

Analyse der textuellen und energetischen Heterogenität von  
Kohlenstoffmolekularsieben mittels Gas- und Flüssigadsorption und  
Kalorimetrie

**Dissertation**

zur

Erlangung des akademischen Grades

Dr.-Ing.

vorgelegt

der Fakultät Maschinenwesen  
der Technischen Universität Dresden

von

M. Sc. Thomas Hähnel

Gutachter:

Prof. Dr. rer. nat. habil. Cornelia Bretkopf

Prof. Dr. rer. nat. habil. Grit Kalies

Eingereicht am: 30.06.2023

Verteidigt am: 08.02.2024

## **Kurzfassung**

Nanoporöse Festkörper weisen sehr hohe spezifische Oberflächen von mehreren hundert bis mehreren Tausend Quadratmetern pro Gramm auf und haben dadurch eine hohe technische Relevanz als sogenannte Adsorbentien bei Adsorptionsprozessen. Sowohl für die Entwicklung solcher Prozesse als auch für die Übertragung in den industriellen Maßstab sind verlässliche Informationen über die textuellen und energetischen Eigenschaften der Adsorbentien unerlässlich. Nur mit diesen Informationen können die Adsorbentien gezielt für wichtige Prozesse, z.B. in der Stofftrennung, Katalyse, Sensorik oder Chromatographie, ausgewählt werden. Zur Charakterisierung von Adsorbentien kann eine Vielzahl unterschiedlicher Methoden eingesetzt werden, jedoch variieren die Aussagekraft und der Informationsgehalt der verschiedenen Methoden.

Das Ziel der Arbeit ist der Methodenvergleich von kommerziellen und nichtkommerziellen Methoden der Adsorption und Immersion zur Festkörpercharakterisierung und die Bewertung dieser Methoden hinsichtlich der Verlässlichkeit der erhaltenen Festkörperparameter. Zu diesem Zweck wird die Adsorptionsmanometrie von Gasen und Dämpfen, die Flüssigphasenadsorption und die Immersionskalorimetrie zur umfassenden Charakterisierung von Modellfestkörpern mit einer Reihe von Modellfluiden eingesetzt. Als Modellfestkörper dient eine Serie von vier verschiedenen hierarchischen Kohlenstoffmaterialien, sogenannte Kohlenstoffmolekularsiebe (KMS). Die Modellfluide sind gezielt nach variierender Polarität und variierendem Platzbedarf der Fluidteilchen ausgewählt, um die Aussagekraft der verschiedenen Methoden hinsichtlich textueller und energetischer Oberflächeneigenschaften gezielt vergleichen zu können.

Insgesamt zeigt der Methodenvergleich eine sinnvolle Ergänzung und eine gute Abstützung der Methoden untereinander. Dies ermöglicht eine gezielte Kombination der Methoden zur Erhöhung der Aussagekraft bei der Festkörpercharakterisierung mit möglichst geringem experimentellem Aufwand. Die Aussagekraft der Flüssigphasenadsorption und der -immersion rechtfertigt den jeweils hohen experimentellen Aufwand für sich allein dabei nicht. Weiterhin wurden Trennungsdiagramme aus den experimentell ermittelten Exzessgrößen mit verschiedenen Modellen vorausberechnet. Dabei zeigt sich, dass beim modellmäßigen Übergang von Exzess- zu Absolutgrößen realistische Annahmen von entscheidender Bedeutung für die Qualität der Vorausberechnung sind.

## **Abstract**

Nanoporous solids have very high specific surface areas of several hundred to several thousand square meter per gram and are therefore of great technical relevance as so-called adsorbents in adsorption processes. Reliable information on the textural and energetic properties of the adsorbents is essential both for the development of such processes and for their transfer to an industrial scale. Only with this information the adsorbents can be specifically selected for important processes, e.g. in separation, catalysis, sensor technology or chromatography. A variety of different methods can be used to characterize adsorbents, but the significance and information content of the different methods vary.

The aim of the work is the comparison of commercial and non-commercial methods of adsorption and immersion for solid state characterization and the evaluation of these methods regarding the reliability of the obtained solid state properties. For this purpose, adsorption manometry of gases and vapours, liquid phase adsorption and immersion calorimetry are used for the comprehensive characterization of model solids with a series of model fluids. Four different hierarchical carbon materials, so-called carbon molecular sieves (CMS), were used as model solids. The model fluids were specifically selected according to varying polarity and varying space requirements of the fluid particles in order to be able to specifically compare the validity of the different methods with regard to textural and energetic surface properties.

Overall, the comparison of methods shows a useful addition and good support between the methods. This enables a specific combination of the methods to increase the information content while keeping the experimental effort as low as possible. The information content of liquid phase adsorption and immersion alone does not justify the high experimental effort. Furthermore, separation diagrams were predicted from the experimentally determined excess quantities using various models. The results show the great importance of realistic assumptions for the quality of the prediction when modelling the transition from excess to absolute quantities

## Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis.....	I
Abbildungsverzeichnis .....	III
Tabellenverzeichnis.....	VI
Symbol- und Abkürzungsverzeichnis .....	VII
Danksagung.....	XI
1. Einleitung und Aufgabenstellung.....	1
1.1 Einordnung der Thematik.....	1
1.2 Zielstellung und Vorgehensweise .....	3
2. Theoretische Grundlagen .....	4
2.1 Grundbegriffe der Sorption .....	4
2.1.1 Gassorption.....	5
2.1.2 Flüssigphasenadsorption .....	6
2.1.3 Exzess- und Absolutgrößen.....	7
2.1.4 Relativer und reduzierter Adsorptionsexzess .....	10
2.2 Poröse Materialien.....	13
2.3 Texturelle und energetische Heterogenität von Adsorbentien.....	15
2.3.1 Informationen aus Gas- und Dampfsorptionsisothermen.....	15
2.3.1.1 Spezifische Oberfläche und Porenvolumen.....	16
2.3.1.2 Porenweitenverteilung.....	20
2.3.1.3 Energetische Heterogenität.....	22
2.3.2 Informationen aus Flüssigphasenisothermen .....	24
2.3.2.1 Spezifische Oberfläche und Porenvolumen.....	25
2.3.2.2 Polarität der Oberfläche und Oberflächenenergie .....	27
2.3.2.3 Gleichgewichtsdiagramme .....	28
2.3.3 Informationen aus Immersionsexperimenten .....	30
3. Materialien und Methoden .....	33
3.1 Adsorbentien und Probenvorbereitung .....	33
3.2 Verwendete Fluide .....	35

---

3.3	Ermittlung von Gassorptionsisothermen .....	36
3.4	Ermittlung von Dampfsorptionsisothermen .....	41
3.5	Ermittlung von Adsorptionsexzessisothermen flüssiger Mischungen .....	42
3.6	Ermittlung der Immersionsenthalpie .....	43
3.7	Bestimmung des pH-Wertes der Carboxen-Kohlenstoffmaterialien.....	46
4.	Ergebnisse und Diskussion.....	48
4.1	Stickstoff- und Argonsorption bei tiefen Temperaturen .....	48
4.2	CO <sub>2</sub> -Adsorption bei drei Temperaturen .....	56
4.3	Dampfsorption von Wasser, Alkoholen und <i>n</i> -Octan .....	59
4.3.1	Wasserdampf-Isothermen.....	59
4.3.2	Sorption organischer Adsorptive .....	63
4.4	Vergleich der Sorption aller Adsorptive .....	66
4.5	Immersionsenthalpien .....	67
4.6	Flüssigphasenadsorption .....	69
4.6.1	Adsorptionsexzessisothermen .....	69
4.6.2	Gleichgewichtsdiagramme .....	72
5.	Zusammenfassung .....	76
	Literaturverzeichnis.....	78
	Tabellenanhang .....	84

## Abbildungsverzeichnis

Abb. 1:	Sorptionsvorgänge und Benennung der beteiligten Stoffe und Phasen.....	4
Abb. 2:	Konzentration $c_i$ einer Komponente in Abhängigkeit vom Abstand $z$ bei Adsorption. ....	6
Abb. 3:	Molenbrüche $x_1^0$ und $x_2^0$ vor der Adsorption und $x_1^b$ und $x_2^b$ im Adsorptionsgleichgewicht in Abhängigkeit vom Abstand $z$ .....	7
Abb. 4:	Konzentration $c_i$ als Funktion der Entfernung $z$ zur Grenzfläche sowie die genutzten Bilanzräume im Exzessgrößenformalismus, nach [13]. ....	8
Abb. 5:	Konzentration $c_i$ in Abhängigkeit von der Entfernung $z$ zur Grenzfläche sowie die genutzten Bilanzräume im Absolutgrößenformalismus, nach [13]. ....	9
Abb. 6:	Vergleich der Stoffmengen $n_i^a$ und $n_i^\sigma$ für hohe (schwarz schraffiert) sowie für niedrige Bulkkonzentrationen (rot) im Exzessgrößenformalismus (links) und Absolutgrößenformalismus (rechts). ....	10
Abb. 7:	Abhängigkeit der Adsorptionsexzesse $n_1^\sigma$ (schwarz) und $n_2^\sigma$ (rot) vom Abstand $z$ zwischen der GDS und der realen Grenzfläche; grün: GDS für $n_1^\sigma + n_2^\sigma = 0$ ; violett: GDS für $n_1^\sigma = 0$ [13]. ....	12
Abb. 8:	Schematische Darstellung unterschiedlicher Porenformen nach [13]. ....	13
Abb. 9:	IUPAC-Klassifikation von Standardisothermen der Gasadsorption, nach [35]. ....	16
Abb. 10:	Schematische Darstellung eines DR-Plots mit Anstieg und Achsenabschnitt. ....	20
Abb. 11:	Modell einer teilentleerten Pore mit Radius $r$ , Kernradius $r_m$ und Adsorbatschichtdicke $t$ .....	21
Abb. 12:	Bestimmung der isosteren Adsorptionseenthalpie aus Gas- oder Dampfadsorptionsisothermen bei verschiedenen Messtemperaturen. ....	24
Abb. 13:	Reduzierter Adsorptionsexzess; Klassifikation von Standardisothermen nach Schay und Nagy, Darstellung nach [35]. ....	25
Abb. 14:	Sorptionsmanometer 3Flex mit Sättigungs- und Glasmesszelle (links) und Prinzipschema des Messsystems (rechts). ....	38
Abb. 15:	Apparativer Aufbau zur Argonsorption (links) sowie Kryostat und Messzelle (rechts). ....	39
Abb. 16:	Apparativer Aufbau zur Vermessung der temperaturabhängigen CO <sub>2</sub> -Adsorption am Sorptionsmanometer ASAP2010. ....	40
Abb. 17:	Sorptionsmanometer Nova 2000e (links) mit angeschlossener Absperrvorrichtung (Mitte) und dessen Aufbau im Detail (rechts). ....	44

Abb. 18: Probencontainer, Messzelle und Glasbruchvorrichtung (links) sowie Kalorimeter $\mu$ -DSC 7 evo mit eingebauter Mess- und Referenzzelle (rechts). .....	45
Abb. 19: Schematische Darstellung der Probenvorbereitung und des Messprinzips der kalorimetrischen Bestimmung der Immersionsenthalpie. ....	46
Abb. 20: Argonsorption bei 87,3 K und Stickstoffsorption bei 77,3 K an KMS; Adsorption: gefüllte Symbole; Desorption: leere Symbole. ....	49
Abb. 21: Argonsorption bei 87,3 K und Stickstoffsorption bei 77,3 K an KMS; Adsorption: gefüllte Symbole; Desorption: leere Symbole, halblogarithmische Darstellung. ....	50
Abb. 22: Kumulatives Porenvolumen (links) und differenzielles Porenvolumen (rechts) berechnet nach BJH-Methode aus der Stickstoffdesorption mittels <i>MicroActive</i> (Micromeritics). ....	52
Abb. 23: Kumulatives Porenvolumen (links) und differenzielles Porenvolumen im Mikroporenbereich (rechts) berechnet nach NLDFT aus der Stickstoffadsorption mittels <i>MicroActive</i> (Micromeritics). ....	53
Abb. 24: Adsorptionsenergieverteilung auf der Oberfläche von Carboxen 563, berechnet aus der $N_2$ -Adsorptionsisotherme über den gesamten Relativdruckbereich. ....	54
Abb. 25: Adsorptionsenergieverteilung auf der Oberfläche der Aktivkohle CSN (GUT), berechnet aus der $N_2$ -Adsorptionsisotherme im Relativdruckbereich bis $p/p^0 = 0,15.55$	
Abb. 26: $CO_2$ -Adsorption bei 273 K an vier KMS-Materialien. ....	57
Abb. 27: $CO_2$ -Adsorption bei verschiedenen Temperaturen an KMS. ....	58
Abb. 28: $ \Delta_{ads}H_m $ von $CO_2$ an vier KMS im Temperaturbereich 273 – 293 K, berechnet mit <i>MicroActive</i> (Micromeritics). ....	58
Abb. 29: Sorption von Wasser an KMS; Adsorption: gefüllte Symbole; Desorption: leere Symbole. ....	60
Abb. 30: Henry-Konstante der Wasseradsorption der KMS in Abhängigkeit vom pH-Wert. ....	62
Abb. 31: Adsorption organischer Fluide an den KMS bei 298,15 K in linearer und semilogarithmischer Darstellung; Adsorption: gefüllte Symbole; Desorption: leere Symbole. ....	63
Abb. 32: Adsorption von Stickstoff bei 77,3 K, Argon bei 87,3 K an den KMS und organischen Adsorptiven sowie Wasser bei 298,15 K an den KMS; Adsorption: gefüllte Symbole; Desorption: leere Symbole. ....	66
Abb. 33: Sättigungsbeladung $q$ (linke Achse, orange) und Immersionsenthalpie $\Delta_{im}H$ (rechte Achse, türkis) von Wasser an den KMS bei 298,15 K. ....	67

- Abb. 34: Sättigungsbeladung  $q$  (linke Achse, orange) und Immersionsenthalpie  $\Delta_{\text{im}}H$  (rechte Achse, türkis) organischer Adsorptive an den KMS bei 298,15 K..... 68
- Abb. 35: Adsorptionsexzess  $\Gamma_1^{(n)}$  des Systems Ethanol(1)-Wasser(2)/KMS bei 298,15 K; Symbole: experimentelle Daten; durchgezogene Linie: Kind-Modell; gestrichelte Linie: Bi-Langmuir-Modell. .... 70
- Abb. 36: Adsorptionsexzess  $\Gamma_1^{(n)}$  des Systems *n*-Propanol(1)-Wasser(2)/KMS bei 298,15 K; Symbole: experimentelle Daten; durchgezogene Linie: Kind-Modell; gestrichelte Linie: Bi-Langmuir-Modell. .... 71
- Abb. 37: Gleichgewichtsdiagramme für das System Ethanol(1)-Wasser(2)/KMS bei 298,15 K, berechnet mit dem Porenfüllungsmodell (links) und dem Sättigungsmodell (rechts); Symbole: experimentelle Daten, Linien: berechnete Daten für  $\Gamma_1^{(n)}$  aus dem Kind-Modell..... 74
- Abb. 38: Gleichgewichtsdiagramme für das System *n*-Propanol(1)-Wasser(2)/KMS bei 298,15 K, berechnet mit dem Porenfüllungsmodell (links) und dem Sättigungsmodell (rechts); Symbole: experimentelle Daten, Linien: berechnete Daten für  $\Gamma_1^{(n)}$  aus dem Kind-Modell. .... 74

**Tabellenverzeichnis**

Tab. 1:	Lieferantenangaben (Supelco) zu spezifischen Oberflächen, Porenvolumina und pH-Werten der verwendeten Kohlenstoffmolekularsiebe (KMS). .....	33
Tab. 2:	Probenmengen und Bedingungen der Probenaktivierung für Adsorptions- und Immersionsexperimente. ....	34
Tab. 3:	Reinheit (Herstellerangabe) und Sättigungsdampfdruck der Fluide für die Dampfsorption sowie GC-Reinheit und Wasseranteil (KFT) der Flüssigkeiten zur Immersion. ....	36
Tab. 4:	Mikro- und Gesamtporenvolumen sowie spezifische BET-Oberfläche der vier KMS-Proben. ....	51
Tab. 5:	Porenvolumen aus der Wasseradsorption berechnet nach Gurvich beim jeweiligen Relativdruck und prozentualer Anteil der Porenfüllung relativ zur Stickstoffadsorption. ....	61
Tab. 6:	Experimentell ermittelte pH-Werte, Henry-Konstanten $k_H$ und Relativdrücke der Adsorptionsstufen bei der Wasseradsorption an KMS. ....	62
Tab. 7:	Relative Porenausfüllung der KMS-Materialien mit organischen Fluiden bezogen auf die Stickstoffadsorption. ....	65
Tab. 8:	Maximalbeladungen der KMS-Materialien mit drei reinen Flüssigkeiten, bestimmt mit dem Sättigungsschichtmodell ( $\Gamma_{i,sat}^a$ ) und dem Porenfüllungsmodell ( $\Gamma_{i,PF}^a$ ). ..	72

## Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

### *Symbole*

$A$	[mmol/g]	Parameter der Bi-Langmuir-Funktion
$A_{m,i}$	[m <sup>2</sup> /mol]	molare Bedeckungsfläche von Adsorbateilchen
$A_s$	[m <sup>2</sup> /g]	spezifische Festkörperoberfläche
$a_1$	[-]	Parameter der Kind-Funktion
$a_2$	[-]	Parameter der Kind-Funktion
$b_1$	[mmol/g]	Parameter der Kind-Funktion
$b_2$	[mmol/g]	Parameter der Kind-Funktion
$b_L$	[bar <sup>-1</sup> ]	Adsorptionskoeffizient im Langmuir-Modell
$c_i$	[mol/m <sup>3</sup> ]	Konzentration der Komponente $i$
$c_i^0$	[mol/m <sup>3</sup> ]	Konzentration der Komponente $i$ in Bulkphase vor Adsorption
$c^b$	[mol/m <sup>3</sup> ]	Konzentration in der Bulkphase
$c_i^b$	[mol/m <sup>3</sup> ]	Konzentration der Komponente $i$ in Bulkphase im Gleichgewicht
$E_0$	[J/mol]	charakteristische Energie nach Dubinin und Radushkevich
$\Delta_{\text{ads}}H_m$	[J/mol]	molare Adsorptionseenthalpie
$\Delta_{\text{im}}H$	[J/g]	spezifische Immersionsenthalpie
$h_1$	[-]	Parameter der Bi-Langmuir-Funktion
$h_2$	[-]	Parameter der Bi-Langmuir-Funktion
$K_1$	[-]	Parameter der Bi-Langmuir-Funktion
$K_2$	[-]	Parameter der Bi-Langmuir-Funktion
$k_H$	[mol/(g·bar)]	Henry-Konstante
$M_{\text{ads}}$	[g/mol]	Molmasse des Adsorptivs
$m_s$	[g]	Feststoffmasse
$n_i$	[mol]	Stoffmenge der Komponente $i$ in Mischung
$n^0$	[mol]	Gesamtstoffmenge einer Mischung
$n^a$	[mol]	absolut adsorbierte Stoffmenge eines reinen Fluids
$n_i^a$	[mol]	absolut adsorbierte Stoffmenge der Komponente $i$ einer Fluidmischung
$n_i^{\sigma(i)}$	[mol]	relative Exzessstoffmenge der Komponente $i$ einer Fluidmischung
$n^\sigma$	[mol]	Gesamtexzessstoffmenge
$n_i^{\sigma(n)}$	[mol]	reduzierte Exzessstoffmenge der Komponente $i$ einer Fluidmischung
$n_i^\sigma$	[mol]	Exzessstoffmenge der Komponente $i$ einer Fluidmischung
$N^a$	[-]	Anzahl belegter Adsorptionsplätze auf einer Festkörperoberfläche
$N^0$	[-]	Anzahl möglicher Adsorptionsplätze auf einer Festkörperoberfläche

$N^a$	[-]	Anzahl adsorbierter Teilchen an einer Festkörperoberfläche
$N_t$	[-]	Totalisotherme
$N_l$	[-]	Lokalisotherme
$p$	[bar]	Druck
$p^0$	[bar]	Sättigungsdampfdruck des Adsorptivs
$p^*$	[bar]	kritischer Kondensationsdruck der Kelvin-Gleichung
$q$	[cm <sup>3</sup> /g]	Sättigungsbeladung aus Dampfadsorptionsexperimenten
$r$	[m]	Porenradius
$r_m$	[m]	Kurvenradius des Flüssigkeitsmeniskus der Kelvin-Gleichung bzw. freier Kernradius einer teilentleerten Pore
$R$	[J/(K·mol)]	universelle Gaskonstante
$T$	[K]	Temperatur
$t$	[m]	Schichtdicke der Grenzphase im Absolutgrößenformalismus
$V$	[m <sup>3</sup> ]	Volumen des Adsorptionssystems
$V_{\text{ads}}$	[cm <sup>3</sup> /g]	adsorbiertes volumen
$V_{\text{diff}}$	[cm <sup>3</sup> /g]	differenzielles Porenvolumen
$V_{\text{kum}}$	[cm <sup>3</sup> /g Å]	kumulatives Porenvolumen
$V_m$	[m <sup>3</sup> /mol]	molares Volumen
$V^a$	[m <sup>3</sup> ]	Volumen der Adsorbatphase im Adsorptionssystem
$V^b$	[m <sup>3</sup> ]	Volumen der Bulkphase im Adsorptionssystem
$V^{b,0}$	[m <sup>3</sup> ]	Volumen der Bulkphase im Referenzsystem
$V_G$	[m <sup>3</sup> ]	Porenvolumen nach Gurvich
$V^{s,0}$	[m <sup>3</sup> ]	Volumen der Festkörperphase im Referenzsystem
$w$	[Å]	Porenweite
$W$	[cm <sup>3</sup> ]	mit Adsorbat gefülltes Mikroporenvolumen
$W_0$	[cm <sup>3</sup> ]	maximales, mit Adsorbat füllbares Mikroporenvolumen
$x_i$	[-]	Molenbruch der Komponente $i$
$x_i^0$	[-]	Bulkmolenbruch der Komponente $i$ vor der Adsorption
$x_i^b$	[-]	Bulkmolenbruch der Komponente $i$ im Adsorptionsgleichgewicht
$x_i^a$	[-]	Molenbruch der Komponente $i$ in der Adsorbatphase
$z$	[m]	Teilchenabstand zur Grenzfläche
$\alpha$	[grad]	Kontaktwinkel der Kelvin-Gleichung
$\beta$	[-]	Affinitätskoeffizient nach Dubinin und Radushkevich
$\varepsilon$	[J/mol]	molare Adsorptionsenergie
$\gamma$	[N/m]	Oberflächenspannung

$\mu$	[J/mol]	chemisches Potential eines Reinstoffs
$\rho_{Fl}$	[g/cm <sup>3</sup> ]	Flüssigdicke des Adsorptivs bei Messtemperatur
$\Gamma_i^a$	[mol/g]	spezifische absolut adsorbierte Stoffmenge der Komponente <i>i</i>
$\Gamma^\sigma$	[mol/g]	Adsorptionsexzess der Gesamtmischung
$\Gamma_i^{(n)}$	[mol/g]	reduzierter Adsorptionsexzess der Komponente <i>i</i> einer Mischung
$\Gamma_{i,max}^a$	[mol/g]	maximale spezifische absolut adsorbierte Stoffmenge der Komponente <i>i</i>
$\Omega$	[J]	großkanonisches Potential
$\tau$	[-]	Verhältnis der Maximalbeladungen der flüssigen Komponenten

**Abkürzungen**

AK	Aktivkohle
AEV	Adsorptionsenergieverteilung
BET	Brunauer, Emmett und Teller
BJH	Barrett, Joyner und Halenda
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DR	Dubinín und Radushkevich
DSC	Differential Scanning Calorimeter
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatograph
GDS	Gibbs Dividing Surface
GUT	Gesellschaft für Umwelttechnologie
HTW	Hochschule für Technik und Wirtschaft
INC	Institut für Nichtklassische Chemie e.V.
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
KFT	Karl-Fischer-Titration
KMS	Kohlenstoffmolekularsieb
MCM	Mobile Composition of Matter
NLDFT	Nichtlokale Dichtefunktionaltheorie
PWV	Porenweitenverteilung
PTFE	Polytetrafluorethen
STP	Standard Temperature and Pressure

## **Danksagung**

Mein besonderer Dank geht an Frau Prof. Dr. habil. Grit Kalies der HTW Dresden für ihre stetige Bereitschaft zur fachlichen Diskussion neuer Forschungsergebnisse, ihre Ermutigung bei Fehlschlägen, insbesondere beim Aufbau einer neuen Anlage zur Flüssigphasenadsorption, die letztlich keinen Eingang in diese Dissertationsschrift gefunden hat, und ihre Unterstützung bei der Anfertigung der Arbeit.

Frau Prof. Dr. habil. Cornelia Bretkopf danke ich herzlich für die Übernahme der Betreuung meiner Dissertation von Seiten der TU Dresden und den stets unkomplizierten und zielführenden Austausch in allen organisatorischen Fragen zum kooperativen Promotionsverfahren.

Für die angenehme Zusammenarbeit und die vielen hilfreichen Diskussionen möchte ich mich ganz herzlich und ausdrücklich bei der Arbeitsgruppe "Angewandte Thermodynamik" an der HTW Dresden bedanken, insbesondere bei Frau Dr.-Ing. Mandy Klauck und Herrn Dr.-Ing. Matthias Hauser.

Nicht zuletzt danke ich dem Studiengang Chemieingenieurwesen der HTW Dresden und dem Institut für Nichtklassische Chemie (INC), insbesondere Herrn Dr. Jens Möllmer, für die Unterstützung bei der Vermessung von Dampf-Adsorptionsisothermen.

Ein außerordentlicher Dank geht an meine Partnerin für ihre Geduld und Bereitschaft, mir auch in schwierigen Phasen den Rücken zu freizuhalten, was den Abschluss dieser Arbeit erst ermöglichte.

Weiterhin danke ich meiner Familie, meinen Eltern und Großeltern sowie meiner Schwester, deren Unterstützung ich mir über die gesamte Zeit meiner Ausbildung sicher sein konnte. Ein herzlicher Dank gilt ebenso meinen Kommilitonen und Freunden, da die Verbindungen zu Ihnen immer stark waren und eine Grundlage für mein Wirken darstellten.

Mein abschließender Dank gilt dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) für die Finanzierung des Forschungsprojektes.



## 1. Einleitung und Aufgabenstellung

Mehrstoffsysteme wie z.B. Fluidmischungen sind sowohl im täglichen Leben als auch in Wissenschaft und Technik allgegenwärtig. Auf mikroskopischer Ebene sind sie oft weit komplexer als ihr (oft homogenes) makroskopisches Erscheinungsbild vermuten lässt.<sup>1</sup> Bestehen die Mehrstoffsysteme zusätzlich aus mehreren Phasen, wobei auch poröse Festkörper beteiligt sein können, wächst der Grad der physikochemischen Komplexität noch einmal stark an. Aus technischer Sicht interessieren oft mikro- bzw. mesoporöse Festkörper, z.B. als Absorber zur Reinigung von Gasströmen, als Katalysatoren oder als Wasserfilter zur Entfernung von organischen oder anorganischen Verunreinigungen aus Trinkwasser, deren Eigenschaften optimal auf das bestimmte Anwendungsfeld abzustimmen sind. Die Charakterisierung solcher Festkörper und das Verständnis ihrer Prozesseffizienz sind deshalb bis heute ein wichtiger Forschungsgegenstand.

### 1.1 Einordnung der Thematik

Sind Phasengrenzen makroskopisch zugänglich, lassen sich die an ihnen auftretenden Erscheinungen verhältnismäßig einfach untersuchen. So lässt sich z.B. der Kontaktwinkel von Flüssigkeitstropfen auf nicht-porösen Oberflächen durch Kamera- und Bildauswertetechnik genau und wiederholbar per *Goniometrie* bestimmen. Auch die Zusammensetzung eines flüssigen Zwei-Phasen-Systems lässt sich z.B. von außen durch Strahlenanalytik oder entsprechende Messsonden bis heran an die Grenzfläche sehr genau ermitteln.

Häufig sind die zu untersuchenden Grenzflächen jedoch weder von außen direkt zugänglich, noch makroskopisch oder geometrisch homogen. Auch die stoffliche Zusammensetzung und Teilchenanordnung können auf der mikroskopischen Ebene stark variieren. Dies erschwert die Charakterisierung von mikro- bzw. mesoporösen Festkörpern. Messsonden können schwer eingesetzt werden, da ihr Platzbedarf die zur Verfügung stehenden Porenräume überschreitet. Äußere Analyseverfahren bedeuten in vielen Fällen große Messunsicherheiten und einen hohen technischen Aufwand, wenn z.B. mehrere Strukturlagen zu durchdringen sind.

Dennoch werden die geometrischen und energetischen Parameter von mikro- bzw. mesoporösen Festkörpern zur technischen Nutzung von Grenzflächenphänomenen, d.h. zur Prozessentwicklung und Anlagenauslegung, benötigt. An dieser Stelle hilft das spontan ablaufende Phänomen der Adsorption weiter. Um poröse Materialien für den technischen Einsatz qualitativ und quantitativ zu charakterisieren, kann die Adsorption von Fluiden

---

<sup>1</sup> Man spricht von einem makroskopischen *thermodynamischen System*, wenn die Zahl der Teilchen mindestens die Größenordnung der Avogadrozahl erreicht, also  $6,022 \cdot 10^{23}$  Teilchen.

idealerweise auch als analytische Methode genutzt werden. Einerseits stellt z.B. die Gasadsorption eine zerstörungsarme, also nicht-invasive Methodik dar. Andererseits liefert das Analyseverfahren dann prozessnahe Informationen zum entsprechenden Stoffsystem [1, 2].

Es existiert eine breite Palette an natürlichen und synthetischen porösen Feststoffen mit einem entsprechend breiten Anwendungsspektrum. Neben anorganischen porösen Feststoffen wie Zeolithen, MCM-Materialien oder Silica-Gelen finden vor allem kohlenstoffbasierte poröse Feststoffe kommerzielle Anwendung. Dabei wurden mit der zunehmenden Industrialisierung zunächst Aktivkohlen (AK) eingesetzt, die durch Verkokung natürlicher Ressourcen, wie z.B. Hölzern oder Nussschalen, hergestellt wurden. AK weisen hauptsächlich so genannte *Mikroporen* auf, deren Durchmesser kleiner als 2 nm sind. Die geringe Porenweite kann den Stofftransport im porösen Material jedoch erheblich einschränken.

Speziell für katalytische Anwendungen werden auch Poren mit größeren Durchmessern, sogenannte *Mesoporen* oder *Makroporen*, benötigt. Größere Porendurchmesser verbessern den Stofftransport im porösen System erheblich [3]. Hier werden Materialien wie *Kohlenstoffmolekularsiebe* (KMS) immer interessanter.

Die Stoffgruppe der Kohlenstoffmolekularsiebe nimmt aus mehreren Gründen eine wichtige technologische Rolle ein. Einerseits besitzen KMS vorteilhafte Eigenschaften von kohlenstoffbasierten Materialien, wie z.B. eine gute chemische Beständigkeit und eine relativ hohe Temperaturstabilität. Andererseits ist ihr Eigenschaftsprofil flexibel auf die Ansprüche industrieller Anwendungen anpassbar [4–8]. Durch bestimmte Vorbehandlungen können KMS so modifiziert werden, dass sowohl ihre textuellen als auch ihre oberflächenchemischen Eigenschaften auf bestimmte Anwendungen ausgerichtet sind [3, 9]. Auch die Art der Ausgangsstoffe bei der Synthese beeinflusst die Oberflächeneigenschaften. Hergestellt werden KMS aus natürlichen oder synthetischen Materialien, welche als Präkursoren durch thermische Behandlung umgesetzt werden [10–12].

Nur durch eine möglichst umfassende Kenntnis der textuellen und oberflächenchemischen bzw. energetischen Eigenschaften kann das Potential neuer poröser Materialien für bestimmte Anwendungsfelder schlüssig bewertet werden. Zur umfassenden Charakterisierung werden im akademischen Bereich verschiedenartige Analyse-Methoden eingesetzt, deren Auswertung oft modellbehafet ist [13]. In der Qualitätsüberwachung von Produktionsprozessen poröser Adsorbentien sind dagegen eher standardisierte Methoden von Interesse, um die Einhaltung bestimmter Zieleigenschaften zu prüfen.

