die Normtemperatur, t_0 die Totzeit und m_s die Adsorbensmasse dar. In Gl. 8-4 ist $F_{f,x}$ die Fläche unter dem Peak in mAU min (milli absorption units mal Minuten), $n_{inj,x}$ ist die injizierte Adsorptivmenge und T_{loop} ist die Temperatur der Probeschleife.

Kann kein Peak in Form der Gauß'schen Glockenkurve gemessen werden muss zur Berechnung der Adsorptionsisothermen folgende Gleichung numerisch gelöst werden:

$$\Gamma_x(c_x) = \int_0^{c_x} (V_{N,x}(c_x) - V_0)\, dc_x \tag{8-5}$$

$V_{N,x}(c_x)$ ist das massenbezogene Nettoretentionsvolumen eines Punktes des Peakprofils bei der Konzentration c_x.

Analog zur Auswertung der IGC-Elutionschromatogramme kann Gl. 8-5 durch Analyse eines Peaks mit dem ECP-Verfahren numerisch gelöst werden. Hierzu ist jedoch die Korrektur des Elutionschromatogrammes hinsichtlich der Peakverbreiterung durch axiale Dispersion notwendig. Gl. 8-5 kann auch durch die Messung der Retentionsvolumina bei unterschiedlichen Konzentrationen ausgewertet werden. Dazu wird am Peakmaximum das Retentionsvolumen und die Konzentration berechnet (PeakMax-Methode).

Wie auch bei IGC-Messungen sind bei IHPLC-Messungen Schwierigkeiten bei der Analyse mikroporöser Feststoffe zu erwarten, da durch das dynamische Messprinzip keine vollständige Diffusion der Sondenmoleküle in die Mikroporen stattfindet. Die Eignung des IHPLC zur Feststoffcharakterisierung ist somit insbesondere für mikroporöse Feststoffe experimentell zu überprüfen.

9 NOMENKLATUR

Lateinische Symbole

a	Vektor	-
a_0	Vektor	-
a_1	BET Parameter	g mol^{-1}
a_2	BET Parameter	g mol^{-1}
$a_{2D,\,x}$	van der Waals Parameter (2D) von X	J m^2 mol^{-2}
a_{eff}	Kontaktfläche	Å^2
a_{Seg}	Segmentfläche	Å^2
A	freie Helmholtzenergie	J mol^{-1}
A_{BET}	BET-Oberfläche	m^2 g^{-1}
A_{CH_2}	Oberfläche CH_2 Gruppe	Å^2
A_p	Porenquerschnittsfläche	m^2
A_s	Oberfläche von S	Å^2
A_x	Oberfläche von X	Å^2
A_z	massenbezogene Fläche	m^2 g^{-1}
b	Breite	m
$b_{2D,\,x}$	van der Waals Parameter (2D) von X	m^2 mol^{-1}
B	Regularisierungsmatrix	-
$B_{0,\,1,\,2}$	Regularisierungsmatrizen 0, 1, 2-ter Ordnung	-
$c_{0,\,x}$	Anfangskonzentration von X	mol m^{-3}
$c_{i,\,s}$	Regressionsparameter des i-ten Moments	Å^{2i-2} e^{-i}
$\tilde{c}_{i,\,s}$	Regressionsparameter des i-ten Moments	Å^{2i-2} e^{-i}
c_{hb}	Wasserstoffbrückenbindungsparameter	J e mol^{-1} Å^{-4}
$c_{g,\,s}$	linearer Regressionsparameter	-
c_S	Konzentration von S	mol m^{-3}
$c_{w,\,s}$	linearer Regressionsparameter	-
$\tilde{c}_{w,\,s}$	linearer Regressionsparameter	-
c_{vdW}	van der Waals Parameter	J mol^{-1} Å^{-2}
c_x	Konzentration von X	mol m^{-3}
C_0	Schnittmenge der Randbedingungen	-
C_j	Randbedingung	-
C_{kf}	Randbedingung „Konstante Fläche”	-
C_{li}	lineare Randbedingung	-

C_{mf}	Randbedingung „Maximaler Fehler”	-
C_{nn}	Randbedingung „Nicht-Negativität”	-
C_{un}	Randbedingung durch Ungleichung	-
d_p	Partikeldurchmesser	m
D	Lösungsmatrix	-
D_0	Abstand zwischen wechselwirkenden Molekülen	m
$D_{s,s}$	van der Waals Abstand zwischen S und S	m
$D_{x,s}$	van der Waals Abstand zwischen X und S	m
$D_{x,x}$	van der Waals Abstand zwischen X und X	m
E	Energie	J mol^{-1}
E_{Adh}	Adhäsionsenergie	J m^{-2}
E_{el}	Energie elektrostatischer Wechselwirkungen	J mol^{-1}
E_{hb}	Energie von Wasserstoffbrückenbindungen	J mol^{-1}
E_{Misfit}	Misfitenergie	J mol^{-1}
E_{Paar}	Wechselwirkungsenergie eines Segmentpaares	J mol^{-1}
$f_{-2,-1}(\sigma)$	Funktion des Akzeptor- bzw. Donormoments	e Å^{-2}
$f_{\mathrm{akz,don}}(\sigma)$	Funktion des Akzeptor- bzw. Donormoments	e Å^{-2}
$f_i(\sigma)$	Funktion des Moments *i*-ter Ordnung	e^i Å^{-2i}
F	Kraft	N
$F_{f,x}$	Peakfläche von X	mAU min
$F_{g,x}$	Peakfläche von X	pA s
g	Anzahl der Lagen	-
$\Delta G_{ad,x}$	freie Energie der Adsorption von X	J mol^{-1}
ΔG_{CH_2}	freie Energie einer Methylengruppe	J mol^{-1}
$\Delta G_{x,s}$	Lösungsenthalpie von X in S	J mol^{-1}
$\Delta G_{x,x}$	Lösungsenthalpie von X in X	J mol^{-1}
$\Delta G_{\sigma_m, s}$	Lösungsenthalpie von σ_m in S	J mol^{-1}
h	Vektor eines projizierten Punktes	-
h_t	Tropfenhöhe	m
h_x	Peakhöhe	pA bzw. mAU
$\bar{h}_x$	Peakhöhe im Maximum	pA bzw. mAU
H	Bodenhöhe	m
H_{min}	minimale Bodenhöhe	m
Ha_s	Hamaker Konstante	J
He_x	Henry Koeffizient der Flüssigphasen-	m^3 g^{-1}

