

Inhalt

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

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

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