## 1.2 Zielstellung und Vorgehensweise

Ziel dieser Arbeit ist es, die textuellen und energetischen Eigenschaften einer Reihe von Kohlenstoffmolekularsieben (KMS) mit verschiedenen Charakterisierungsverfahren zu ermitteln, um verlässliche Aussagen über die Heterogenität der Adsorbentien treffen zu können. Zum Einsatz kommen sowohl die *Adsorptionsmanometrie* (Reingas- und Dampfsorption), die eher eine Standardmethode zur Charakterisierung von Festkörpern darstellt, als auch die *Adsorption von flüssigen Gemischen* und die *Immersionskalorimetrie*, die aufgrund des hohen experimentellen Aufwandes eher selten und nur im akademischen Bereich genutzt werden. Einerseits sollen die Informationen über Festkörper und Stoffsysteme, die mit den verschiedenen Analysemethoden gewonnen werden, verglichen und auf Konsistenz geprüft werden. Andererseits soll die Verknüpfung von experimentellen Analysedaten dazu führen, schlüssigere und vertrauenswürdiger Informationen über die Festkörper zu gewinnen.

Da die in der Arbeit genutzten Adsorptions- und Immersionsmethoden unterschiedliche Arten von fluiden Sondenmolekülen (z.B. Reingase wie Argon und Stickstoff, Wasserdampf oder Alkoholdämpfe, flüssige Gemische) nutzen, schaut gleichsam jede Methode mit anderen Augen auf ein Porensystem. Aus diesem Grunde werden die Ergebnisse jeder Messmethode zunächst für sich betrachtet und diskutiert. Danach werden die ermittelten Festkörperparameter der Methoden miteinander korreliert (*Methodenvergleich*), wobei qualitative als auch quantitative Aussagen getroffen werden.

Aufgrund ihrer Eigenschaften, wie z.B. hohe spezifische Oberfläche, thermische Stabilität, Abriebfestigkeit und Mikro- und Mesoporesität, eignen sich KMS gut für den Methodenvergleich. Die KMS wurden so ausgewählt, dass sie sich einigen Eigenschaften gleichen, in anderen wiederum unterscheiden, um eine Eigenschaftsmatrix zu erzeugen. Das Ziel war dabei zu prüfen, welche Eigenschaften das Ergebnis welcher Methode beeinflussen und welche Eigenschaften weniger gut messtechnisch erfassbar sind. Daraus ist die Aussagekraft der jeweiligen Methode ableitbar.

## 2. Theoretische Grundlagen

Im Folgenden werden Modellansätze zur Adsorption an Festkörpern und zur Charakterisierung von porösen Festkörpern mittels Adsorption präsentiert. Der Fokus liegt dabei jeweils auf den physikalischen Prämissen. Stoffeigenschaften von porösen Materialien wie die spezifische Oberfläche oder die Porenweitenverteilung können nur *indirekt* über Modellannahmen aus den Messdaten der jeweiligen Adsorptionsmethode gewonnen werden, wobei zur Ermittlung derselben Stoffeigenschaft oft mehrere Modelle existieren.

### 2.1 Grundbegriffe der Sorption

Zur Beschreibung von Adsorptions- und Desorptionsgleichgewichten ist eine Definition der beteiligten Phasen notwendig (vgl. Abb. 1). Das einfachste Adsorptionssystem besteht aus einem inerten Festkörper (*Adsorbens*) und einem reinen Gas (*Adsorptiv*) in der Volumenphase (*Bulkphase*), das sich in der Nähe des Festkörpers spontan anreichert. Durch die Gasanreicherung (*Adsorption*) an der Festkörperoberfläche entsteht eine grenzflächennahe Phase des Gases (*Adsorbat*), in der die Gaskonzentration bzw. -dichte erhöht ist. Die *Desorption* beschreibt die Abreicherung der Atome oder Moleküle von der Oberfläche [14, 15].

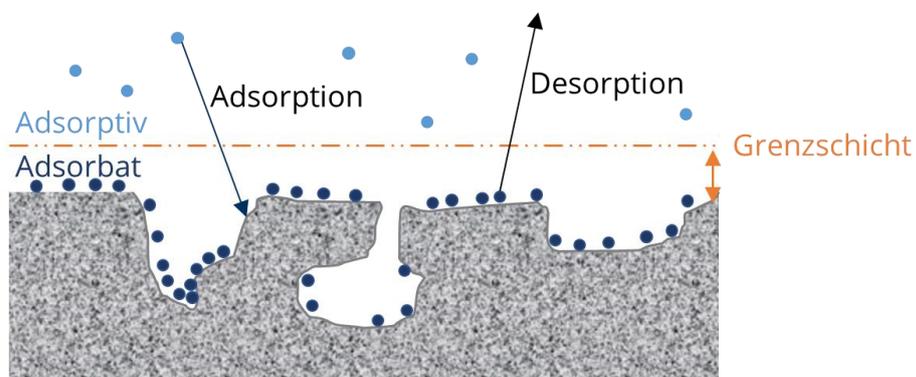


Abb. 1: Sorptionsvorgänge und Benennung der beteiligten Stoffe und Phasen.

Die Adsorption beruht auf der Wechselwirkung zwischen den Adsorptivteilchen und den Atomen, Molekülen oder funktionellen Gruppen an der Adsorbensoberfläche. Je nach Stärke, Spezifität und Reversibilität der Wechselwirkung unterscheidet man zwischen chemischer Adsorption (*Chemisorption*) und physikalischer Adsorption (*Physisorption*).

Bei der Chemisorption gehen die Adsorptivmoleküle chemische Bindungen mit den reaktiven Zentren der Festkörperoberfläche ein. Solche Prozesse sind auf die Ausbildung einer monomolekularen Schicht beschränkt, da die reaktiven Oberflächenzentren nach Ausbildung der Schicht gesättigt sind, wobei Bindungsenergien in der Größenordnung von chemischen

Reaktionen auftreten. Die Chemisorption ist spezifisch für verschiedenartige Oberflächenzentren und nicht vollständig reversibel.

Im Gegensatz dazu beruht die Physisorption auf van der Waals-Wechselwirkungen zwischen Adsorbens und Adsorbat sowie zwischen Adsorbatmolekülen. Der Charakter der Physisorption ist somit z.B. vergleichbar mit dem der Kondensation von Dämpfen. Als physisorbiert gelten jene Teilchen, die vollständig reversibel desorbiert werden können. Der exotherme Prozess ist mit Physisorptionsenthalpien verbunden, die etwa das 1,5 bis 2,5-fache der Kondensationsenthalpie des Adsorptivs betragen. Nahe des Sättigungsdampfdrucks des Adsorptivs bzw. wenn Mehrschichtadsorption auftritt, nähert sich die Physisorptionsenthalpie der Kondensationsenthalpie an. Zur Charakterisierung poröser Festkörper beschränkt man sich im Allgemeinen auf die Physisorption [13].

### 2.1.1 Gassorption

Die Vermessung von *Adsorptionsisothermen* reiner Gase wie Stickstoff und Argon bei tiefen Temperaturen und gemäßigten Drücken ist eine gut beschriebene, standardisierte Methode zur Festkörpercharakterisierung. Hierbei wird ausgenutzt, dass adsorbierte Gase bereits bei Gasdrücken unterhalb des Sättigungsdampfdruckes einen kondensationsähnlichen Phasenübergang erfahren können. In *Poren*, also den inneren freien Raumbereichen poröser Materialien, gibt es auf kleinstem Raum sehr viele Oberflächenatome des Festkörpers, da sich z.B. die Wände von Mikroporen nahe gegenüberstehen. Wenn Gasteilchen in diese Raumbereiche gelangen, sind sie starken Wechselwirkungsfeldern ausgesetzt, die zur Adsorption führen. Die Menge der adsorbierten Teilchen hängt von der physikochemischen Natur des Stoffsystems *Adsorbens-Fluid*, der Temperatur  $T$  und dem Druck  $p$  des Gases ab.

In Abb. 2 ist das Konzentrationsprofil  $c_i(z)$  eines adsorbierten Gases  $i$  in Abhängigkeit vom Abstand  $z$  zur Grenzfläche schematisch dargestellt. Tritt Adsorption auf, kommt es zur Erhöhung der Dichte bzw. Konzentration  $c_i$  eines Gases  $i$  in der Nähe des Festkörpers im Vergleich zur Konzentration  $c_i^0$  des Gases vor der Adsorption. In der grenzflächenfernen Bulkphase nimmt die Konzentration entsprechend ab. Ist das Adsorptionsgleichgewicht eingestellt, bleiben die Konzentrationen in den Phasen konstant. Mit zunehmendem Abstand zur Grenzfläche nähert sich das Konzentrationsprofil asymptotisch der Bulkkonzentration  $c_i^b$  an. Da die Stoffmenge  $n_i$  des Gases im Gesamtsystem mit konstantem Volumen  $V$  konstant ist, sind die Flächen unterhalb der Konzentrationsverläufe  $c_i^0(z)$  bzw.  $c_i(z)$  gleich groß.

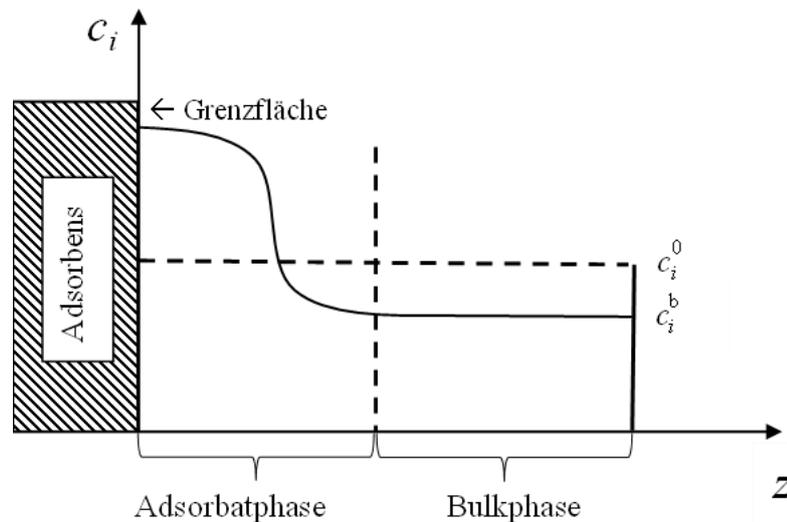


Abb. 2: Konzentration  $c_i$  einer Komponente in Abhängigkeit vom Abstand  $z$  bei Adsorption.

Aufgrund des asymptotischen Verlaufs der Konzentration  $c_i$  lässt sich eine „Adsorbatphase“ nur bedingt von der Bulkphase abgrenzen, d.h., die sogenannte *absolut adsorbierte* Stoffmenge ist auch bei der Gasadsorption *nicht direkt* zugänglich. In realen Adsorptionssystemen wird die Angabe einer absolut adsorbierten Stoffmenge zusätzlich durch die Unebenheit der Grenzfläche und die Inhomogenität der Adsorbatphase erschwert.

### 2.1.2 Flüssigphasenadsorption

Im Gegensatz zu den Adsorptionsisothermen reiner Gase können Adsorptionsisothermen reiner Flüssigkeiten praktisch nicht vermessen werden. Da das Adsorbens bei Kontakt mit einer Flüssigkeit stets sofort *vollständig benetzt* wird, ist eine schrittweise Beladung wie bei der Gasadsorption nicht möglich. Ein weiteres Problem ist der geringe Dichteunterschied zwischen der Adsorbat- und Bulkphase, der eine Unterscheidung erschwert.

Aus diesem Grunde stellen Adsorptionsisothermen von binären flüssigen Mischungen hier die Basisinformation dar. Man misst die bevorzugte Adsorption einer Komponente aus einer binären flüssigen Mischung der Komponenten 1 und 2. Als Konzentrationsmaß für binäre und ternäre flüssige Mischungen wird häufig der Molenbruch genutzt.

Abb. 3 zeigt das schematische Molenbruchprofil  $x_1(z)$  für die bevorzugte Adsorption der Komponente 1 aus einer binären flüssigen Mischung, in Abhängigkeit vom Abstand  $z$  zur Grenzfläche. Wenn Komponente 1 an der Grenzfläche angereichert wird (positive Adsorption), wird Komponente 2 entsprechend abgereichert (negative Adsorption).

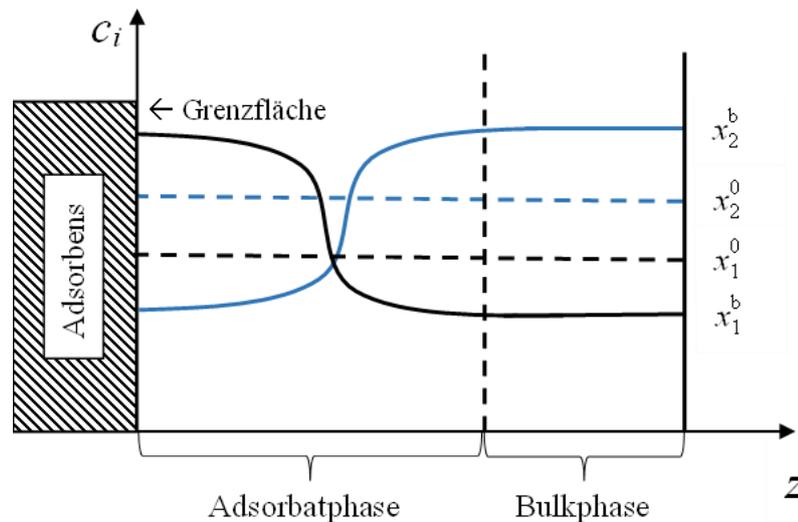


Abb. 3: Molenbrüche  $x_1^0$  und  $x_2^0$  vor der Adsorption und  $x_1^b$  und  $x_2^b$  im Adsorptionsgleichgewicht in Abhängigkeit vom Abstand  $z$ .

Die Molenbrüche  $x_1^0$  bzw.  $x_2^0$  der Komponenten vor der Adsorption (gestrichelte Linien) ändern sich nach Kontakt mit dem Adsorbens. Ist das Adsorptionsgleichgewicht eingestellt, ist der Molenbruch  $x_1$  von Komponente 1 nahe der Grenzfläche gegenüber  $x_1^0$  erhöht, fern der Grenzfläche aber gegenüber  $x_1^0$  verringert. Mit steigendem Abstand  $z$  von der Grenzfläche nimmt  $x_1$  ab und nähert sich asymptotisch dem Gleichgewichtsmolenbruch  $x_1^b$  in der Bulkphase an. Bei Komponente 2 ist der Verlauf umgekehrt.

### 2.1.3 Exzess- und Absolutgrößen

Da ein Konzentrationsüberschuss oder -unterschuss in Grenzflächennähe bilanziert wird, ist mit den oben beschriebenen Methoden streng genommen nur die Messung von *Exzessstoffmengen* möglich. Dies hat Josiah Willard Gibbs erkannt und den *Exzessgrößenformalismus* entwickelt [16] (s. Abb. 4). Man vergleicht ein reales Adsorptionssystem im Adsorptionsgleichgewicht mit einem gedachten (hypothetischen) Referenzsystem, in dem keine Adsorption auftritt und die Gleichgewichtskonzentration  $c_i^b$  bis an die Grenzfläche heran konstant wäre (gestrichelte rote Linie). Die Wirklichkeit, also das reale Adsorptionssystem, sieht anders aus: Hier ist die Konzentration  $c_i$  an der Grenzfläche im Adsorptionsgleichgewicht erhöht (durchgezogene rote Linie). Das Integral über die von den roten Linien eingefasste Fläche entspricht der Exzessstoffmenge  $n_i^e$ .

Im Falle der Grenzfläche Festkörper/Flüssigkeit liegt die imaginäre Gibbssche Grenzfläche, die so genannte *Gibbs-Dividing-Surface* (GDS), meist direkt an der Grenzfläche Festkörper/Flüssigkeit.

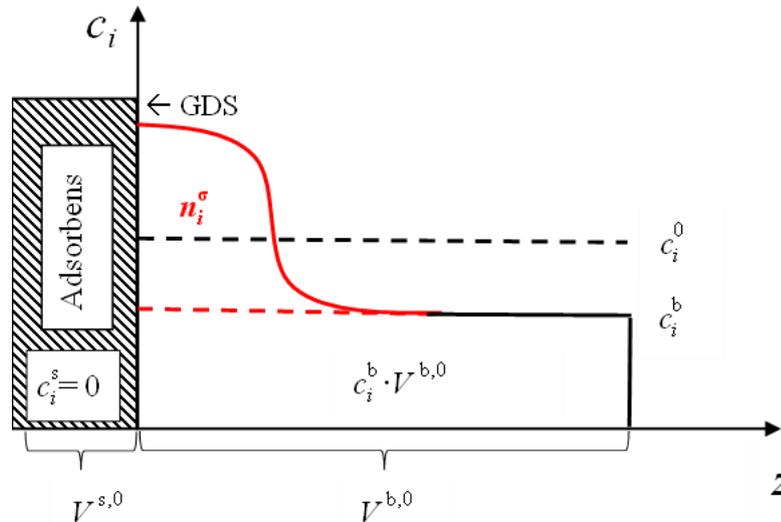


Abb. 4: Konzentration  $c_i$  als Funktion der Entfernung  $z$  zur Grenzfläche sowie die genutzten Bilanzräume im Exzessgrößenformalismus, nach [13].