	adsorption von X	
$He_{g,x}$	Henry Koeffizient der Gasphasen-adsorption von X	mol g^{-1} Pa^{-1}
$I_{x,s}$	Wechselwirkungskonstante zwischen X und S	J m^6 g^{-1} mol^{-1}
j	James-Martin Korrekturfaktor	-
$J_{g,x}$	Umrechnungsfaktor Peakhöhe - Partialdruck	pA Pa^{-1}
$J_{f,x}$	Umrechnungsfaktor Peakhöhe - Konzentration	mAU m^3 mol^{-1}
k_1	van Deemter Parameter	m
k_2	van Deemter Parameter	m^4 s^{-1}
k_3	van Deemter Parameter	s m^{-2}
K	Kernel	-
$K(j)$	Kernelfunktione des Datenpunktes j	-
$K_{ad,x}$	Gleichgewichtskonstante Adsorption von X	m g mol^{-1} s^{-1}
K_{aqu}	Konditionszahl der Flüssigphasenadsorption	-
$K_{BET,x}$	BET-Parameter von X	-
$K_{de,x}$	Gleichgewichtskonstante Desorption von X	g m^{-2} s^{-1}
K_{gas}	Konditionszahl der Gasphasenadsorption	-
$K_{HB,x}$	Hill-de Boer Parameter von X	Pa^{-1}
$K_{L,x}$	Langmuir Parameter der Flüssigphasen-adsorption von X	m^3 mol^{-1}
$K_{Lg,x}$	Langmuir Parameter der Gasphasen-adsorption von X	m^3 mol^{-1}
m	Masse	g
m_s	Masse von S	g
$M_{akz,x}$	Akzeptormoment von X	e
$M_{don,x}$	Donormoment von X	e
$M_{i,x}$	Moment i-ter Ordnung von X	e^i $Å^{2-2i}$
$\tilde{M}_s$	molare Masse von S	g mol^{-1}
$\tilde{M}_w$	molare Masse von Wasser	g mol^{-1}
n	Anzahl Segmente	-
n_C	Anzahl C Atome	-
$n_{inj,x}$	injizierte Stoffmenge von X	mol
n_k	Anzahl Segmente der Ladung σ_k	-
n_{mn}	Anzahl (m,n) Segmentpaare	-
$n_{Ring,x}$	Anzahl der Ringatome von X	-
n_x	Anzahl Segmente von X	-

$\dot{N}_{ad,\,x}$	Stoffstrom Adsorption von X	mol m^{-2} s^{-1}
$\dot{N}_{de,\,x}$	Stoffstrom Desorption von X	mol m^{-2} s^{-1}
O_x	Verteilungskoeffizient	-
$\bar{p}$	wahrer Vektor des σ-Profils	-
p	Druck	Pa
p	Vektor des σ-Profils	-
$p(\sigma)$	σ-Profil	Å^2 e^{-1}
$p_{AK}(\sigma)$	σ-Profil von Aktivkohle	Å^2 e^{-1}
$p_{H_2O}(\sigma)$	σ-Profil von H_2O	Å^2 e^{-1}
$p_x(\sigma)$	σ-Profil von X	Å^2 e^{-1}
$p_Z(\sigma)$	σ-Profil des Systems Z	Å^2 e^{-1}
$p(j)$	Vektorpunkt j des σ-Profils	-
p_a	Ausgangsdruck	Pa
$p_{C,x}$	kritischer Druck von X	Pa
p_e	Eingangsdruck	Pa
$p_{0,x}$	Sättigungsdampfdruckdruck von X	Pa
p_x	Partialdruck von X	Pa
P_j	Projektionsoperator	-
P_{kf}	Projektionsoperator für Randbedingung „Konstante Fläche”	-
P_{li}	Projektionsoperator einer linearen Randbedingung	-
P_{mf}	Projektionsoperator für Randbedingung „Maximaler Fehler”	-
P_{nn}	Projektionsoperator für Randbedingung „Nicht-Negativität”	-
P_{un}	Projektionsoperator einer Ungleichung	-
q	ideale Abschirmladung	e
$\bar{q}$	mittlere Abschirmladung auf einem Segment	e
Q	Verteilungsfunktion	-
r	Residualvektor	-
r_p	Porenradius	Å
r_t	Tropfenradius	m
s	statistischer Parameter	-
s_t	Standardabweichung des Elutionspeaks	s
t	Zeit	s

$\tilde{t}$	korrigierte Retentionszeit	s
t_0	Totzeit	s
$t_{R,x}$	Retentionszeit von X	s
$\dot{t}_{R,x}$	Retentionszeit von X im Maximum	s
T	Temperatur	K
$T_{C,x}$	kritische Temperatur von X	K
T_{loop}	Temperatur Probenschleife	K
T_N	Normtemperatur	K
T_S	Säulentemperatur	K
u	Vektor	-
v	Vektor	-
V	Volumen	m^3
$\dot{V}$	Volumenstrom	$m^3\ s^{-1}$
V_0	Totvolumen	$m^3\ g^{-1}$
$V_{inj,x}$	injiziertes Probenvolumen	m^3
V_m	molares Volumen	$m^3\ mol^{-1}$
V_N	Nettoretentionsvolumen	$m^3\ g^{-1}$
$V_{N,x}$	Nettoretentionsvolumen von X	$m^3\ g^{-1}$
$\dot{V}_{opt}$	optimaler Volumenstrom	$m^3\ s^{-1}$
V_p	Porenvolumen	m^3
V_s	Volumen von S	$Å^3$
V_x	Volumen von X	$Å^3$
V_z	spezifisches Volumen	$m^3\ g^{-1}$
$W(\sigma_m,\sigma_n)$	Austauschenergie	$J\ mol^{-1}$
W_{ll}	Adhäsionsenergie Flüssigkeit - Flüssigkeit	$J\ m^{-2}$
W_{sl}	Adhäsionsenergie Feststoff - Flüssigkeit	$J\ m^{-2}$
W_{ss}	Adhäsionsenergie Feststoff - Feststoff	$J\ m^{-2}$
x	Molanteil in der Flüssigphase	-
y	Molanteil in der Gasphase	-
z	Abstand	m
z_x	Molanteil von X	-
z_{max}	maximaler Abstand	m

Griechische Symbole

α	elektrostatischer Misfitkoeffizient	J e^2 mol^{-1} $Å^{-6}$
β	Berthelot Parameter	m^4 J^{-2}
$\chi(\varepsilon_x)$	Häufigkeitsverteilung	J m^3 mol^{-1}
δ	skalare Systemeigenschaft	-
δ_o	obere Grenze der Ungleichung	-
δ_u	untere Grenze der Ungleichung	-
$\delta(j)$	maximaler Fehler des Datenpunktes j	-
ε	Porosität	-
$\varepsilon_{m,x}$	Parameter für Adsorptionsenergie von X	J mol^{-1}
$\varepsilon_{m1,x}$	Parameter für Adsorptionsenergie von X	J mol^{-1}
$\varepsilon_{m2,x}$	Parameter für Adsorptionsenergie von X	J mol^{-1}
ε_o	obere Integrationsgrenze	J mol^{-1}
ε_u	untere Integrationsgrenze	J mol^{-1}
ε_x	Adsorptionsenergie von X	J mol^{-1}
ϕ_{tot}	gesamtes elektrostatisches Potential	J mol^{-1}
ϕ_x	elektrostatisches Potential von X	J mol^{-1}
$\phi_{x,s}$	Wechselwirkungspotential zwischen X und S	J mol^{-1}
$\phi(q)$	elektrostatisches Potential der Abschirmladung q	J mol^{-1}
Φ	Parameter	mol J^{-1}
Φ_1	Parameter	mol J^{-1}
Φ_2	Parameter	mol J^{-1}
γ	Vektor des Segmentaktivitätskoeffizienten	-
$\bar{\gamma}$	wahrer Vektor des Segmentaktivitäts-koeffizienten	-
$\gamma(j)$	Vektorpunkt j des Segmentaktivitäts-koeffizienten	-
$\gamma(\sigma)$	Segmentaktivitätskoeffizient	-
γ_x	Aktivitätskoeffizient von X	-
$\gamma_{AK}(\sigma)$	Segmentaktivitätskoeffizient von Aktivkohle	-
$\gamma_s(\sigma)$	Segmentaktivitätskoeffizient von S	-
$\gamma_w(\sigma)$	Segmentaktivitätskoeffizient von Wasser	-
η_x	Viskosität von X	N s m^{-2}
Γ^0	Stoffmenge	mol
$\Gamma_{0,x}$	freie Adsorbatmenge von X	mol g^{-1}