Das gedachte Referenzsystem mit den Volumina  $V^{s,0}$  des Adsorbens und  $V^{b,0}$  der Bulkphase und das reale Adsorptionssystem besitzen das gleiche Gesamtvolumen  $V$  [17]:

$$V = V^{s,0} + V^{b,0} \quad (1)$$

Es wird davon ausgegangen, dass es nicht zum Eindringen von Adsorptivteilchen in das Festkörpernetzwerk kommt (*keine Absorption*) sondern nur eine Konzentrationserhöhung des Adsorptivs in Grenzflächennähe auftritt (*Adsorption*), weswegen gilt:

$$c_i^s = 0 \quad (2)$$

Die Exzessstoffmenge  $n_i^\sigma$  ergibt sich folglich aus der Differenz der Gesamtstoffmenge  $n_i$  im System und der Stoffmenge der nicht adsorbierten Teilchen:

$$n_i^\sigma = n_i - c_i^b V^{b,0} \quad (3)$$

Das Bulkvolumen  $V^{b,0}$  des Referenzsystems kann z.B. durch Gasexpansionsversuche vor dem eigentlichen Adsorptionsversuch ermittelt werden. In Abb. 4 ist zu erkennen, dass ein Teil der Stoffmenge nicht als adsorbiert bilanziert wird, obwohl er sich in Grenzflächennähe befindet. Je größer die Bulkkonzentration  $c_i^b$  ist, umso stärker weicht die messbare Exzessstoffmenge  $n_i^\sigma$  von einer gedachten *absolut adsorbierten Stoffmenge*  $n_i^a$  ab [13].

Der *Absolutgrößenformalismus* (s. Abb. 5), mit dem sich  $n_i^a$  ermitteln lässt, eignet sich somit vor allem für Messungen bei geringer Bulkkonzentration, wie z.B. bei der Gasadsorption bei geringem Druck oder der Flüssigphasenadsorption von stark verdünnten Lösungen. Hier wird eine Grenzphase der Schichtdicke  $t$  zwischen Adsorbens und Bulkphase eingeführt, die *Adsorbatphase*. Die Schichtdicke  $t$  ist bei porösen Festkörpern unbekannt und soll (mehr oder



In Abb. 6 sind  $n_i^\sigma$  und  $n_i^a$ , die sich gemäß Gl. (7) durch eine gedachte Rechteckfläche  $c_i^b V^a$  unterscheiden, anhand schraffierter Flächen miteinander verglichen.  $n_i^\sigma$  und  $n_i^a$  nähern sich an, wenn  $c_i^b$  sehr klein ist, d.h., es folgt:

$$n_i^\sigma \approx n_i^a. \quad (8)$$

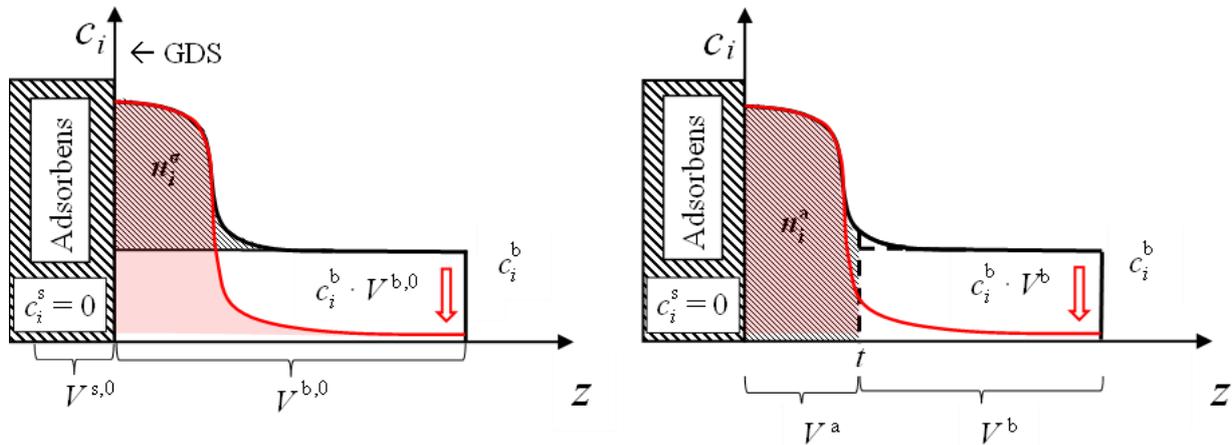


Abb. 6: Vergleich der Stoffmengen  $n_i^a$  und  $n_i^\sigma$  für hohe (schwarz schraffiert) sowie für niedrige Bulkkonzentrationen (rot) im Exzessgrößenformalismus (links) und Absolutgrößenformalismus (rechts).

Bei der Adsorption reiner Gase kann also durch das Arbeiten bei niedrigem oder moderatem Druck eine Annäherung der gemessenen Exzessesstoffmenge an die absolut adsorbierte Menge realisiert werden. Bei der Flüssigphasenadsorption kann dies durch starke Verdünnung der zu adsorbierenden Komponente in einem Lösungsmittel erreicht werden.

### 2.1.4 Relativer und reduzierter Adsorptionsexzess

Wie Abb. 4 zeigt, bestimmt die Lage der GDS die Größe der Bilanzräume im Exzessgrößenformalismus und damit die bilanzierte Exzessesstoffmenge  $n_i^\sigma$ . Nach Gl. (3) hängt  $n_i^\sigma$  vom Volumen  $V^{b,0}$  der Bulkphase ab. Je weiter die GDS formal von der realen Grenzfläche entfernt liegt (Abstand  $z$  wird größer), desto kleiner wird  $n_i^\sigma$ . Der *relative* und der *reduzierte* Adsorptionsexzess sind spezielle Ausdrücke, die so gewählt werden, dass sie unabhängig von der Lage der GDS sind [13]. Dazu wird  $V^{b,0}$  aus Gl. (3) mittels Linearkombination verschiedener Exzessesstoffmengen eliminiert.

Relativer Adsorptionsexzess

Man formuliert die Exzessstoffmengen der Komponenten 1 und 2 einer binären Mischung:

$$n_1^\sigma = n_1 - c_1^b V^{b,0}, \quad (9)$$

$$n_2^\sigma = n_2 - c_2^b V^{b,0}, \quad (10)$$

eliminiert  $V^{b,0}$  und definiert die *relative Exzessstoffmenge*  $n_2^{\sigma(1)}$  von 2 bezüglich 1:

$$n_2^\sigma - n_1^\sigma \frac{c_2^b}{c_1^b} = n_2 - n_1 \frac{c_2^b}{c_1^b} = n_2^{\sigma(1)}. \quad (11)$$

Analog lässt sich die relative Exzessstoffmenge  $n_1^{\sigma(2)}$  von 1 bezüglich 2 aufschreiben. Der mittlere Term von Gl. (11) enthält nur noch experimentell gut bestimmbare Größen und kann somit als Messvorschrift verstanden werden. Bezieht man die Exzessstoffmenge auf die Adsorbensmasse  $m_s$ , erhält man den *relativen Adsorptionsexzess*:

$$\Gamma_2^{(1)} = \frac{n_2^{\sigma(1)}}{m_s}. \quad (12)$$

Reduzierter Adsorptionsexzess

Man formuliert die Exzessstoffmenge  $n_i^\sigma$  der betrachteten Komponente  $i$  einer Mischung und den Stoffmengenexzess  $n^\sigma$  der gesamten Mischung:

$$n_1^\sigma = n_1 - c_1^b V^{b,0}, \quad (13)$$

$$n^\sigma = n^0 - c^b V^{b,0}, \quad (14)$$

und berücksichtigt die Stoffmengen- und Konzentrationsbilanzen einer binären Mischung:

$$n^0 = n_1 + n_2; \quad n^\sigma = n_1^\sigma + n_2^\sigma, \quad (15)$$

$$c^b = c_1^b + c_2^b. \quad (16)$$

Eliminiert man wieder  $V^{b,0}$  durch Linearkombination von Gl. (13) und Gl. (14), definiert man die reduzierte Exzessstoffmenge  $n_i^{\sigma(n)}$  der Komponente  $i$ :

$$n_i^\sigma - n^\sigma x_i^b = n_i - n^0 x_i^b = n_i^{\sigma(n)}. \quad (17)$$

Da als Messgröße meist die Änderung des Molenbruchs der Komponente  $i$  durch die Adsorption dient, folgt für den *reduzierten Adsorptionsexzess*:

$$\Gamma_2^{(n)} = \frac{n_i^{\sigma(n)}}{m_s}. \quad (18)$$

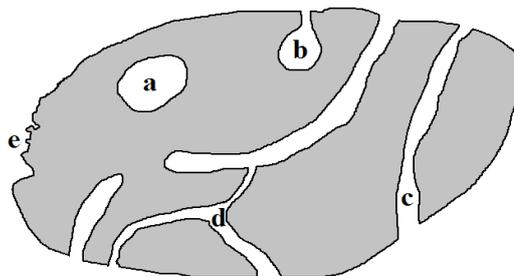


Im Falle verdünnter Lösungen, in denen die Komponente 1 als Lösemittel angesehen werden kann und somit  $x_1^b \rightarrow 1$  gilt, entsprechen sich relativer und reduzierter Adsorptionsexzess nahezu. In diesen Fällen können beide Exzessfunktionen gegen den Gleichgewichtsmolenbruch aufgetragen werden. Grundlegend ist somit die Nutzung des reduzierten Adsorptionsexzesses zur Quantifizierung der Adsorption aus binären flüssigen Mischungen vorzuziehen, wie es auch laut IUPAC empfohlen wird [18].

## 2.2 Poröse Materialien

Poröse Festkörper zeichnen sich durch ihre hohe spezifische Oberfläche aus und werden z.B. in der heterogenen Katalyse, Stofftrennung, Chromatographie oder Gasspeicherung angewendet. Mit steigender spezifischer Oberfläche, die mehrere tausend Quadratmeter pro Gramm Feststoff betragen kann, nimmt die Anzahl möglicher Adsorptionsplätze zu, was den Grad der technischen Nutzbarkeit von Adsorptionsphänomenen erhöht. Eine hohe spezifische Oberfläche folgt aus der hohen Porosität des Festkörpers, die als Verhältnis des Porenvolumens zum scheinbaren äußeren Volumen eines Materials definiert ist.

Als Poren können Hohlräume, Zwischenräume oder Kanäle innerhalb eines Partikels oder in einer Schüttung feindisperser Partikel bezeichnet werden. Für Adsorptions-, Diffusions- und Katalyse-Prozesse ist die Zugänglichkeit der Poren wichtig, weshalb diese oft nach der Zugänglichkeit klassifiziert werden (s. Abb. 8).



- a) abgeschlossene Poren; b) Flaschenhalsporen; c) durchgehende Poren;  
d) verbundene Poren; e) Oberflächenrauigkeit

Abb. 8: Schematische Darstellung unterschiedlicher Porenformen nach [13].

Poren der Kategorie a) sind für Fluide nicht zugänglich und somit für die Adsorption inaktiv. Dennoch haben sie Einfluss auf Eigenschaften wie Wärmeleitfähigkeit oder mechanische Stabilität des Festkörpers. Poren der Kategorien b), c), d) und e) stellen offene Poren dar. Diese können einseitig oder beidseitig geöffnet und verzweigt sein.

Poren werden auch nach ihrer Form (Zylinder, Schlitzporen, Trichter, Flaschenhalsporen) unterschieden, wobei sich der Durchmesser des Porenzugangs und der des eigentlichen

Hohlraums deutlich unterscheiden können [20]. Poren mit einem homogenen Durchmesser  $d$  sind laut IUPAC wie folgt definiert [21]:

- Mikroporen  $d < 2 \text{ nm}$ 
  - Ultramikroporen  $d < 0,7 \text{ nm}$
  - Supermikroporen  $d = 0,7 \text{ nm} - 2 \text{ nm}$
- Mesoporen  $d = 2 - 50 \text{ nm}$
- Makroporen  $d > 50 \text{ nm}$

Festkörper mit vielen Mikroporen weisen oft eine hohe Adsorptionskapazität auf. Liegen hingegen viele Meso- und Makroporen vor, so ist eine schnelle Diffusion von Fluiden möglich, da der Durchmesser von Meso- und Makroporen den kinetischen Moleküldurchmesser von einfachen Fluidmolekülen weit übersteigt. Die textuellen Eigenschaften wie Porenweite und -form bestimmen also die technische Nutzbarkeit der Festkörper, z.B. die Trennleistung bei Adsorptionsprozessen, welche auf drei Effekten beruht: dem *sterischen*, dem *kinetischen* und dem *Gleichgewichtseffekt*. Der sterische Effekt ist eine Art Siebwirkung: Kleine Teilchen können in das Porensystem diffundieren, größere nicht. Der kinetische Effekt ist durch unterschiedliche Diffusionsgeschwindigkeiten von Fluidmolekülen bestimmt. Der Gleichgewichtseffekt wieder leitet sich aus der Lage des Sorptionsgleichgewichtes ab. Hier sind z.B. die Polarisierbarkeit oder der Dipolcharakter von Adsorptiv und Adsorbens entscheidend. Für jedes Trennproblem sollte ein spezielles Adsorbens ausgewählt werden [4].

Eine wichtige Stoffgruppe sind kohlenstoffbasierte poröse Materialien mit großen spezifischen Oberflächen, hoher Stabilität und Eignung zur Oberflächenmodifizierung. Sie können z.B. durch Pyrolyse von Polymer-Präkursoren oder Carbonisierung anorganischer, poröser Materialien hergestellt werden und finden breite Anwendung in adsorptionsbasierten technischen Prozessen [10, 11, 22, 23], wie z.B. Gasspeicherung und -reinigung und heterogene Katalyse, oder werden als Elektrodenmaterial genutzt [24–27]. Sie weisen oft eher unpolare Oberflächen auf, so dass unspezifische van der Waals-Wechselwirkungen mit den Adsorptivmolekülen überwiegen. Ihr Eigenschaftsprofil kann z.B. durch Oxidation, Funktionalisierung oder die Herstellung aus Ausgangsstoffen wie Polymeren oder Naturstoffen (Holz, Kokosshalen) beeinflusst werden [3, 9, 12, 28]. Chemische und damit energetische Modifikationen beeinflussen auch die textuelle Beschaffenheit der Materialien [29].

Poröse Kohlenstoffmaterialien können so genannte *hierarchische* Porenstrukturen aufweisen, was bedeutet, dass Porensysteme verschiedener Dimension, hier die Mikro- und Meso- oder Makroporensystem, miteinander in Verbindung stehen [30]. Neben den Aktivkohlen, welche

vorrangig mikroporös sind, haben hierarchische Kohlenstoffmaterialien eine herausragende Bedeutung für technische Prozesse: Die hohe Adsorptionskapazität durch Mikroporen und gute Diffusionseigenschaften durch Meso- und Makroporen gewährleisten einen schnellen Transport von Fluidteilchen in das mikroporöse System. Dies kann besonders für kinetisch limitierte Prozesse vorteilhaft sein. Das hohe Anwendungspotential der hierarchischen Kohlenstoffmaterialien folgt also einerseits aus der großen energetisch aktiven Oberfläche und andererseits aus dem nicht zu stark limitierten Stofftransport [31].

### **2.3 Textuelle und energetische Heterogenität von Adsorbentien**

Das Zusammenspiel aus Oberflächentextur und -energie bestimmt das Anwendungspotenzial von Adsorbentien, woraus die Relevanz der Ermittlung vertrauenswürdiger textueller und energetischer Informationen folgt. Die Textur poröser Adsorbentien (BET-Oberfläche, Porenweitenverteilungen, Porenvolumina usw.) kann durch Gasadsorptionsexperimente bereits recht gut abgeschätzt werden, wobei auch sie weiterhin ein aktueller Forschungsgegenstand ist [32]. Vertrauenswürdige Oberflächenenergien hingegen, z.B. Adsorptionsenergieverteilungen, können bisher nur bedingt gewonnen werden [33]. Es ist deshalb sinnvoll, die Charakterisierung poröser Adsorbentien durch Methoden wie die Adsorption von Dämpfen, Experimente zur Flüssigphasenadsorption oder Immersionsexperimente zu erweitern, die sensibel für die Verteilung der Adsorptionszentren sind. Alle Methoden haben gemein, dass sich die Einflüsse der strukturellen und der energetischen Eigenschaften des Festkörpers im jeweiligen Messergebnis überlagern. Dabei ist die Sensitivität für die eine oder andere Eigenschaft jedoch verschieden. Darum sind die gegenseitige Korrelation und Abstützung von Ergebnissen unterschiedlicher Methoden wichtig. Durch Kombination der stets modell-gestützten Informationen kann deren Vertrauenswürdigkeit erhöht werden. In den folgenden Kapiteln werden die zugänglichen Informationen der genannten Methoden aufgezeigt.

#### **2.3.1 Informationen aus Gas- und Dampfsorptionsisothermen**

Die Gasadsorption von Stickstoff ( $N_2$ ) oder Argon (Ar) gilt als adsorptive Standardmethode. In Abb. 9 ist die derzeitige Klassifizierung von Gasadsorptionsisothermen [34] dargestellt, die zur Diskussion der Messdaten in dieser Arbeit benötigt wird.

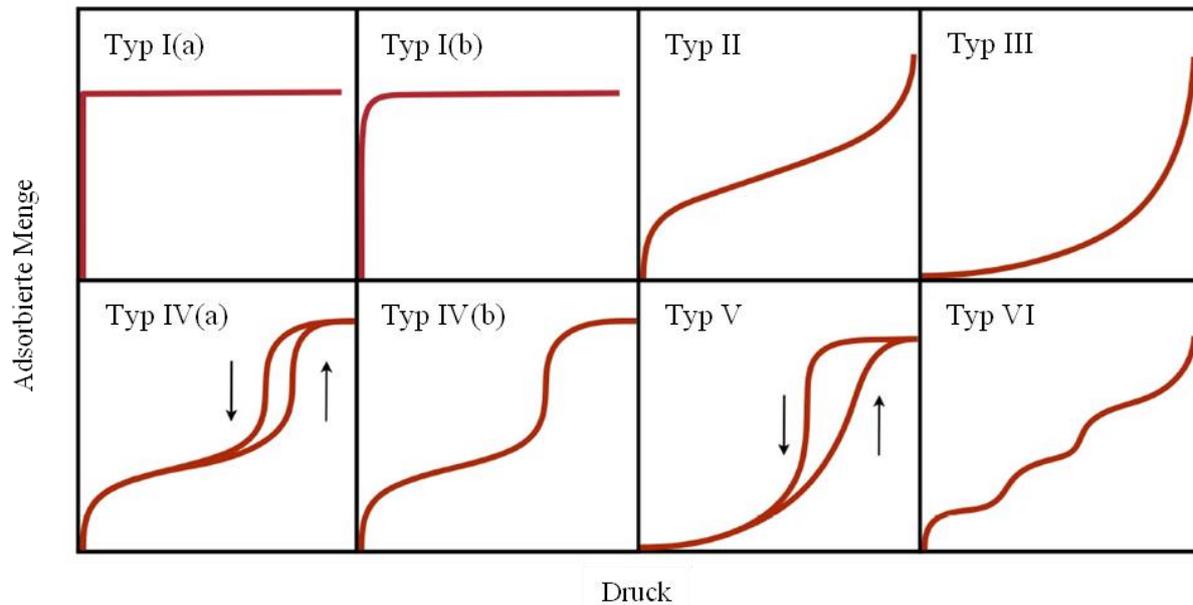


Abb. 9: IUPAC-Klassifikation von Standardisothermen der Gasadsorption, nach [35].

Aus den vermessenen Ad- und Desorptionsisothermen sind textuelle und energetische Informationen zugänglich. So sind z.B. Aussagen über die Verteilung der vorliegenden Porenweiten oder darüber möglich, wie stark die Poren im System gewunden sind (*Tortuosität*). Die Durchführung der Experimente und die modellgestützte Auswertung sind genormt. Insbesondere textuelle Informationen wie die spezifische Oberfläche oder Porenweitenverteilung können als standardisierte Werte angegeben werden, die allerdings auf die Gasadsorption von Stickstoff bei 77 K und Argon bei 87 K beschränkt sind [36].

Im Gegensatz dazu ist die Sorption von Dämpfen nicht genormt. Mit dieser Methode können zusätzliche Informationen gewonnen werden, indem z.B. verschiedene Adsorptive eingesetzt werden oder bei unterschiedlichen Temperaturen gemessen wird. Informationen über die chemische Zusammensetzung der Adsorbensoberfläche können erhalten werden, wenn Adsorptive mit unterschiedlichen chemischen Eigenschaften eingesetzt werden. Die Dampfadsorption kann als Bindeglied zwischen der Gas- und der Flüssigphasenadsorption dienen.

### 2.3.1.1 Spezifische Oberfläche und Porenvolumen

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche aus Gasadsorptionsisothermen geht ursprünglich auf Ideen von Irving Langmuir zurück [37]. Er beschrieb idealisierte Wechselwirkungen zwischen Gasteilchen und den Atomen ebener Feststoffoberflächen. Atome an der Oberfläche unterscheiden sich von denen im Inneren des Feststoffes, da sie chemisch nicht gesättigt sind. Das unausgewogene Kräftegleichgewicht führt nach Langmuir zu einem Kraftfeld, das dafür sorgt, dass ein Gasteilchen bei Kontakt mit Oberflächenatomen

nicht vollkommen elastisch abgestoßen wird, sondern etwas länger in Grenzflächennähe verweilt. Die Verweilzeit hängt von der Wechselwirkungsstärke ab. Danach tritt das Gasteilchen wieder zurück in die Gasphase. Die idealisierte Theorie beschreibt:

- ein dynamisches Gleichgewicht zwischen Adsorption und Desorption,
- die Ausbildung lediglich einer monomolekularen Schicht,
- keine Wechselwirkungen zwischen den Adsorbateilchen

und ist deshalb vor allem für Systeme mit starken Adsorbens-Adsorbat-Wechselwirkungen geeignet, wie sie bei der Chemisorption vorliegen. Zur Bestimmung der *Monoschichtkapazität*, also der Anzahl  $N^0$  der möglichen Adsorptionsplätze in einer Monolage, aus Gasadsorptions-isothermen wird der so genannte *Langmuir-Plot* verwendet [36]:

$$\frac{p}{N^a} = \frac{1}{N^0 b_L} + \frac{p}{N^0} \quad (21)$$

mit der Anzahl  $N^a$  belegter Adsorptionsplätze bei einem bestimmten Druck  $p$  und dem Adsorptionskoeffizienten  $b_L$ , der die Stärke der Adsorbens-Adsorbat-Wechselwirkungen beinhaltet. Trägt man  $p/N^a$  gegen  $p$  auf, findet man für viele Adsorptionssysteme lineare Zusammenhänge in genormten Druckbereichen, sodass die Monoschichtkapazität  $N^0$  anhand des Anstieges und Ordinatenschnittpunktes bestimmt werden kann. Bei Kenntnis des Bedeckungsquerschnittes bzw. Platzbedarfs eines Adsorptivteilchens kann daraus die spezifische Oberfläche des Festkörpers berechnet werden, die bis heute ein wichtiges Charakterisierungsmerkmal für technisch genutzte Adsorbentien ist [13, 37–39].

Brunauer, Emmett und Teller erweiterten die Langmuir-Theorie und entwickelten die sogenannte BET-Gleichung [40]. Die weniger idealisierte BET-Theorie beschreibt:

- ein dynamisches Gleichgewicht zwischen Adsorption und Desorption,
- eine Mehrschichtadsorption,
- keine lateralen Wechselwirkungen zwischen Adsorbat-Teilchen,
- energetisch homogene Adsorptionsplätze an Oberfläche bzw. in einer Schicht,
- eine Änderung der Adsorptionsenergie von Schicht zu Schicht,
- einen konstanten Bedeckungsgrad in jeder Schicht im Gleichgewicht.

Zur Ermittlung der Monoschichtkapazität  $N^0$  und damit der spezifischen Oberfläche des Feststoffes wird der BET-Plot verwendet [35]:

$$\frac{p}{N^a (p^0 - p)} = \frac{1}{N^0 C} + \frac{(C-1)}{N^0 C} \frac{p}{p^0} \quad (22)$$

mit der BET-Konstante  $C$  und dem Sättigungsdampfdruck  $p^0$  des Adsorptivs bei der jeweiligen Messtemperatur. Erneut lässt sich  $N^0$  aus dem Anstieg und Ordinatenabschnitt ermitteln.

Bei Stickstoffadsorption liegt der auswertbare lineare Bereich oft im Relativdruckbereich  $p/p^0 \approx 0,05-0,35$ . Doch ist eine ermittelte BET-Oberfläche nicht als „wahre Oberfläche“ zu interpretieren, da auch die BET-Theorie noch idealisiert ist. BET-Oberflächen haben sich lediglich als gut standardisierte Vergleichswerte etabliert. Erstens ist die Wahl des Adsorptivs wichtig. Für  $N_2$ -Moleküle ist bekannt, dass deren Quadrupolmoment zu spezifischen Wechselwirkungen führen kann, z.B. mit Oberflächenhydroxylgruppen. Dies beeinflusst die räumliche Orientierung der  $N_2$ -Moleküle an der Adsorbensoberfläche, wodurch sich der Platzbedarf der  $N_2$ -Moleküle ändert [41, 42]. Oft wird deshalb heute die Argon-Adsorption bevorzugt. Zweitens kann eine starke Porenkrümmung dazu führen, dass Adsorbateilchen nicht vollständig mit der inneren Oberfläche in Kontakt stehen. Gerade für mikroporöse Festkörper ist die ermittelte BET-Oberfläche deshalb oft fehlerbehaftet. Hinzu kommt, dass die Ausbildung mehrerer Adsorbatschichten hier oft nicht möglich ist. Dann ist es zielführend, den linearen Bereich des BET-Plots bei niedrigeren Relativdrücken zu bestimmen. Der lineare Auswertebereich ist so zu wählen, dass folgende Kriterien erfüllt werden, die die Objektivität bei der Bestimmung der Monolagenausbildung erhöhen [43]:

1. Der Term  $N^a(p^0 - p)$  muss mit steigendem Relativdruck stetig ansteigen.
2. Die ermittelte BET-Konstante  $C$  muss positiv sein.
3. Der Auswertebereich muss den Datenpunkt mit abgeschlossener monomolekularer Belegung beinhalten.

Eine weitere wichtige Struktureigenschaft poröser Materialien ist das zugängliche Porenvolumen. Das Gesamtporenvolumen bestimmt die Adsorptionskapazität, wobei Mikro-, Meso- und Makroporenvolumina unterschieden werden. Das Gesamtporenvolumen wird oft mit der Gurvich-Regel ermittelt. Besitzt die Isotherme bei Drücken nahe  $p^0$  ein Plateau, wird die absolut adsorbierte Stoffmenge  $n^a$  bei  $p/p^0 \approx 0,98$  abgelesen und davon ausgegangen, dass hier das gesamte zugängliche Porenvolumen mit Adsorbat gefüllt ist, dessen Dichte genähert der Dichte  $\rho_{Fl}$  des flüssigen Adsorptivs bei Messtemperatur entspricht. Das Porenvolumen  $V_G$  nach Gurvich kann dann über  $\rho_{Fl}$  und die Molmasse  $M_{ads}$  des Adsorptivs abgeschätzt werden:

$$V_G = \frac{n^a M_{Ads}}{\rho_{Fl}}. \quad (23)$$

Mit geringerer Genauigkeit kann Gl. (23) auch z.B. zur Abschätzung von Mikroporenvolumina genutzt werden, indem  $n^a$  bei niedrigeren Relativdrücken, d.h. nach Füllung des Mikroporenvolumens, abgelesen wird. Dabei ist zu beachten, dass sich die Dichten der Adsorbatphase, gerade in Mikroporen, und der Bulkphase des Adsorptivs durchaus signifikant unterscheiden können. Auch lässt sich die Füllung des Mikroporenvolumens schwer abgrenzen, da zugleich Monoschichtadsorption in Meso- und Makroporen stattfindet.  $n^a$  und folglich das Mikroporenvolumen werden dann zu groß abgeschätzt. Deshalb sollten diese Näherungswerte nur als Vergleich zwischen Adsorbenzien dienen, die eine ähnliche Oberflächenchemie aufweisen.

Um das Mikroporenvolumen quantitativ zu bestimmen, nutzt man heute die DR-Gleichung nach Dubinin und Radushkevich [44]. Das DR-Modell geht auf Polanyi's Idee zurück [45], das Adsorptionspotential als die Arbeit zu definieren, die notwendig ist, um ein Mol adsorbierter Teilchen aus der Grenzphase in die Bulkphase zu transportieren. Die Arbeit wird somit gegen die attraktiven Adsorbens-Adsorbat- und Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen verrichtet. Das Adsorptionspotential ist ein Maß für die Wechselwirkungsstärke des jeweiligen Adsorptivs mit der Festkörperoberfläche. Das DR-Modell postuliert [44]:

1. Es gibt eine amorphe, flüssigkeitsartige Adsorbatphase in Mikroporen.
2. Das Adsorptionspotential für eine bestimmte adsorbierte Menge ist unabhängig von  $T$ .
3. Der *Affinitätskoeffizient*  $\beta$  ist ein relatives Adsorptionspotential des Adsorptivs bezogen auf das Standardadsorptiv Benzen.

Das Mikroporenvolumen  $W$  wird über die folgende Form der DR-Gleichung berechnet:

$$\ln W = \ln W_0 - \left( \frac{RT}{\beta E_0} \ln \frac{p^0}{p} \right)^2. \quad (24)$$

$E_0$  wird als *charakteristische Energie* bezeichnet und ist abhängig von der Mikroporenstruktur. Trägt man  $\ln W$  gegen  $\ln^2(p^0/p)$  auf (s. Abb. 10), gehen  $E_0$ ,  $\beta$ ,  $R$  und  $T$  in den Anstieg der Kurve ein. Mittels Regression des linearen Bereichs wird das limitierende Mikroporenvolumen  $W_0$  als Ordinatenabschnitt bestimmt. Der lineare Bereich ist typischerweise im mittleren Teil der Mikroporenadsorption bei Relativdrücken  $p/p^0$  von  $10^{-4}$  bis  $10^{-1}$  zu finden.

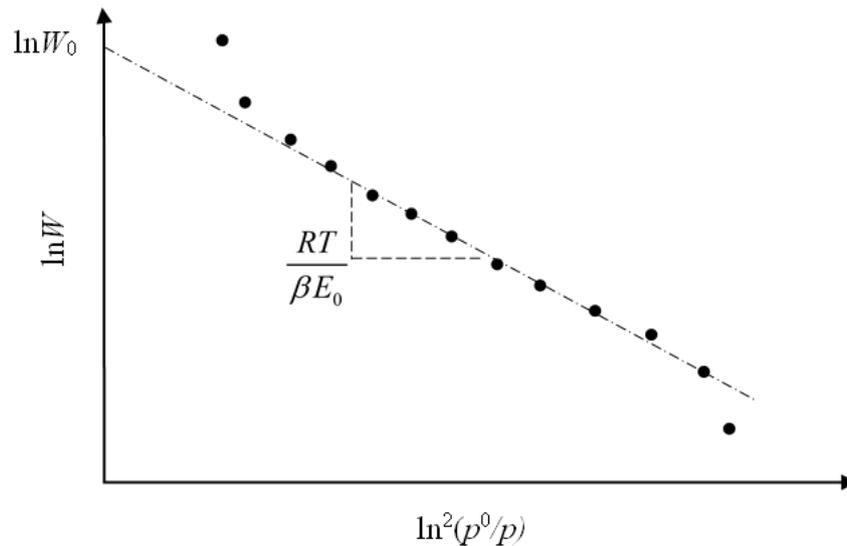


Abb. 10: Schematische Darstellung eines DR-Plots mit Anstieg und Achsenabschnitt.