Γ_{max,N_2}	maximale Adsorbatmenge von N_2	mol g^{-1}
$\Gamma_{max,x}$	maximale Adsorbatmenge von X	mol g^{-1}
$\Gamma_{mon,x}$	Adsorbatmenge bei Monolayer von X	mol g^{-1}
Γ_x	Adsorbatmenge von X	mol g^{-1}
ι	statistischer Parameter	-
φ	relativer Druck	-
κ	Phasenverhältnis	-
λ	Regularisierungsparameter	-
μ_A	Chemisches Potential der Adsorbatphase	J mol^{-1}
μ_G	Chemisches Potential der Gasphase	J mol^{-1}
$\mu(\sigma)$	Chemische Potentialfunktion	J mol^{-1}
π_x	Spreitungsdruck von X	J m^{-2}
Θ_x	fraktionale Bedeckung von X	-
θ	Kontaktwinkel	°
θ_{adv}	Fortschreitrandwinkel	°
θ_{rec}	Rückzugsrandwinkel	°
ρ_s	Dichte von S	g m^{-3}
ρ_w	Dichte von W	g m^{-3}
ρ_x	Dichte von X	g m^{-3}
σ	Abschirmladungsdichte	e $Å^{-2}$
σ_{akz}	Abschirmladungsdichte des H-Akzeptoranteils	e $Å^{-2}$
σ_{hb}	Schwellenwert der HB-Wechselwirkungen	e $Å^{-2}$
σ_{don}	Abschirmladungsdichte des H-Donoranteils	e $Å^{-2}$
σ_m	Abschirmladungsdichte des Segments *m*	e $Å^{-2}$
σ_n	Abschirmladungsdichte des Segments *n*	e $Å^{-2}$
τ	Parameter	J m^3 mol^{-1}
τ_1	Parameter	J m^3 mol^{-1}
τ_2	Parameter	J m^3 mol^{-1}
Υ	Tóth Parameter	-
υ	Volumen der Adsorptionskapazität	m^3 g^{-1}
ξ_{CH_2}	Oberflächenenergie einer CH_2 Gruppe	J m^{-2}
ξ_{AK}	Oberflächenenergie von Aktivkohle	J m^{-2}
ξ_l	Oberflächenenergie der Flüssigkeit	J m^{-2}
ξ_s	Oberflächenenergie des Feststoffes	J m^{-2}
ξ_{lv}	Oberflächspannung Flüssigkeit - Gas	J m^{-2}
ξ_{sl}	Oberflächspannung Feststoff - Flüssigkeit	J m^{-2}

ξ_{sv}	Oberflächspannung Feststoff - Gas	J m^{-2}
ξ_x	Oberflächenenergie von X	J m^{-2}
Ψ_{N_2}	besetzte Fläche von N2	m^2
Ψ_x	besetzte Fläche von X	m^2 mol^{-1}
ζ	Dispersionskoeffizient	J mol^{-1} $Å^{-2}$

Hochindices

+	Säure
-	Base
Θ	Referenzzustand
comb	kombinatorisch
COSMO	COSMO-Berechnung
d	dispers
dipol	Dipol-Dipol
F	Fluidsegment
hb	Wasserstoffbrückenbindungen
IG	ideales Gas
LW	Lifshitz -van der Waals
res	residual
s, s'	Lösungsmittel S bzw. S'
sp	spezifisch
S	Feststoffsegment
vdW	van der Waals
w	Wasser
∞	unendliche Verdünnung

Konstanten

e	$= 1,602177 \cdot 10^{-19}$ C	Elementarladung
k	$= 1,380066 \cdot 10^{-23}$ J K^{-1}	Boltzmann-Konstante
N_A	$= 6,02214 \cdot 10^{23}$ mol^{-1}	Avogadro'sche Konstante
R	$= 8,3144$ J mol^{-1} K^{-1}	universelle Gaskonstante
ε_0	$= 8,85419 \cdot 10^{-12}$ C^2 J^{-1} m^{-1}	Dielektrizitätskonstante des Vakuums

10 LITERATUR

[1] Cramer, C. J. & Truhlar, D. G., In: Lipkowitz K. B. & Boyd D. B. (Eds.), *Reviews in Computational Chemistry*, Vol. 6, VCH Publishers, New York, 1995

[2] Tomasi. J. & Persico. M., Molecular Interactions in Solution: An Overview of Methods Based on Continuous Distributions of the Solvent, *Chem. Rev.*, **94** (1994), 2027

[3] Klamt A. & Eckert F., COSMO-RS: A Novel and Efficient Method for the a priori Prediction of Thermophysical Data of Liquids, *Fluid Phase Equilibria*, **172** (2000), 43

[4] Klamt A. & Schüürmann G., COSMO: A New Approach to Dielectric Screening in Solvents with Explict Expressions for the Screening Energy and its Gradient, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1993), 799

[5] Klamt A., Conductor-like Screening Model for Real Solvents: A New Approach to the Quantitative Calculation of Solvation Phenomena, *J. Phys. Chem.*, **99** (1995), 2224

[6] Klamt A., Jonas V., Buerger T. & Lohrenz J.C.W., Refinement and Parametrization of COSMO-RS, *J. Phys. Chem.*, **102** (1998), 5074

[7] Schäfer A., Klamt A., Sattel D., Lohrenz J. C. W. & Eckert F., COSMO Implementation in TURBOMOLE: Extension of an efficient quantum chemical code towards liquid systems, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2** (2000), 2187

[8] Klamt A., Eckert F. & Hornig M., COSMO-RS: A novel view to physiological solvation and partition questions, *J. Comp. Aid. Mol. Des.*, **15** (2001), 355

[9] Eckert F. & Klamt A., *COSMOtherm*, Version C1.2, Release 01.02, COSMOlogic GmbH&CoKG, Leverkusen, Germany, 2002

[10] *GAUSSIAN98*, Release A.11, Gaussian Inc., Pittsburgh, USA, 2001

[11] Mehler C. & Peukert W., Adsorption aus wässerigen Lösungen: Vergleich theoretischer Ansätze zur Vorhersage der Henry-Koeffizienten, *Chemie Ingenieur Technik*, **72**, 8 (2000), 822

[12] Mehler C., Klamt A. & Peukert W., Use of COSMO-RS for the prediction of adsorption equilibria, *AIChE Journal*, **48**, 5 (2002), 1093

[13] Peukert W., Mehler C. & Götzinger M., Application of Adsorption and Adhesion Measurements of Particule Surface Characlerization, *Part. Part. Sys. Char.*, **18**, 5/6 (2001), 229

[14] Peukert W., Mehler C. & Götzinger M., Novel Concepts for Characterization of Heterogeneous Particulate Systems, *Appl. Sur. Sci.*, **196** (2002), 30

[15] Götzinger M., persönliche Mitteilung (TU München, Garching), 2003

[16] Kast W., *Adsorption aus der Gasphase*, VCH Velagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1988

[17] Dörfler, H.-D., *Grenzflächen und kolloiddisperse Systeme*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2002

[18] Turner N. H. & Schreifels J. A., Surface Analysis: X-ray Photoelectron Spectroscopy and Auger Electron Spectroscopy, *Anal. Chem.*, **70** (1998), 229

[19] Maurer S., *Prediction of Single-Component Adsorption Equilibria*, Diss., TU München, München, 2000