### 2.3.1.2 Porenweitenverteilung

Die Ermittlung von Mesoporenweitenverteilungen nach Barrett, Joyner und Halenda (BJH) ist eine Standardmethode zur Charakterisierung poröser Festkörper. Sie beruht auf der Kelvin-Gleichung, die den kritischen Kondensationsdruck  $p^*$  eines Fluids mit dem freien Kernradius  $r_m$ , z.B. in einer Zylinderpore, korreliert [46]:

$$\ln\left(\frac{p^*}{p^0}\right) = -\frac{2\gamma V_m \cos(\alpha)}{RT r_m} \quad (25)$$

mit der Oberflächenspannung  $\gamma$  und dem molaren Volumen  $V_m$  des flüssigen Adsorptivs und dem Kontaktwinkel  $\alpha$  zwischen Flüssigkeit und Adsorbensoberfläche. Kleine Kontaktwinkel ( $\alpha < 90^\circ$ ) bedeuten einen konkaven Flüssigkeitsmeniskus in der Pore und eine gute Benetzung der Adsorbensoberfläche. Nach Gl. (25) tritt in einer Pore bereits Kapillarkondensation auf, wenn der Kondensationsdruck  $p^*$  unterhalb des Sättigungsdampfdruckes  $p^0$  liegt. Je kleiner die Pore, desto geringer  $p^*$ . Das Auftreten der Kondensation hängt somit vom Porenradius  $r$  ab.

Zur BJH-Auswertung wird der Desorptionsast der Isotherme genutzt. Es wird angenommen, dass die Mesoporen ausgehend von der inneren Längsachse in Richtung der Porenwände lagenweise entleert werden (vgl. Abb. 11). Aus der desorbierten Stoffmenge kann das frei gewordene Porenvolumen berechnet werden. Der frei gewordene Kernradius  $r_m$  ergibt sich aus dem Gesamtradius der Pore  $r$  abzüglich der übrigen Adsorbatschichtdicke  $t$  [38].

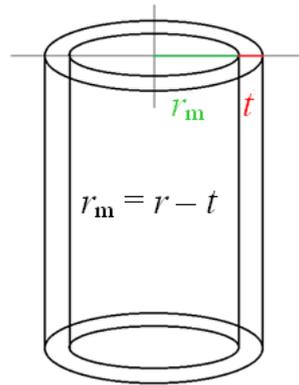


Abb. 11: Modell einer teilentleerten Pore mit Radius  $r$ , Kernradius  $r_m$  und Adsorbatschichtdicke  $t$ .

Die Adsorbatschichtdicke  $t$  kann durch halbempirische Gleichungen berechnet werden. Ersetzt man den freien Kernradius  $r_m$  in Gl. (25) durch  $r - t$ , so kann der Porenradius  $r$  für einen bestimmten relativen Kondensationsdruck  $p^*/p^0$  berechnet werden. Gl. (25) lässt sich für verschiedene Porenformen anpassen. Der auswertbare Isothermenbereich ist für die BJH-Methode meist auf Relativdrücke zwischen  $p/p^0 = 0,5-0,995$  beschränkt und es wird stets eine homogene Dichteverteilung in der gesamten Adsorbatschicht angenommen [46].

Zur Beschreibung der Wechselwirkung von Fluiden mit harten Wänden von Festkörpern wird heute verstärkt die *Dichtefunktionaltheorie* (DFT) genutzt [47, 48]. Der Name rührt daher, dass das großkanonische Potential  $\Omega$  eines inhomogenen Systems als Funktion der Dichte ausgedrückt wird. Da die Dichte selbst wieder eine Funktion des Abstandes von der Porenwand ist, ist  $\Omega$  ein *Funktional* der Dichte. Zur Berechnung von Mikro- und Mesoporenweitenverteilungen, welche auch Bestandteil der Software kommerzieller Adsorptionsautomaten ist, wird also ausgenutzt, dass die inhomogene Dichteverteilung im Adsorbat im Gleichgewicht von der Porenweite abhängig ist. Für jede Porenweite wird aus der druckabhängigen Teilchendichteverteilung eine theoretische Lokalisotherme vorausgerechnet, sodass ein Pool theoretischer Lokalisothermen existiert.

Soll aus einer experimentellen Adsorptionsisotherme nun eine Porenweitenverteilung berechnet werden, ist stets die folgende *Adsorptionsintegralgleichung* zu lösen:

$$N_t(p) = \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} N_1(p, r) f(r) dr; \quad T = \text{konst.} \quad (26)$$

mit der experimentellen Adsorptionsisotherme  $N_t(p)$ , auch *Totalisotherme* genannt, der *Lokalisotherme*  $N_1(p, r)$ , die den lokalen Porenausfüllungsgrad von Poren des Radius  $r$  beim jeweiligen Druck  $p$  beschreibt, und der gesuchten Porenradien- oder Porenweitenverteilungsfunktion  $f(r)$ . Da Gl. (26) aus mathematischer Sicht ein *ill-posed problem* darstellt, sind hier Regularisierungsverfahren anzuwenden [33, 49].

### 2.3.1.3 Energetische Heterogenität

Für die Bestimmung energetischer Eigenschaften wie der Adsorptionsenergieverteilung auf der Oberfläche poröser Festkörper oder der beladungsabhängigen Adsorptionseenthalpie gibt es keine genormten Methoden, obwohl viele Modelle erforscht und verwendet werden [13].

Zur Ermittlung von Adsorptionsenergieverteilungen (AEVs) ist eine Adsorptionsintegralgleichung (AIG) der folgenden Form zu lösen:

$$N_t(p) = \int_{\varepsilon_{\min}}^{\varepsilon_{\max}} N_l(p, \varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon; \quad T = \text{konst.} \quad (27)$$

mit der experimentellen Adsorptionsisotherme  $N_t(p)$ , also der *Totalisotherme*, der *Lokalisotherme*  $N_l(p, \varepsilon)$ , die von den Adsorptionszentren einer molaren Adsorptionsenergie  $\varepsilon$  beim jeweiligen Druck  $p$  abhängt, und der gesuchten AEV  $f(\varepsilon)$ . Dabei gibt  $F(\varepsilon) d\varepsilon$  den prozentualen Anteil der Adsorptionszentren an, deren molare Energien  $\varepsilon$  sich im Energieintervall  $[\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon]$  befinden.

Gl. (27) ist erneut ein *ill-posed problem*. Will man vertrauenswürdige AEVs berechnen, sind wieder Regularisierungsverfahren anzuwenden. Diese sollten dergestalt sein, dass sie anhand einfacher Kriterien für die AEV quantitative Abschätzungen der Güte der Rückrechnung bzw. die Konvergenzordnung des Verfahrens liefern [33, 49].

Im Unterschied zu Porenweiten werden Adsorptionsenergien aus Messdaten bei sehr niedrigen Relativdrücken berechnet, d.h. die Isothermen müssen im niedrigen Druckbereich viele eng gesetzte Messpunkte aufweisen. Eine Schwierigkeit ist, dass sich auch hier energetische und textuelle Informationen überlagern, da z.B. nicht nur funktionelle Gruppen auf der Oberfläche, sondern auch Ecken und Kanten energetisch aktive Zentren darstellen.

Die Lokalisothermen, auch *Kerne* der AIG genannt, können erneut unter Nutzung der Dichtefunktionaltheorie (DFT) berechnet werden. Dabei ist es notwendig, die Festkörper-Oberfläche in Bereiche mit höherer und niedriger molarer Adsorptionsenergie  $\varepsilon$  einzuteilen. Die energetische Einteilung ist nur ideal, wenn das Adsorbens unporös ist und voneinander verschiedene Adsorptionszentren unabhängig voneinander und entsprechend ihrem Anteil zur Adsorption beitragen. Man erkennt die Limitierungen der Methode.

Eine weitaus einfachere, wenngleich stark eingeschränkte energetische Charakterisierung ermöglicht das Henry-Gesetz, das den einfachsten empirischen Zusammenhang zwischen dem Gleichgewichtsdruck und der spezifischen adsorbierten Stoffmenge darstellt [13]:

$$\Gamma^a = \frac{n^a}{m_s} = k_H p \quad (28)$$

Bei sehr kleinen Drücken weisen fast alle Gasadsorptionsisothermen ein Henry-Gebiet auf, d.h. die spezifische adsorbierte Stoffmenge  $\Gamma^a$  wächst nahezu linear mit dem Gleichgewichtsdruck. Aufgrund des geringen Bedeckungsgrades der Adsorbensoberfläche sind die Wechselwirkungen zwischen den Adsorbateilchen noch vernachlässigbar, woraus ein konstantes Adsorptionspotential folgt, das durch die Henry-Konstante  $k_H$  ausgedrückt wird, die also ein Maß für die Stärke der Adsorbens-Adsorbat-Wechselwirkungen ist. Gl. (28) kann als Zustandsgleichung für ein *ideal zweidimensional adsorbiertes* Gas betrachtet werden [13].

Die Annahme eines konstanten Adsorptionspotenzials ist jedoch nur dann realistisch, wenn die Oberfläche energetisch homogen ist [13]. Informationen zur energetischen Heterogenität eines Adsorbens sind dennoch eingeschränkt möglich, indem z.B. die Henry-Konstanten der Adsorption verschiedener Gase an ein- und demselben Adsorbens verglichen werden. Dabei müssen Art und chemische Natur der Adsorptive gezielt gewählt werden. Die Methode kann auch zum Vergleich der Adsorptionspotenziale eines Gases an verschiedenen Adsorbentien genutzt werden.

Beladungsabhängige molare Adsorptionseenthalpien  $\Delta_{\text{ads}}H_m$  lassen sich mittels der Clausius-Clapeyron-Gleichung berechnen:

$$\frac{d(\ln p)}{d(1/T)} = -\frac{\Delta_{\text{ads}}H_m}{R} \quad (29)$$

Die Annahmen, die der Clausius-Clapeyron-Gleichung bei Flüssig-Dampf-Gleichgewichten zugrunde liegen, lassen sich genähert auch für Adsorptionsgleichgewichte nutzen [50]:

1. Eine kondensierte Phase (Adsorbatphase) steht im Gleichgewicht mit einer gasförmigen Bulkphase.
2. Bei Temperatur- bzw. Druckänderung ist die Änderung des molaren Volumens der Adsorbatphase wesentlich kleiner als die der Gasphase.
3. Die Gasphase wird als ideales Gas angenommen.

Aus der gemessenen Abhängigkeit des Drucks  $p$  von der Temperatur  $T$  berechnet man mit Gl. (29) die molare Adsorptionseenthalpie für eine bestimmte adsorbierte Menge. Wiederholt man die Messung für andere adsorbierte Mengen, so lässt sich die Adsorptionseenthalpie als Funktion der Beladung des Adsorbens abbilden. Aus der Abhängigkeit von der Beladung

wieder lassen sich Aussagen über die chemische Natur der Adsorbensoberfläche ableiten, insbesondere bei niedrigen Beladungen [29].

Praktisch müssen dazu Gasadsorptionsisothermen bei unterschiedlichen Temperaturen vermessen werden. Da sich das Adsorptionsgleichgewicht mit steigender Temperatur in Richtung Gasphase verschiebt, wird sich die adsorbierte Menge mit steigender Messtemperatur verringern. An den Isothermen wird bei einer bestimmten adsorbierten Menge der jeweilige Gleichgewichtsdruck der Isotherme bestimmt (Isostere), vgl. Abb. 12.

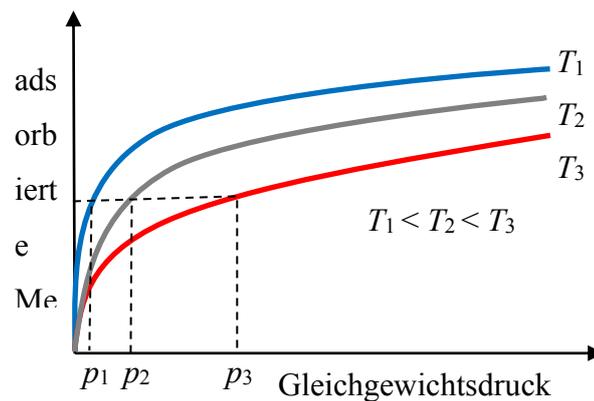


Abb. 12: Bestimmung der isosteren Adsorptionseenthalpie aus Gas- oder Dampfadsorptions-isothermen bei verschiedenen Messtemperaturen.

### 2.3.2 Informationen aus Flüssigphasenisothermen

Der Informationsgehalt von Gleichgewichtsdaten der Flüssigphasenadsorption unterscheidet sich von dem der Gasadsorption. Zur Charakterisierung von Festkörpern wird die bevorzugte Adsorption einer Komponente aus einer binären Mischung genutzt [18]. Im Gleichgewicht unterscheidet sich die Adsorbat-Zusammensetzung von der flüssigen Bulkzusammensetzung [51]. Gemessen wird der reduzierte Adsorptionsexzess  $\Gamma_i^{(n)}$  (vgl. Gl. (18)):

$$\Gamma_i^{(n)} = \frac{n_i^{\sigma(n)}}{m_s} = \frac{n^0 (x_i^0 - x_i^b)}{m_s} \quad (30)$$

mit der Exzessstoffmenge  $n_i^{\sigma(n)}$  der Komponente  $i$ , der Adsorbensmasse  $m_s$ , der Gesamtstoffmenge  $n^0$  an Adsorptiv und den Molenbrüchen  $x_i^0$  bzw.  $x_i^b$  der Bulkphase vor der Adsorption bzw. im Adsorptionsgleichgewicht. Die Auftragung von  $\Gamma_i^{(n)}$  gegen den Gleichgewichtsmolenbruch  $x_i^b$  bei konstanter Temperatur liefert eine *Adsorptionsexzessisotherme* [18]. Die Grundtypen von Adsorptionsexzessisothermen aus der Flüssigphase wurden von Schay und Nagy systematisiert [52].

In Abb. 13 ist die Klassifizierung von Adsorptionsexzessisothermen binärer flüssiger Mischungen dargestellt, die zur Diskussion der Messdaten in dieser Arbeit benötigt wird.

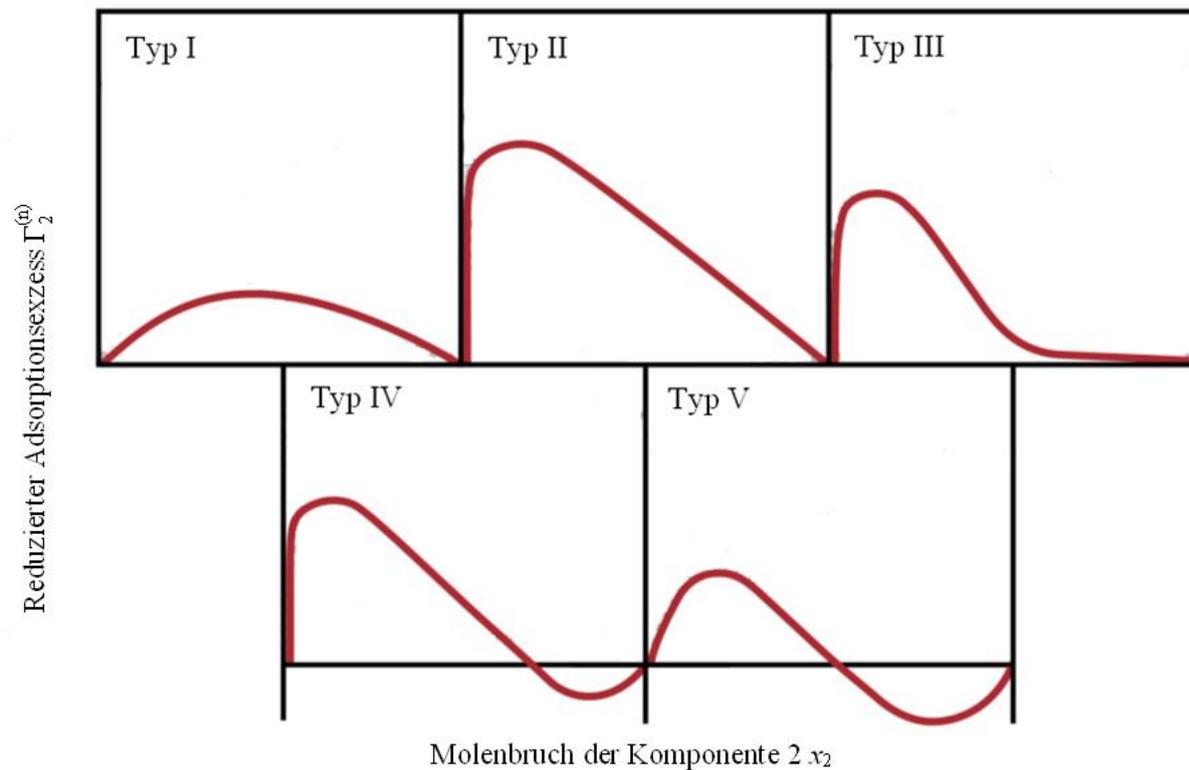


Abb. 13: Reduzierter Adsorptionsexzess; Klassifikation von Standardisothermen nach Schay und Nagy, Darstellung nach [35].

Bei der Flüssigphasenadsorption kommt es immer zur Konkurrenzadsorption der beteiligten Komponenten. Welche bevorzugt adsorbiert wird und wie stark diese Bevorzugung ist, liefert Informationen über die chemische Natur der Adsorbensoberfläche. Darum ist die Methode besonders sensibel für die energetische Heterogenität von Adsorbensoberflächen. Zusätzlich spielen die Wechselwirkungen in der Flüssigphase eine entscheidende Rolle und hängen von der Bulkzusammensetzung ab.

### 2.3.2.1 Spezifische Oberfläche und Porenvolumen

Daten zur Flüssigphasenadsorption lassen qualitative doch kaum quantitative Aussagen über die textuellen Eigenschaften poröser Materialien zu [53]. Zur Ermittlung der spezifischen Oberfläche können Adsorptionsexzessisothermen im verdünnten Mischungsbereich genutzt werden, die analog zu Typ I-Gasadsorptionsisothermen ein Sättigungsverhalten des Adsorptionsexzesses zeigen [54, 55]. Dies ist dann der Fall, wenn die verdünnte Komponente stark bevorzugt an der Oberfläche adsorbiert und im Gegenzug die überschüssige Komponente möglichst vollständig von der Oberfläche verdrängt wird, wie z.B. bei der Adsorption organischer Komponenten aus wässrigen Lösungen an Kohlenstoffoberflächen. In solchen Fällen können Isothermenmodelle analog zu denen der Gasadsorption (Langmuir, Freundlich, BET) zur Ermittlung der spezifischen Oberfläche herangezogen werden [56].

Oft werden Adsorptionsexzessisothermen über den gesamten Molenbruchbereich vermessen [57–61]. Auch solche Isothermendaten können zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche herangezogen werden. Schay et al. verglichen Oberflächen, die aus der Flüssigphasenadsorption bestimmt wurden, mit denen aus Gasadsorptionsdaten und fanden gute Übereinstimmung, wenn folgende Bedingungen des Adsorptionssystems erfüllt sind [52]:

- reine Physisorption ohne Chemisorption,
- ein deutlich erkennbarer, linearer Bereich im Verlauf der Adsorptionsexzessisotherme,
- keine Auflösung des Adsorbens oder chemische Umwandlung.

Für eine binäre flüssige Mischung kann Gl. (30) so umgestellt werden, dass eine Bilanzierung der absolut adsorbierten Stoffmengen  $n_1^a$  und  $n_2^a$  in der Adsorbatphase möglich ist [62]:

$$n_1^{\sigma(n)} = n_1^a (1 - x_1^b) - n_2^a x_1^b = n_1^a - (n_1^a + n_2^a) x_1^b. \quad (31)$$

Diese Bilanzierung nach Ostwald und de Izaguirre ermöglicht die Bestimmung der Adsorbatstoffmengen aus der binären Adsorptionsexzessisotherme, sofern diese über einen signifikanten Bereich linear verläuft. Gl. (31) enthält weder Annahmen noch Näherungen, sondern nur die Definitionen des Molenbruchs und der Summe der Molenbrüche:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i}, \quad (32)$$

$$\sum_i x_i = x_1 + x_2 = 1. \quad (33)$$

Nach Gl. (31) lässt sich der lineare Bereich einer Adsorptionsexzessisotherme der Komponente 1 mit dem Anstieg  $-(n_1^a + n_2^a)$  und dem Achsenabschnitt  $n_1^a$  beschreiben. Bei Vorhandensein eines linearen Bereiches lassen sich die Adsorbatstoffmengen der beiden Komponenten somit leicht ermitteln. Die Kenntnis der Adsorbatstoffmenge ermöglicht es, *Individualisothermen* der beiden Komponenten und die spezifische Oberfläche des Adsorbens zu berechnen [63]. Sind die molaren Bedeckungsflächen  $A_{m,i}$  von 1 und 2 bekannt, so kann die spezifische Oberfläche  $A_s$  des Adsorbens nach folgender Gleichung berechnet werden:

$$A_s = n_1^a \cdot A_{m,1} + n_2^a \cdot A_{m,2}, \quad (34)$$

wenn die Ausbildung einer Adsorbat-Monoschicht angenommen wird [64].

Oft weisen Adsorptionsexzessisothermen binärer flüssiger Mischungen keinen eindeutigen, linearen Verlauf über einen signifikanten Isothermenbereich auf. Weiteres Fehlerpotenzial folgt aus den Eigenheiten des jeweiligen Adsorptivs. So ermittelten Weiss et al. die

spezifische Oberfläche eines Grafitmaterials sowohl durch die Adsorption einer flüssigen Mischung von Benzen-/ n-Heptan als auch durch Gasadsorption im Standard-BET-Verfahren und fanden große Unterschiede [58]. Als Grund wird die stark eingeschränkte Zugänglichkeit des Porensystems für Benzen angeführt. Erst durch die Nutzung von flüssigen Ethanol/Cyclohexan-Mischungen und zusätzliche Röntgenuntersuchungen des Platzbedarfs der Ethanol-Moleküle konnten vergleichbare Oberflächen aus der Gas- und Flüssigphasenadsorption ermittelt werden. Für die quantitative Bestimmung der spezifischen Oberfläche ist die Flüssigphasenadsorption also weniger sensibel als die Adsorption reiner Gase.

Einicke et al. untersuchten den Einfluss der Porenstruktur von unterschiedlichen Silikaten mit vergleichbarem Silizium-/Aluminium-Verhältnis auf den Verlauf von Adsorptions-exzessisothermen von Wasser-/Ethanol-Gemischen [65]. Die Autoren treffen *qualitative* Aussagen zur Veränderung der Selektivität der Adsorption mit dem Porenvolumen. Eine *quantitative* Bestimmung von Porenvolumina aus Flüssigphasenisothermen ist jedoch kaum möglich.

### 2.3.2.2 Polarität der Oberfläche und Oberflächenenergie

Die Adsorption aus binären flüssigen Mischungen ist sensibel für die Polarität der Oberfläche bzw. die Oberflächenchemie des Adsorbens. Figueredo et al. zeigten dies durch die Adsorption von Farbstoffen aus verdünnten wässrigen Lösungen an mesoporösen Kohlenstoffmaterialien. Der Grad der Oxidation der Adsorbensoberflächen hat Einfluss auf die Adsorption der Farbmoleküle, was die Teilhabe von polaren Wechselwirkungen zwischen Adsorbens und Adsorbat bei der Adsorption zeigt. Weiterhin wurden der pH-Wert der Adsorptionslösungen und damit die Oberflächenladung der Adsorbentien variiert. Die Ergebnisse legen nahe, dass die Dichte der polaren Oberflächencentren (sauerstoffhaltige Oberflächengruppen) einen starken Einfluss auf die Adsorptionskapazität hat. Die Autoren zeigen jedoch auch, dass Dispersionswechselwirkungen zwischen Adsorbens und Adsorbat eine Rolle für die Adsorption spielen, indem organische Moleküle mit unterschiedlichen inneren Bindungsverhältnissen (z.B. Anzahl von  $\pi$ -Bindungen) adsorbiert und die Ergebnisse miteinander verglichen wurden [66].

Treese et al. nutzten Kohlenstoffadsorbentien aus natürlichen Quellen (z.B. aus Holz, Kohle oder Nussschalen) für die Adsorption von Aceton aus Methylcyclohexan. Die Autoren zeigen, dass die Acetonbeladung mit dem Sauerstoffanteil der Adsorbentien steigt [67]. Weiss et al. untersuchten das Quellverhalten eines Grafitadsorbens gegenüber reinen Flüssigkeiten und

fanden, dass eine sinkende Polarität des reinen Adsorptivs zu verstärktem Quellen des unpolaren Adsorbens führt [58]. Durch die Adsorption von Flüssigkeiten unterschiedlicher Polarität lassen sich somit Aussagen über die Polarität der Adsorbensoberfläche ableiten. Kalies et al. zeigten anhand von Adsorptionsexzessisothermen über den gesamten Mischungsbereich den Einfluss der Kettenlänge von  $n$ -Alkanen auf den reduzierten Adsorptionsexzess. Die Bevorzugung der Adsorption an der verwendeten Aktivkohle steigt mit steigender Kettenlänge der adsorbierten  $n$ -Alkane [59]. Die Beispiele zeigen, dass die Flüssigphasenadsorption sehr gut für qualitative Aussagen zur Oberflächenchemie der Adsorbentien geeignet ist. Für bestimmte Informationen müssen die Adsorptivkomponenten gezielt gewählt werden.

Adsorptionsexzessisothermen binärer flüssiger Mischungen beinhalten auch quantitative Informationen der Oberflächenchemie. Da es hierbei immer zur Konkurrenzadsorption der Adsorptive an der Oberfläche kommt, ist die Differenz der Adsorptionsenergien der beiden Komponenten zugänglich. Somit kann auch aus Adsorptionsexzessisothermen binärer flüssiger Mischungen eine Art Adsorptionsenergieverteilung (AEV) ermittelt werden. Die Sensibilität der Flüssigphasenadsorption für die Oberflächenchemie ist für bestimmte Isothermentypen limitiert. Dies zeigen Kalies et al., indem sie theoretische AEVs vorgeben und daraus Adsorptionsexzessisothermen berechnen. Die systematische Variation der Lage und Form der Verteilungsfunktion liefert unterschiedliche Adsorptionsexzessisothermen, die alle Typen von Standardisothermen nach der Definition von Schay und Nagy enthalten. Aus den erhaltenen Simulationen leiten die Autoren Voraussetzungen für die Auswertung von experimentellen Daten der Flüssigphasenadsorption ab. Um vertrauenswürdige AEVs aus Adsorptionsexzessisothermen zu berechnen, müssen die Messunsicherheiten der experimentellen Datenpunkte sehr gering sein. Weiterhin muss ein Isothermenmodell verwendet werden, das sehr geringe Abweichungen vom experimentellen Verlauf aufweist [68].

### 2.3.2.3 Gleichgewichtsdiagramme

Adsorptionsdaten aus binären flüssigen Mischungen können genutzt werden, um Gleichgewichtsdiagramme des entsprechenden Stoffsystems zu simulieren und so die Trennwirkung eines Adsorbens vorzuberechnen. In einem Gleichgewichtsdiagramm wird der Gleichgewichtsmolenbruch einer Komponente  $i$  in der Adsorbatphase  $x_i^s$  gegen den in der Bulkphase  $x_i^b$  aufgetragen.  $x_i^b$  kann direkt gemessen werden, während  $x_i^s$  nach Ostwald und de Izaguirre aus dem reduzierten Adsorptionsexzess  $\Gamma_i^{(n)}$  näherungsweise bestimmt werden kann

[62]. Dazu werden die spezifischen adsorbierten Stoffmengen  $\Gamma_i^a$  der Komponente 1 bzw. 2 in der Adsorbatphase genutzt:

$$\Gamma_i^a = \frac{n_i^a}{m_s} \quad (35)$$

und mit dem messbaren, relativen Adsorptionsexzess  $\Gamma_i^{(n)}$  in Verbindung gebracht:

$$\Gamma_1^{(n)} = \Gamma_1^a x_2^b - \Gamma_2^a x_1^b; \quad \Gamma_2^{(n)} = \Gamma_2^a x_1^b - \Gamma_1^a x_2^b. \quad (36)$$

Es wird das Vorhandensein einer Adsorbatschicht angenommen, die von der Bulkphase abgegrenzt ist und in der sich die beiden fluiden Komponenten in einem bestimmten Verhältnis mit einem bestimmten Platzbedarf anordnen. Für binäre Mischungen addieren sich die Stoffmengenanteile beider Komponenten in der Adsorbatphase zum Wert eins. Diese Stoffmengenanteile können durch die relative Beladung  $\Gamma_i^a / \Gamma_{i,\max}^a$  ausgedrückt werden:

$$\frac{\Gamma_1^a}{\Gamma_{1,\max}^a} + \frac{\Gamma_2^a}{\Gamma_{2,\max}^a} = 1. \quad (37)$$

Hierin ist  $\Gamma_{i,\max}^a$  die spezifische Maximalbeladung des Adsorbens mit einer reinen, flüssigen Komponente ( $\Gamma_{i,\max}^s = n_{i,\max}^s / m_s$ ). Gl. (37) kann umgeformt werden in:

$$\Gamma_1^a = \Gamma_{1,\max}^a - \frac{\Gamma_{1,\max}^a}{\Gamma_{2,\max}^a} \Gamma_2^a = \Gamma_{1,\max}^a - \tau \Gamma_2^a, \quad (38)$$

wobei der Faktor  $\tau$  das Verhältnis der Maximalbeladungen der flüssigen Komponenten beschreibt. Verknüpft man Gl. (36) und Gl. (38), kann der Molenbruch der flüssigen Komponenten in der Adsorbatphase berechnet werden [18]:

$$x_1^a = \frac{\Gamma_{1,\max}^a x_1^b + \beta \Gamma_1^{(n)}}{\Gamma_{1,\max}^a + (\tau - 1) \Gamma_1^{(n)}}; \quad x_2^a = \frac{\Gamma_{1,\max}^a x_2^b - \Gamma_1^{(n)}}{\Gamma_{1,\max}^a + (\tau - 1) \Gamma_1^{(n)}}. \quad (39)$$

Neben den experimentell ermittelbaren Größen  $x_i^b$  und  $\Gamma_i^{(n)}$  werden also auch die Maximalbeladungen  $\Gamma_{i,\max}^a$  der Komponenten benötigt. Diese können experimentell abgeschätzt werden, wobei in der Literatur zwei Modelle beschrieben werden [18]:

- i) das Porenfüllungsmodell,
- ii) das Sättigungsmodell.

Beim Porenfüllungsmodell wird das spezifische freie Porenvolumen des Adsorbens z.B. durch Gasadsorptionsexperimente mit  $N_2$  ermittelt und davon ausgegangen, dass es vollständig mit dem flüssigen Adsorptiv gefüllt werden kann. Mit dem so ermittelten

Porenvolumen und den Flüssigdichten der beiden Adsorptive können nun die maximal adsorbierbaren Stoffmengen der beiden flüssigen Reinstoffe abgeschätzt werden.

Für das Sättigungsmodell werden Dampfadsorptionsisothermen der beiden Reinstoffe am jeweiligen Adsorbens vermessen. In der Nähe des Sättigungsdampfdruckes kann jeweils die adsorbierte Menge der Fluidkomponente direkt abgelesen und als Wert für die Maximalbeladung in Gleichung (39) eingesetzt werden.

Beide Modelle sind Idealisierungen und berücksichtigen nicht, dass sich die Teilchenanordnung und das Adsorbatvolumen über den Mischungsbereich hinweg in der Adsorbatphase ändern. Es kann besonders dann zu starken Abweichungen von der Idealisierung kommen, wenn sich der Platzbedarf der beiden Adsorptivkomponenten und deren chemische Eigenschaften stark voneinander unterscheiden.

### 2.3.3 Informationen aus Immersionsexperimenten

Der Begriff der *Immersion* beschreibt das vollständige Eintauchen eines Festkörpers in eine Flüssigkeit. Immersionsexperimente an porösen Materialien können Informationen über die spezifische Oberfläche, Oberflächenchemie und -polarität und die Zugänglichkeit von Poren liefern. Die Immersion lässt sich kalorimetrisch verfolgen, um auftretende Wärmetönungen zu bestimmen, die so genannte spezifische *Immersionenthalpie*  $\Delta_{im}H$  [J/g]. Da nur geringe Wärmetönungen auftreten, wird oft die Mikrokalorimetrie genutzt [69]. Sie ist gut für Qualitätsmessungen an porösen Materialien geeignet, weil  $\Delta_{im}H$  stark von den textuellen und energetischen Eigenschaften der Adsorbensoberfläche abhängt und als Summenparameter all dieser Einflussgrößen verstanden werden kann.

Der Ausgangszustand vor der Immersion sollte stets die freie Oberfläche des im Behälter evakuierten porösen Festkörpers sein. Der Festkörper wird mit Flüssigkeit in Kontakt gebracht, oft indem der Behälter zerbrochen wird. Der Endzustand ist die vollständig mit Flüssigkeit benetzte äußere und innere Oberfläche und das vollständig gefüllte Porensystem des Festkörpers.

Streng genommen ist ein Immersionsprozess also in drei Schritte zu unterteilen:

1. Bei Öffnung verdampfen Moleküle aus der Flüssigphase in den evakuierten Behälter. Die Verdampfungsenthalpie ist positiv (endothermer Prozess).
2. Die Moleküle der Flüssigkeit physisorbieren an der Festkörperoberfläche. Die Adsorptions- bzw. Benetzungsenthalpie ist negativ (exothermer Prozess).
3. Die freien Porenbereiche des benetzten porösen Festkörpers werden gefüllt, was man auch als *Immersion im engeren Sinne* bezeichnen könnte.