[20] Maurer S., Mersmann A. & Peukert. W., A New Model to Predict Adsorption Equilibria on the Basis of Hamaker Constants of Solids, *Adsorption Science and Technology*, World Scientific, Singapore, 2000, 421

[21] Maurer S., Mersmann A. & Peukert W., Henry Coefficients of Adsorption Predicted from Solid Hamaker Constants, *Chem. Eng. Sci.*, **56** (2001), 11, 3443

[22] Hamaker H. C., The London-van der Waals Attraction between Spherical Particles, *Physica*, **4** (1937), 1058

[23] Peukert W., *Grundlagen der Mechanischen Verfahrenstechnik II*, Skriptum zur Vorlesung, TU München, 2002

[24] Fowler R. H. & Guggenheim E. A., *Statistical Thermodynamics*, Cambridge University Press, New York (1939)

[25] Brunauer S., Emmet P. H. & Teller E., Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *J. Am. Chem. Soc.*, **60** (1938), 309

[26] IUPAC International Union of Pure and Applied Chemistry: Sing K. S. W., Everett D. H., Haul R. A. W., Moscou L., Pierotti R. A., Rouquérol J. & Siemieniewska T., Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Specific Reference to the Determination of Surface Area an Porosity (Recommendations 1984), *Pure & Appl. Chem.*, **57** (1985), 603

[27] Langmuir I., The Adsorption of Gases on Plane Surfaces on Glass, Mica and Platinum, *J. Am. Chem. Soc.*, **40** (1918), 1361

[28] Israelachvili J. N., *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, London, 1992

[29] Hill T. L., Statistical Mechanics of Multimolecular Adsorption: II Localized and Mobile Adsorption and Absorption, *J. Chem. Phys.*, **14** (1946), 441

[30] de Boer J.H., *The Dynamical Character of Adsorption*, Oxford University Press, Glasgow, Great Britain, 1968

[31] Tóth J., Isotherm Equations for Monolayer Adsorption of Gases on Heterogeneous Solid Surfaces, In: Myers A. L. & Befort G. (Eds.), *Fundamentals of Adsorption*, United Engineering Trustees, New York, 1984

[32] Dubinin M. M. & Astakhov V. A., Description of Adsorption Equilibria of Vapors on Zeolites over Wide Ranges of Temperature and Pressure, In: Flanigen E. M. (Ed.), *Molecular Sieve Zeolites II*, American Chemical Society, Washington, USA, 1971

[33] Freundlich H., Über die Adsorption in Lösungen, *Z. Phys. Chem.*, **57** (1906), 385

[34] Gregg S. J. & Sing K. S. W., Adsorption Surface and Porosity, Academic Press, London 1967

[35] Parfitt G. D. & Rochester C. H., *Adsorption from Solution at the Solid/Liquid Interface*, Academic Press Inc., London, 1983

[36] Florian I., *Vergleichende Untersuchungen zu unterschiedlichen Analysemethoden aus Auswerteverfahren bei porösen Feststoffen*, Diss., Humboldt-Universität, Berlin, 1999

[37] Barrett E. P., Joyner L. G & Halenda P. P., The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms, *J. Am. Chem. Soc.*, **73** (1951), 373

[38] Hovarth G. & Kawazoe K., Method for the Calculation of Effective Pore Size Distribution in Molecular Sieve Carbon, *J. Chem. Eng. Japan*, **16** (1983), 470

[39] Dollimore D. & Heal G. R., An Improved Method for the Calculation of Pore-size Distribution from Adsorption Data, *J. Appl. Chem.*, **14** (1964), 109

[40] Evans R., Marconi U. M. B. & Tarazona P., Capillary Condensation and Adsorption in Cylindrical and Slit-like Pores, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, **82** (1986), 1763

[41] Rudzinski W. & Everett D. H., *Adsorption of Gases in Heterogeneous Surfaces*, Academic Press, London, 1992

[42] Ross S. & Olivier J. P., *On Physical Adsorption*, Interscience, New York, 1964

[43] House W. A. & Jaycock M. J., A Study of the Surface Heterogeneity of an Anatase Sample, *J. Coll. Interface Sci.*, **47** (1974), 50

[44] Hocker T., Aranovich G. L. & Donohue M. D., Adsorption-Energy Distribution of Heterogeneous Surfaces Predicted by Projections onto Convex Set, *J. Colloid Interface Sci.*, **238** (2001), 167

[45] Hocker T., *Lattice theory predictions of phase behavior in two and three dimensions*, Diss., Johns Hopkins University, Baltimore, USA, 2001

[46] Worlitschek J., Hocker T. & Mazzotti M., Measurement of PSD Using Chord Length Distribution Data I. Method of Constrained Least Squares Minimization, *Chem. Eng. Sci.*, submitted

[47] Worlitschek J., Hocker T. & Mazzotti M., Measurement of PSD Using Chord Length Distribution Data II. Method of Projections onto Convex Sets, *Chem. Eng. Sci.*, submitted

[48] Thielmann F. & Baumgarten E., Characterization of Microporous Aluminas by Inverse Gas Chromatography, *J. Coll. Interf. Sci.*, **229** (2000), 418

[49] Levouger C., Butler D., Thielmann F. & Williams D., iGC - A New Instrumental Technique for Characterising the Physico-Chemical Properties of Pharmaceutical Materials, sms Application Note 301, London, 2001

[50] Lloyd D. R., Ward T. C. & Schreiber H. P., *Inverse Gas Chromatography*, ACS Symposium Series 391 (1989)

[51] James A. T. & Martin A. J. P., Gas-Liquid Partition Chromatography: The Separation and Micro-Estimation of Volatile Fatty Acids from Formic Acid to Dodecanoic Acid, *Biochem. J.*, **50** (1952), 679

[52] Arnould D. & Laurence R. L., Size Effects on Solvent Diffusion in Polymers, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31** (1992), 218

[53] Schwedt G., *Chromatographische Trennmethoden*, G. Thieme Verlag (1994)

[54] Katsanos N. A., Thede R. & Roubani-Kalantzopoulou, Diffusion, adsorption and catalytic studies by gas chromatography, *J. Chromatogr. A*, **795** (1998), 133

[55] van Deemter J. J., Zuiderweg F. J. & Klinkenberg A., Longitudinal Diffusion and Resistance to Mass Transfer as Causes of Nonlinearity in Chromatography, *Chem. Eng. Sci.*, **5** (1956), 271

[56] Guiochon G., *Fundamentals of Preparative and Nonlinear Chromatography*, Academic Press, London, 1994

[57] Schultz J., Lavielle L. & Martin C., The Role of the Interface in Carbon-Fiber Epoxy Components, *J. Adhesion*, **23** (1987), 45

[58] Cremer E. & Huber H., Gas Chromatography, *Intern. Symp. 3* (1962), 169

[59] Dorris G. M. & Gray D.G., Adsorption of n-Alkanes at Zero Surface Coverage on Cellulose Paper and Wood Fibers, *J. Coll. Interf. Sci.*, **77** (1980), 353

[60] Kwok D. Y. & Neumann A. W., Contact angle measurements and contact angle interpretation, *Adv. Coll. Interf. Sci.*, **81** (1999), 167

[61] Fowkes F. M., Attractive Forces at Interfaces, *Ind. Eng. Chem.*, **56** (1964), 40

[62] Owens D. K. & Wendt R. C., Estimation of the Surface Free Energy of Polymers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **13** (1969), 1741

[63] van Oss C. J., Chaudhury M. K & Good R. J., Interfacial Lifshitz-van der Waals and Polar Interactions in Macroscopic Systems, *Chem. Revs.*, **88** (1988), 927

[64] van Oss C. J., *Interfacial Forces in Aqueous Media*, Marcel Dekker, New York, 1994

[65] Berthelot D., Sur le Mélange des Gaz, *Compt. Rend.*,**126** (1898), 1703

[66] Dupré A., *Théorie méchanique de la chaleur*, Gauthier-Vilars, Paris, 1969

[67] Bansal R. C., Donnet J.-B. & Stoeckli F., *Active Carbon*, Marcel Dekker, New York, 1988

[68] Smíšek M. & Cerný S., *Active Carbon*, Elsevier Publishing Company, New York, 1970

[69] Franz M., Arafat H. & Pinto, N., Effect of the chemical surface heterogeneity on the adsorption mechanism of sissolved aromatics on activated carbon, *Carbon*, **38** (2000), 1807

[70] Toles C. A., Marshall W. E. & Johns M. M., Surface functional groups on acid-activated nutshell carbons, *Carbon*, **37** (1999), 1207

[71] Capelle A. & de Vooys F., *Activated carbon ... a fascinating material*, Norit N.V., Amersfoort, 1983

[72] Henderson M. A., The interaction of water with solid surfaces: fundamental aspects revisited, *Surf. Sci. Rep.*, **46** (2002), 1

[73] Rodríguez-Reinoso F. & Molina-Sabio M., Textural and chemical characterization of microporous carbons, *Adv. Coll. Interf. Sci.*, **76-77** (1998), 271

[74] Lopez-Ramon M. V., Stoeckli F., Moreno-Castilla C. & Carrasco-Marin F., On the Characterization of Acid and Basic Surface Sites on Carbons by Various Techniques, *Carbon*, **37** (1999), 1215

[75] Chatzopoulos, D. & Varma A., Activated Carbon Adsorption and Desorption of Toluene in the Aqueous Phase, *AIChE Journal*, **39** (1993), 2027

[76] Urano K., Koichi Y. & Yamamoto E., Equilibria for Adsorption of Organic Compounds on Activated Carbons in Aqueous Solutions, *J. Colloid Interface Sci.*, **86** (1982), 43

[77] Juang R. S., Wu F. C. & Tseng R.L., Adsorption Isotherms of Phenolic Compounds from Aqueous Solutions onto Activated Carbon Fibers, *J. Chem. Eng. Data*, **41** (1996), 487

[78] Lin S.-T. & Sandler S. I., A Priori Phase Equilibrium Prediction from a Segment Contribution Solvation Model, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41** (2002), 899

[79] Stavermann A. J., The Entropy of High Polymer Solutions, *Recueil*, **69** (1950), 163

[80] Guggenheim E. A., *Mixtures*, Clarendon Press, Oxford, Great Britain, 1952

[81] Arlt W., Macedo M. E. A., Rasmussen P., Sorensen J. M., *Liquid-liquid Equilibrium Data Collection, Part 2*, Dechema Data Series, 1980

[82] Knapp H., Döring R., Oellrich L., Plöcker U., Prausnitz J. M., Langhorst R., Zeck S., *Vapor-Liquid Equilibria for Mixtures of Low Boiling Substances, Part 1*,Dechema Data Series, 1982

[83] Clausen I., *Experimentelle und theoretische Analyse der Anwendbarkeit von COSMO-RS für Verteilungskoeffizienten*, Diss., TU Berlin, Germany, 2000

[84] Gmehling J., Present Status of Group-Contribution Methods for the Systhesis and Design of Chemical Processes, *Fluid Phase Equilibria*, **144** (1998), 37

[85] Eiden U. & Schlünder E. U., Adsorption Equilibria of Pure Vapors and their Binary Mixtures on Activated Carbon, Part I: Single Component Equilibria, *Chem. Eng. Process*, **28** (1990), 1

[86] Kaul B. K., Modern Version of Volumetric Apparatus for Measuring Gas-Solid Equilibrium Data, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26** (1987), 928

[87] Sievers W., *Über das Gleichgewicht der Adsorption in Anlagen zur Wasserstoffgewinnung*, Diss., TU München, Germany, 1993

[88] Togunaga N., Abe M., Nitta T. & Katayama T., Adsorption Isotherms of Ethane, Ethylene and Carbon Dioxide on Activated Carbon Fiber at Elevated Pressures, *J. Chem. Eng. Japan*, **21** (1988), 315

[89] Fill B., *Zur Vorhersagbarkeit von Adsorptionsgleichgewichten mehrkomponentiger Gasgemische*, Diss., TU München, Germany, 1999

[90] Costa E., Calleja G., Marrón C., Jiménz A. & Paul J., Equilibrium Adsorption of Methane, Ethane, Ethylene and Propylene and their Mixtures on Activated Carbon, *J. Chem. Eng. Data*, **34** (1989), 156

[91] Nitta T., Suzuki T. & Katayama. T., Gas-Phase Adsorption Ewuilibria for Acetone, Diethy Ether, Methanol and Water on Activated Carbon Fiber, *J. Chem. Eng. Japan*, **24** (1991), 363

[92] Miyahara M. & Okazaki M., Concentration Dependence of Surface Diffusivity of Nitrobenzene and Benzonitrile in Liquid Phase Adsorption onto an Activated Carbon, *J. Chem. Eng. Japan*, **25** (1992), 4, 408

[93] Fukuchi K. & Arai Y., Measurement and Prediction of Adsorption Equilibria of Organic Solutes from Dilute Aqueous Solutions on Activated Carbon, *Coll. Surf.*, **37** (1989), 387

[94] Yenkie M. K. N. & Natarajan G., Adsorption Equilibrium Studies of Some Aqueous Aromatic Pollutants on Granular Activated Carbon Samples, *Sep. Sci. Tech.*, **26** (1991), 661

[95] Wang S. W., Hines A. L. & Farrier D. S., Adsorption of Aliphatic Acids from Aqueous Solutions onto Activated Carbon, *J. Chem. Eng. Data*, **24** (1979), 345

[96] Baldauf G. & Zimmer G., Adsorptive Entfernung leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe bei der Wasseraufbereitung, *Vom Wasser*, **66** (1986), 21

[97] Ray G. C. & Box E. O., Adsorption of Gases on Activated Charcoal, *Ind. Eng. Chem.*, **42** (1950), 1315

[98] Kajszika H.W., *Adsorptive Luftreinigung und Lösungsmittelrückgewinnung durch Inertgasregenerierung*, Diss., TU München, Germany, 1998

[99] Hämmerlin G. & Hoffmann K. H., *Numerische Mathematik*, Springer Verlag, Berlin, Germany (1992)

[100] Phillips D. L., A Technique for the Numerical Solution of Certain Integral Equations of the First Kind, *Journ. Ass. Comput. Mach.*, **9** (1962), 84

[101] Twomey S., On the Numerical Solution of Fredholm Integral Equations of the First Kind by the Inversion of the Linear System Produced by Quadrature, *Journ. Ass. Comput. Mach.*, **10** (1963), 97

[102] Provencher S., A Constrained Regularization Method for Inverting Data Represented by linear Algebraic or Integral Equations, *Comp. Phys. Comm.*, **27** (1982), 213

[103] Bräuer P., Fassler M. & Jaroniec M., Numerical Solutions of the Adsorption integral Equation utilizing the spline Functions, *Thin Solid Films*, **123** (1985), 245

[104] Neumaier A., Solving Ill-conditioned and singular linear systems: a tutorial and regularization, *SIAM Rev.*, **40** (1998), 636

[105] Kilmer M. & O'Leary D., Choosing regularization parameters in iterative methods for ill-posed problems, *SIAM J. Matrix Anal. Appl.*, **22** (2001), 4, 1204

[106] Tikhonov A. N. & Arsenin V. Y., *Solutions of ill-Posed Problems*, Winston & Sons, Washington, 1987

[107] Kilmer M. & O'Leary, D., Choosing regularization parameters in iterative methods for ill-posed problems, *Siam J. Matrix Anal. Appl.*, **22**, 4 (2001), 1204

[108] Stark H. & Yang, Y., *Vector Space Projections*, Wiley & Sons, New York, USA (1998)

[109] Youla D.C. & Webb H., Image Resatoration by the Method of Convex Projections: Part 1 - Theory, *IEEE Trans. Med. Imaging, MI-1*, **2** (1982), 81

[110] Youla D.C. & Webb H., Image Restoration by the Method of Convex Projections: Part 2 - Applications and Numerical Results, *IEEE Trans. Med. Imaging, MI-1*, **2** (1982), 95

[111] Trussell H. J. & Civanlar, M. R., The Feasible Solution in Signal Restoration, *IEEE Trans. Acoust. Speech, ASSP-32*, **2** (1984), 201

[112] Lantéri H., Roche M., Cuevas O. & Aime C., A general method to devise maximum-likelihood signal restauration multiplicative algorithms with non-negativity constraints, *Signal Processing*, **81**, 5 (2001), 945

[113] Sánchez-Ávila C. & Figueiras-Cidal A. R., A POCS Approach to Signal Deconvolution using Multiscale Edges, *J. Comp. Appl. Math.*, **72** (1996), 21

[114] Hohenberg P. & Kohn W., Inhomogeneous Electron Gas, *Phys. Rev. B.*, **163** (1964), 864

[115] Kohn W. & Sham L. J., Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Phys. Rev. A.*, **140** (1965), 1133

[116] Becke A. D., Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behaviour, *Phys. Rev.*, **88** (1988), 3098

[117] Becke A. D., Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *J. Chem. Phys.*, **98**, 7 (1993), 5648

[118] Slater J.C., A simplification of the Hartree-Fock method, *Phys. Rev.*, **81** (1951), 385

[119] Hehre W. J., Yu J., Kluzinger P. H., *A guide to Molecular Mechanics and Molecular Orbital Calculations in SPARTAN*, Wavefunction Inc. Irvine, 1997

[120] Hehre W. J., Radom L., v. Schleyer R. & Pople J. A., *Ab Initio Molecular Theory*, Wiley & Sons Inc. New York, 1986

A ANHANG

A.1 Grundlagen quantenchemischer Berechnungen

Molekülgeometrien und -konformationen werden bei quantenchemischen Verfahren durch die miteinander wechselwirkenden Kerne und Elektronen beschrieben. Grundlage ist dabei die Schrödinger-Gleichung, die die verschiedenen Zustände der sich um den Kern bewegenden Elektronen mathematisch beschreibt. Aus diesen Berechnungen können Molekülstrukturen und -eigenschaften bestimmt werden. Je nach Problemstellung werden dabei unterschiedliche Berechnungsmethoden und Basissätze verwendet, deren grundlegenden Merkmale im Folgenden kurz dargestellt werden. Für eine detaillierte Darstellung der Theorie quantenchemischer Berechnungen sei auf die Literatur verwiesen [114, 115, 116, 117, 118, 119, 120].

A.1.1 Berechnungsmethoden

Da die Schrödinger-Gleichung analytisch nicht lösbar ist, existiert eine Reihe von Berechnungsmethoden, die Lösung näherungsweise zu bestimmen.

Harttree-Fock Theorie (HF)

Bedingt durch die Heisenberg'sche Unschärferelation ist es unmöglich, den Aufenthaltsort von Elektronen exakt zu bestimmen. Statt dessen ist man lediglich in der Lage, die räumlichen Bereiche anzugeben, in denen sich ein Elektron mit großer Wahrscheinlichkeit aufhält. Diese Wahrscheinlichkeitsräume werden als Orbitale bezeichnet. In der Molekülorbitaltheorie wird die Gesamtaufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen in eine Kombination aus normalisierten und zueinander orthogonalen Molekülorbitalen zerlegt und über das Harttree-Produkt beschrieben, das die Gesamtaufenthaltswahrscheinlichkeit als Produkt der Einzelorbitalfunktionen darstellt [119, 120]. Damit das Harttree-Produkt das Antisymmetriekriterium erfüllt, werden Slater-Determinanten auf der Basis von Spinorbitalen eingeführt, so dass sich bei einem n-Elektronen System eine closed-shell-Wellenfunktion mit $n/2$ Molekülorbitalen bilden lässt. Anschaulich bedeutet dies, dass jedes Orbital mit je zwei Elektronen unterschiedlichen Spins besetzt wird. Nach Rothaan kann man die Molekülorbitale als Linearkombination von Ein-Elektron-Basisfunktionen ausdrücken. Unbekannt ist dabei der Einfluss des Feldes aller Elektronen auf jedes individuelle Orbital, der durch die sog. Fock-Matrix beschrieben wird. Dessen Bestimmung erfolgt iterativ bis zum Erreichen eines vorgegebenen Konvergenzkriteriums durch die Self-Consistent-Field (SCF)-Methode [119, 120].

Dichte-Funktional-Theorie (DFT)

Die Energie, die Wellenfunktion und alle anderen elektronischen Eigenschaften eines Moleküls im Grundzustand können durch die Elektronenwahrscheinlichkeitsdichte - einer Funktion mit nur drei Variablen - beschrieben werden. Zur Bestimmung der Elektronendichte wird die elektronische Energie als Summe der kinetischen Energie, der potentiellen Energie der Kern-Elektron-Wechselwirkung und der Kern-Kern-Abstoßung, der Energie aus Elektron-Elektron-Wechselwirkung und der sogenannten Austausch-Korrelations-Energie dargestellt [119].

Die Austausch-Korrelations-Energie beschreibt die Austauschenergie aus der Antisymmetrie der Wellenfunktion und die dynamische Korrelation der Bewegung individueller Elektronen. Da diese unbekannt ist, wird sie durch die Summe aus einem reinen Austausch- und einem Korrelationsfunktional angenähert, die in der Praxis durch Integrale aus Spindichten und ihrer Gradienten approximiert werden [119]. Die einfachste Näherung für das Austauschfunktional wurde von Kohn und Sham 1965 [115] mit der Local Density Approximation (LDA) eingeführt. Becke führte 1988 [116] eine Gradient-Korrektur des LDA-Austauschfunktionals ein und kombinierte 1992 [117] Austauschenergieanteile aus HF-Rechnungen mit denen aus DFT-Rechnungen. Dieses Hybrid-Funktional lieferte die Grundlagen für die dichtefunktionalen Hybrid-Methoden. Das Austauschfunktional wird dabei durch drei Parameter (Energie aus HF-Rechnungen, Energie aus DFT-Rechnungen und Gewichtung der beiden Anteile) beschrieben. Alle Austauschfunktionale lassen sich mit beliebigen Korrelationsfunktionalen kombinieren. Beispiele für Korrelationsfunktionale sind die Funktionale von Volko, Wilk und Nussair (VWN3 und VWN5), von Lee, Yang und Parr (LYP) und das Funktional von Perdew und Wang (PW91). Die im Rahmen dieser Arbeit verwendete B3LYP-Methode bezeichnet also das 3-Parameter-Hybrid-Verfahren von Bekke in Kombination mit dem Korrelationsfunktional von Lee, Yang und Parr [119].

Semi-empirische Modelle

Semi-empirische Modelle vereinfachen das zu lösende Problem, indem sie nur die Valenzelektronen betrachten und den Basissatz (s. Abschnitt A.1.2) auf ein Minimum reduzieren. So wird beispielsweise Wasserstoff nur mit einer 1s Funktion ausgedrückt und die Hauptgruppenelemente der 2. Schale durch 2s, $2p_x$, $2p_y$ und $2p_z$. Die stärkste Vereinfachung semi-empirischer Methoden ist jedoch die Annahme, dass Orbitale, die an verschiedenen Zentren lokalisiert sind, nicht überlappen. Diese drastischen Näherungen führen zur

Anpassung der Ergebnisse durch die Verwendung empirischer Parameter. Diese Parameterisierung basiert auf experimentellen Daten wie Geometrien, freien Enthalpien, Dipolmomenten oder Ionisationspotentialen [119].

A.1.2 Basissätze

Für alle Berechnungsmethoden werden Basisätze als approximative, mathematische Darstellung der Orbitale benötigt. Dazu wurden die Slater-type-orbitals (STO) eingeführt, die der exakten Lösung des Wasserstoffatoms sehr nahe kommen. Da mathematisch Gauß-Funktionen besser zu verarbeiten sind, ging man dazu über, jedes STO durch drei Gauß-Funktionen zu beschreiben. Der minimale Basissatz (STO-3G) enthält die Anzahl von Basisfunktionen, die zur Beschreibung der Atome gerade ausreicht., z.B. wird für ein Wasserstoffatom eine Basisfunktion für das 1s-Orbital verwendet und für ein Kohlenstoffatom je eine Funktion für die Orbitale 1s, 2s, $2p_x$, $2p_y$ und $2p_z$. Zwei oder mehrere Basisfunktionen für jedes Valenz-Orbital werden durch die sog. Split-valance Basissätze verwendet. So beschreibt der Basissatz 3-21G beispielsweise das Wasserstoffatom durch zwei Basisfunktionen des 1s-Orbitals. Dadurch wird die zur Beschreibung anisotroper Elektronenverteilungen nötige zusätzliche Flexibilität in den Orbitalen zur Verfügung gestellt. Die Gestalt der Orbitale kann durch die Einführung polarisierter Basissätze beeinflusst werden. Dazu werden Orbitale mit höherer Nebenquantenzahl hinzugefügt, z.B. p-Funktionen für Wasserstoff. Für Rechnungen, bei denen die Elektronen auch weit vom Atomkern entfernt sein können wird die Verwendung zusätzlicher diffuser Funktionen notwendig. Dazu werden Orbitale mit großer räumlicher Ausdehnung hinzugefügt [119]. Zur Beschreibung der Gauß-basierten Basissätze wird folgende Terminologie verwendet [119]:

I-VV(V)(+(+))G(*(*))

Die Rumpfschale wird dabei durch I Gaußfunktionen beschrieben, der Valenzbereich ist entweder durch zwei (VV) oder drei (VVV) Basisfunktionen gesplittet. V gibt dabei die Anzahl der Gaußfunktionen je Basisfunktion wieder. Die Verwendung diffuser Funktionen für Elemente ab Lithium wird durch +, für alle Elemente durch ++ gekennzeichnet. Analog dazu wird die Verwendung von Polarisierungsfunktionen für Elemente ab Lithium durch * und für alle Elemente durch ** verdeutlicht. Der im Rahmen dieser Arbeit verwendete Basissatz 6-31++G** beinhaltet somit eine Beschreibung der Rumpfschale durch sechs Gaußfunktionen, einen zweifach gesplitteten Valenzbereich, der durch Basisfunktionen mit drei Gaußfunktionen und einer Gaußfunktion beschrieben wird und die Verwendung diffuser Funktionen und Polarisierungsfunktionen für alle Elemente.

A.1.3 Beispiel: GAUSSIAN 98 Berechnung von Coronenol

Als Beispiel für ein Input-File einer quantenchemischen Rechnung wird im Folgenden die Berechnung von Coronenol dargestellt:

```
# B3LYP/6-31G++(d,p) SCRF=COSMORS

Coronenol generating COSMO-RS output

0 1
C     1.20047  4.15854  0.00000
C     1.20047  2.77236  0.00000
C     2.40093  6.23781  0.00000
C     2.40093  4.85163  0.00000
C     2.40093  2.07927  0.00000
C     2.40093  0.69309  0.00000
C     3.60140  6.93090  0.00000
C     3.60140  4.15854  0.00000
C     3.60140  2.77236  0.00000
C     3.60140  0.00000  0.00000
C     4.80187  6.23781  0.00000
C     4.80187  4.85163  0.00000
C     4.80187  2.07927  0.00000
C     4.80187  0.69309  0.00000
C     6.00234  6.93090  0.00000
C     6.00234  4.15854  0.00000
C     6.00234  2.77236  0.00000
C     6.00234  0.00000  0.00000
C     7.20280  6.23781  0.00000
C     7.20280  4.85163  0.00000
C     7.20280  2.07927  0.00000
C     7.20280  0.69309  0.00000
C     8.40327  4.15854  0.00000
C     8.40327  2.77236  0.00000
H     0.26897  4.69634  0.00000
H     1.46944  6.77561  0.00000
H     0.26897  2.23456  0.00000
H     1.46944  0.15529  0.00000
H     3.60140  -1.0756  0.00000
H     6.00234  -1.0756  0.00000
H     9.33477  4.69634  0.00000
H     8.13430  0.15529  0.00000
H     9.33477  2.23456  0.00000
H     8.13430  6.77561  0.00000
H     3.60140  8.00650  0.00000
O     6.00234  8.35890  0.00000
H     6.00234  9.32590  0.00000

Cor-OH.cosmo
```

Die erste Zeile wird als Routecard bezeichnet und enthält Angaben zur Berechnungsmethode (B3LYP) und zum verwendeten Basissatz (6-31G++(d,p)). Dabei werden die Polarisierungsfunktionen durch (d,p) anstatt ** gekennzeichnet. Der Befehl SCRF=COSMORS führt zur Erzeugung eines COSMO-RS Outputfiles. Dieses enthält die Segmente der Polygonoberfläche mit den jeweiligen Ladungsdichten. Die zweite und vierte Zeile müssen leer bleiben. In der dritten Zeile können Kommentare zur Berechnung vermerkt werden. Diese haben jedoch keinen Einfluss auf die Berechnung. In der fünften Zeile wird die Gesamtladung des Moleküls (=0 bei nicht-ionischen Systemen) und die Spinmultiplizität (=1 bei ungeladenen Molekülen) festgelegt. Die folgenden Zeile enthalten die Koordinaten im (x,y,z)-Koordinatensystem aller Atome des Moleküls. Die letzte Zeile enthält den Namen des Outputfiles der COSMO-RS Rechnung.

Analog zu diesem Beispiel wurden alle in dieser Arbeit enthaltenen Moleküle durch GAUSSIAN 98-Rechnungen charakterisiert. Die Bestimmung des σ-Profils aus den Outputfiles wurde aus Gründen der Komfortabilität mit dem Programm COSMOtherm durchgeführt. Das σ-Profil wird dabei durch die Aufsummierung der einzelnen Segmente jedes Ladungsbereichs bestimmt und kann auch direkt aus den Outputfiles ohne COSMOtherm einfach ermittelt werden.

A.2 Henry-Koeffizienten und σ-Momente der verwendeten Adsorptivmoleküle

In Tabelle A-1 und Tabelle A-2 sind die Henry-Koeffizienten und σ-Momente aller zur Regressionsanalyse verwendeten Moleküle aufgelistet. Die Berechnung Abschirmladungsverteilung auf den Moleküloberflächen erfolgte mit GAUSSIAN 98 V. 11. Dazu wurde der B3-LYP Dichtefunktionalansatz mit dem 6-31++G** Basissatz verwendet, für den die COSMO-RS Parameterisierung optimiert ist. Die σ-Momente wurden mit Gl. 5-1, Gl. 5-2 und Gl. 5-3 berechnet.

Tabelle A-1: Adsorption aus wässerigen Lösungen auf Aktivkohle: Henry-Koeffizienten und σ-Momente der verwendeten Adsorptive

Adsorptiv	**log(He_x(*exp.*))**	**log(He_x(*th.*))**	$M_{0,x}$	$M_{2,x}$	$M_{akz,x}$	$M_{don,x}$
	[-]	[-]	[Å^2]	[e^{2}Å^{-4}]	[e]	[e]
Chloroform	1,82	1,70	117,43	27,59	0,00	4,36
Tetrachlorethen [96]	3,47	3,76	147,58	11,64	0,00	0,00
Trichlorethen [96]	2,61	2,66	130,49	19,44	0,00	1,98
1,2-Dichlorethen	1,74	1,44	111,66	27,86	0,00	2,82
Methanol	-2,78	-2,42	67,56	53,81	7,39	4,64
Essigsäure	-0,65	-1,11	92,26	72,84	6,33	7,08
Ethanol	-1,82	-1,49	88,27	53,32	7,23	4,43
Propionitril	-0,39	-0,27	102,28	48,05	4,31	0,56
Aceton	-0,65	-0,70	102,68	48,85	6,88	0,03
Propionsäure	0,58	-0,21	110,82	70,78	6,11	6,88
1-Propanol	-0,74	-0,56	108,34	53,36	7,07	4,47
2-Propanol	-0,74	-0,75	106,44	52,39	7,14	3,78
2-Butanon	0,22	0,17	120,65	47,19	6,56	0,01

Tabelle A-1: Adsorption aus wässerigen Lösungen auf Aktivkohle: Henry-Koeffizienten und σ-Momente der verwendeten Adsorptive

Adsorptiv	**log(He_x(*exp.*))**	**log(He_x(*th.*))**	$M_{0,x}$	$M_{2,x}$	$M_{akz,x}$	$M_{don,x}$
	[-]	[-]	[Å^2]	[e^{2}Å^{-4}]	[e]	[e]
Buttersäure [95]	0,96	0,68	130,91	70,92	6,03	6,85
1-Butanol	0,87	0,30	128,36	54,17	7,05	4,47
Pyridin	-0,10	-0,19	116,98	47,90	5,75	0,17
Nitrobenzol [92]	1,39	1,85	149,38	53,86	1,75	0,85
Phenol [93]	1,74	1,26	131,12	65,54	2,28	6,82
Anilin [94]	0,87	0,69	134,93	65,18	2,26	5,33
1-Hexanol	1,48	1,98	168,63	56,04	7,00	4,43
Benzoesäure	1,05	1,56	130,91	70,92	6,03	6,85
Toluol	2,61	2,65	140,57	29,26	0,00	0,01
o-Kresol	2,17	2,12	148,66	63,64	2,12	6,58
p-Kresol	2,17	2,03	149,96	65,30	2,53	6,61
1-Oktanol	3,91	3,80	208,71	57,17	6,68	4,60
2-Ethyl-1Hexanol	3,93	3,94	195,34	60,20	7,77	2,95

Tabelle A-2: Adsorption aus der Gasphase auf Aktivkohle: Henry-Koeffizienten und σ-Momente der verwendeten Adsorptive

Adsorptiv	**log(He_x(*exp.*))**	**log(He_x(*th.*))**	$M_{0,x}$	$M_{2,x}$	$M_{akz,x}$	$M_{don,x}$
	[-]	[-]	[Å^2]	[e^{2}Å^{-4}]	[e]	[e]
Wasserstoff [97]	-6,43	-6,94	27,60	2,48	0,00	0,00
Stickstoff [19]	-2,56	-2,41	54,85	5,92	0,00	0,00
Wasser [91]	-1,85	-1,45	43,07	75,65	9,77	9,43
Schwefelwasserstoff [88]	-4,82	-5,07	62,49	33,75	2,66	1,16
Kohlenmonoxid [87]	-5,25	-4,88	57,88	7,22	0,00	0,00
Kohlendioxid [87]	-4,17	-3,98	66,20	22,40	0,00	0,00
Trifluormethan [19]	-1,87	-1,93	82,19	31,47	5,57	0,00
Dichlormethan [85]	-1,74	-1,66	98,31	33,08	3,64	0,00
Methan [19]	-2,17	-2,05	56,00	5,42	0,00	0,00
Methanol [91]	-5,43	-5,11	67,56	53,81	4,64	7,39

Tabelle A-2: Adsorption aus der Gasphase auf Aktivkohle: Henry-Koeffizienten und σ-Momente der verwendeten Adsorptive

Adsorptiv	**log(He_x(*exp.*))**	**log(He_x(*th.*))**	$M_{0,x}$	$M_{2,x}$	$M_{akz,x}$	$M_{don,x}$
	[-]	[-]	[Å^2]	[e^{2}Å^{-4}]	[e]	[e]
Trichlorethen [98]	-3,52	-2,97	130,49	19,44	1,98	0,00
Ethin [90]	-3,69	-3,88	68,60	37,10	5,38	0,04
Ethen [89]	-3,56	-3,74	72,23	16,55	0,00	0,00
Ethan [97]	-3,65	-3,70	77,46	5,62	0,00	0,00
Propen [90]	0,34	0,05	90,33	17,01	0,00	0,00
Propan [86]	-2,43	-2,57	97,72	6,64	0,00	0,00
Aceton [91]	-0,69	-1,23	102,68	48,85	0,00	0,00
Diethylether [91]	-0,40	0,13	130,35	32,63	0,00	5,13
Ethylacetat [98]	-3,82	-3,47	132,47	52,27	0,06	6,86
Benzol [85]	0,25	-0,17	123,68	29,68	0,03	0,00

A.3 Grenzaktivitätskoeffizienten in Wasser

Tabelle A-3: Grenzaktivitätskoeffizienten in Wasser [78]

Substanz	$\ln(\gamma_x^{w,\infty})$
Tetrachlorkohlenstoff	9,24
Chloroform	6,81
Acetonitril	2,41
Ethanol	1,34
Aceton	1,95
1-Propanol	2,65
1-Butanol	3,98
Ethylacetat	4,18
Pentan	11,55
Pyridin	2,99
Cyclohexan	11,31
Hexan	13,13
Chlorbenzol	9,55
Benzol	7,82
Phenol	6,31
Anilin	4,99
Heptan	14,46
Oktan	16,08
1-Oktanol	9,36