Im Gesamtprozess überlagern sich somit mehrere energetische Größen [13]. Im Folgenden wird der Begriff der *spezifischen Immersionsenthalpie*  $\Delta_{im}H$  im weiteren Sinne für den kalorischen Summenwert verwendet, der aus einem Immersionsexperiment gewonnen wird.

Sind die Oberflächenchemie und Porenweitenverteilungen von Adsorbentien jeweils vergleichbar, ist die spezifische Immersionsenthalpie  $\Delta_{im}H$  [J/g] proportional zur spezifischen Oberfläche  $A_S$  [m<sup>2</sup>/g] eines Adsorbens, solange dasselbe Adsorptiv verwendet wird. Je größer  $A_S$  eines Adsorbens, desto größer  $\Delta_{im}H$ . Deshalb können die spezifischen Oberflächen technischer Adsorbentien mittels Mikrokalorimetrie abgeschätzt werden. Für eine Referenzprobe\* wird  $A_S^*$  bestimmt, z.B. per Gasadsorption nach der BET-Methode, und  $\Delta_{im}H^*$  gemessen. Danach werden die spezifischen Oberflächen weiterer, chemisch ähnlicher Proben durch Immersionsmessungen ermittelt [13]. Die Kalorimetrie wird z.B. zur routinemäßigen Überprüfung der spezifischen Oberfläche von technischen Adsorbentien eingesetzt.

Die Kalorimetrie, in Kombination mit weiteren Charakterisierungsmethoden, findet auch Anwendung in Forschung und Entwicklung, um vertrauenswürdige und umfassende Festkörperinformationen zu gewinnen. Denoyel et al. ermittelten die spezifische Oberfläche von Kohlenstoff-Adsorbentien durch Gasadsorption (BET-Methode) und vergleichend durch Immersion, wobei Flüssigkeiten unterschiedlicher Molekülgröße genutzt wurden [70]. Die Autoren zeigen, dass die spezifischen Oberflächen aus beiden Methoden umso besser übereinstimmen, je größer die vorhandenen Mikroporen des Adsorbens sind. Ähnliche Aussagen treffen Gonzalez et al. [71], die mittels Gasadsorption und Immersion den Einfluss der Vorbehandlung der Adsorbentien auf das Mikroporenvolumen und die Zugänglichkeit für unterschiedlich große Probenmoleküle aufzeigen. Hadi Madani et al. nutzten den Effekt des Größenausschlusses in kleinen Mikroporen von Aktivkohle [72], wobei mittels Immersion von Flüssigkeiten variierender Molekülgröße eine Mikroporenweitenverteilung erhalten wird. Die Immersionsexperimente von Silvestre-Albero et al. wurden genutzt, um Porenweitenverteilungen zu überprüfen, die aus der Gasadsorption mit Argon gewonnen wurden, wobei

der Effekt des Größenausschlusses die Ergebnisse der Gasadsorption bestätigte [7]. Die Wahl verschiedener Durchmesser der Adsorptivmoleküle befördert also die Gewinnung von Texturparametern.

Die Immersionskalorimetrie ist sehr sensibel für die chemische Beschaffenheit der inneren Oberflächen von porösen Materialien. Häufig werden Informationen über das Vorhandensein und die Menge von Oberflächensauerstoff benötigt, da sich funktionelle Gruppen mit Sauerstoff für spezifische Wechselwirkungen in adsorptiven Prozessen eignen. López-Ramón et al. oxidierten Aktivkohleoberflächen durch Vorbehandlungen unterschiedlich stark und zeigten, dass die Immersionsenthalpie der Festkörper in Wasser gut mit dem Oxidationsgrad korreliert und so Aussagen über die Polarität der Oberfläche möglich sind [73]. Stoeckli et al. konnten diesen Zusammenhang ebenso nachweisen und bestimmten durch Immersion in NaOH-Lösung speziell die Menge an sauren Oberflächenzentren [74]. Contento et al. prüften mittels Immersionskalorimetrie die Grenzkapazität für elektrochemische Prozesse in Kohlenstoff-Adsorbentien. Die Autoren nutzten u.a. Immersionsenthalpien in Wasser, um den Sauerstoffgehalt an der Adsorbensoberfläche abzubilden, da der Oberflächensauerstoff der Festkörper ein wichtiger Parameter für deren Einsatz mit verschiedenen Elektrolyten in elektrochemischen Prozessen ist [75].

### 3. Materialien und Methoden

Zunächst werden die verwendeten Kohlenstoffmolekularsiebe anhand von Lieferantenangaben eingeordnet, bevor einige Parameter der Probenvorbereitung (Festkörper und Fluide) für die verschiedenen Charakterisierungsmethoden beschrieben werden. Im Anschluss werden die genutzten Analysemethoden zur Vermessung von Gas- und Dampfsorptionsisothermen, Adsorptionsexzessisothermen aus der Flüssigphase, Immersionswärmen und pH-Werten dargestellt.

#### 3.1 Adsorbentien und Probenvorbereitung

Tab. 1 enthält die Angaben des Lieferanten zu den in dieser Arbeit verwendeten, kommerziell erhältlichen synthetischen Kohlenstoffmolekularsieben Carboxen 563, 572, 1032 und 1034 aus dem "Carbon Adsorbent Sampler Kit CMS/SGPC KIT II" (Supelco).

Tab. 1: Lieferantenangaben (Supelco) zu spezifischen Oberflächen, Porenvolumina und pH-Werten der verwendeten Kohlenstoffmolekularsiebe (KMS).

Carboxen	Spezifische Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	Porenvolumen [cm <sup>3</sup> /g]			pH-Wert
		Mikroporen	Mesoporen	Makroporen	
563	510	0,24	0,15	0,24	6,8
572	1100	0,41	0,19	0,24	9,5
1032	820	0,29	0,38	0,10	3,0
1034	1260	0,42	0,48	0,10	10,5

Kohlenstoffmolekularsiebe (KMS) wurden ausgewählt, da sie hierarchische Kohlenstoff-Materialien mit gut verbundenen Mikro- und Mesoporen darstellen, wobei die Mikroporenweitenverteilung gewöhnlich eng ist („Molekularsieb“). Außerdem werden die Materialien als chemisch und thermisch stabil und abriebfest beschrieben. Diese Widerstandsfähigkeit ist ein Vorteil gegenüber vielen Aktivkohlen, gerade wenn es um Experimente in der Flüssigphase geht, wo neben der Probenpräparation auch das Experiment selbst eine nicht zu unterschätzende Beeinflussung des Festkörpergefüges darstellen kann.

Die Auswahl der konkreten Kohlenstoffmaterialien sollte eine Matrix sowohl ähnlicher als auch verschiedener textueller und oberflächenchemischer Eigenschaften erzeugen, die es gestattet, den Informationsgehalt von verschiedenen adsorptiven Methoden besser bewerten zu können. Die vier Kohlenstoffmolekularsiebe weisen einerseits jeweils eine ausreichend hohe spezifische Oberfläche auf, um die Grenzflächeneffekte reproduzierbar messen zu können. Andererseits variieren die Oberflächen ausreichend stark. Auch die Volumina der

verschiedenen Porenbereiche unterscheiden sich teils deutlich. Die pH-Werte reichen vom sauren bis in den basischen Bereich, was für das Vorhandensein unterschiedlich vieler oder unterschiedlich starker saurer bzw. basischer Oberflächengruppen spricht. Die Lieferantangaben wurden innerhalb dieser Arbeit überprüft (s. Abschnitt 4.1).

Da Grenzflächenphänomene stark vom aktivierten Zustand der Festkörperoberfläche abhängen [34], wurde sowohl für Sorptions- als auch für Immersionsexperimente und die pH-Wertbestimmung besonderer Wert auf die Probenvorbereitung und die Entfernung voradsorbierter Feuchtigkeit oder von Gasen gelegt. Alle Proben wurden vor den eigentlichen Adsorptions-, Immersions- oder pH-Wert-Messungen für mindestens 8 Stunden vorbehandelt, d.h. evakuiert und erhöhten Temperaturen ausgesetzt. In Tab. 2 sind die Bedingungen der Probenvorbehandlung und die jeweilig genutzten Probenmengen aufgeführt.

Tab. 2: Probenmengen und Bedingungen der Probenaktivierung für Adsorptions- und Immersionsexperimente.

Charakterisierungsmethode	Probenmasse [g]	Entgasungszeit [h]	Aktivierungstemperatur [K]
Gassorption	0,03 – 0,07	15	453
Dampfsorption	0,05 – 0,1	8	523
Flüssigphasenadsorption	ca. 0,3	15	453
Immersionsskalorimetrie	0,01 – 0,02	15	453
pH-Messung	1,00	15	453

Die Probenmassen für die Gassorption variieren deutlich, da versucht wurde, für jede Messung eine Adsorbensoberfläche von ca. 40 m<sup>2</sup> vorzulegen. Dies ist ein Richtwert des Messgeräteherstellers (Micromeritics/Quantachrome), um vertrauenswürdige Messdaten zu erhalten.

Für die Dampfsorptionsisothermen wurde eine minimale Probenmasse anhand der spezifischen Oberflächen definiert. Deutlich größere Probenmassen wurden vermieden, um vielmalige Dosierungsschritte zu vermeiden, die sich aus den geringen Dampfdichten bei der Messtemperatur von 298,15 K ergeben und die Messung erheblich verlängern können. Der in Tab. 2 angegebene Probenmassenbereich für die Dampfsorption ist als Kompromiss zur Bestimmung vertrauenswürdiger Daten innerhalb einer vertretbaren Messzeit von weniger als 2 Tagen zu verstehen.

Bei der Flüssigphasenadsorption war aus Voruntersuchungen bekannt, dass ein Flüssigkeit/Feststoff-Verhältnis von ca. 6/1 sinnvoll ist [76]. Die Adsorbensmenge ergab sich aus der entsprechenden Flüssigkeitsmenge, welche wiederum durch die Art der Analytik zur

Molenbruchbestimmung vorgegeben war. Der Molenbruch der wässrigen Gemische wurde mittels Schwingungsdensitometrie (Dichtemessung) bestimmt. Für die Dichtemessung wurden ca. 1,8 ml Flüssigkeit benötigt woraus die Adsorbensmenge in Tab. 2 folgt.

Die sehr geringen Probenmassen der Immersionskalorimetrie ergeben sich aus der Füllkapazität von ca. 0,3 ml der verwendbaren Glasampullen im Mikrokalorimeter, weswegen die Probenmasse stark limitiert war und in besonderer Weise auf die genaue Bestimmung der Trockenmasse zu achten war.

Die pH-Wert-Bestimmung erfolgte auf Grundlage der ASTM-Norm D3838 [77]. Da die Menge der Adsorbentien wegen kleiner Chargen und Lieferengpässen begrenzt war, wurde der Versuchsansatz auf 1/10 der Normmenge reduziert, um den Verbrauch an Feststoffproben möglichst gering zu halten. Daraus ergab sich die Probenmenge von 1,00 g.

### 3.2 Verwendete Fluide

Im Folgenden werden die in den jeweiligen Charakterisierungsexperimenten genutzten Gase und Flüssigkeiten beschrieben und ihre Auswahl begründet.

#### Stickstoffsorption bei 77,3 K und Argonsorption bei 87,3 K

Stickstoff und Argon sind Standardadsorptive für die textuelle Charakterisierung von Festkörpern. Ihre geringe Teilchengröße lässt zu, dass sie in nahezu alle relevanten Raumbereiche des porösen Festkörpers vordringen können. Argon tritt atomar als kugelförmiges, nach außen hin unpolares Adsorptivteilchen auf. Das Stickstoffmolekül dagegen ist hantelförmig und weist ein sogenanntes Quadrupol-Moment auf. Diese Molekülgeometrie führt zu gewissen polaren Eigenschaften, weswegen Stickstoff spezifische Wechselwirkungen mit polaren Oberflächenzentren der Adsorbentien eingehen kann. Helium wurde für die Bestimmung des freien Gasvolumens im Probenbehälter eingesetzt. Für Stickstoff, Argon und Helium wurde vom Lieferanten (Air Liquide) jeweils eine Reinheit von 99,999 % angegeben.

#### Dampfsorption, Adsorption flüssiger Mischungen und Immersion mit Wasser, leichten Alkoholen und *n*-Octan bei 298,15 K

Für die oben genannten Experimente mit Flüssigkeiten wurden Wasser, Ethanol, *n*-Propanol, *n*-Butanol und *n*-Octan verwendet, um den Methodenvergleich zu ermöglichen. Während Wassermoleküle einen starken Dipolcharakter aufweisen, können Alkohole zusätzlich durch Dispersionskräfte mit der Adsorbensoberfläche wechselwirken, während *n*-Octan ein gänzlich

unpolares Molekül darstellt. Die Verringerung der Polarität in der Reihenfolge Wasser > Ethanol > *n*-Propanol > *n*-Butanol > *n*-Octan sollte Informationen über die Oberflächenpolarität der Adsorbentien liefern. Zusätzlich sollte so der Einfluss der Kettenlänge organischer Adsorptive auf die Adsorption geprüft werden.

In Tab. 3 sind die Sättigungsdampfdrücke der Adsorptive für die Dampfsorption angegeben. Da zur Vermessung Flüssigkeiten als Dampfquelle verwendet wurden [78], ist zusätzlich deren Reinheit lt. Hersteller in Volumen-% angegeben. Für die Flüssigkeiten, die zur Flüssigphasenadsorption und Immersion verwendet wurden, ist die gaschromatographische Reinheit angegeben, die an der HTW vermessen wurde. Da mit dem genutzten Gaschromatograph mit Flammenionisationsdetektor (GC-FID) kein Wasser detektiert werden konnte, ist hier zusätzlich der Wasseranteil angegeben, welcher durch Karl-Fischer-Titration (KFT) bestimmt wurde.

Tab. 3: Reinheit (Herstellerangabe) und Sättigungsdampfdruck der Fluide für die Dampfsorption sowie GC-Reinheit und Wasseranteil (KFT) der Flüssigkeiten zur Immersion.

		Dampfsorption		Immersion	
Adsorptiv	Temperatur [K]	Reinheit [Volumen-%]	Sättigungsdruck [mbar]	Reinheit (GC) [%]	Wasseranteil [Masse-%]
Wasser	298	siehe [79]	31,699	siehe [79]	-
Ethanol	298	> 99,9	78,760	99,98	1,79
<i>n</i> -Propanol	298	> 99,0	28,410	98,39	3,62
<i>n</i> -Butanol	298	> 99,0	8,280	99,92	1,18
<i>n</i> -Octan	298	> 99,0	18,570	99,41	< 0,1

### 3.3 Ermittlung von Gassorptionsisothermen

Zur Vermessung der Adsorption von Reingasen wird die *Adsorptionsmanometrie* genutzt, bei der man die adsorbierte Stoffmenge auf indirektem Wege ermittelt. In der grenzflächenfernen Gasphase wird eine Druckänderung gemessen, die durch die Adsorption von Gasteilchen auftritt: Bei bekannter Messtemperatur und bekanntem Volumen der Messzelle ist der Gasdruck ein Maß für die Stoffmenge in der Gasphase. Da die Gasmenge im geschlossenen

Messsystem konstant ist, kann aus der Änderung des Gasdruckes auf die adsorbierte Menge geschlossen werden. Temperatur und Druck sind sehr genau mess- bzw. einstellbar.

Die Gassorptionsisothermen wurden mit den kommerziellen *Sorptionsmanometern* 3Flex und ASAP 2010 der Firma Micromeritics vermessen. Für die Adsorption mit Stickstoff (N<sub>2</sub>) bei 77,3 K bzw. Argon (Ar) bei 87,3 K wurde das 3Flex genutzt, für die Kohlenstoffdioxid (CO<sub>2</sub>)-Adsorption bei drei Temperaturen das ASAP 2010. Die Vorgehensweise bei der Isothermenermittlung und die genutzten Analysemethoden sind im Folgenden detailliert beschrieben, wobei jedem Adsorptionsexperiment eine definierte Vorbehandlung des Adsorbens vorausging.

Nach einer Entgasung (s. Tab. 2) mit einem Endvakuum von kleiner als  $3 \cdot 10^{-3}$  mbar wurde durch Wägung die Trockenmasse der Kohlenstoffmolekularsiebe (KMS) bestimmt. Danach wurden die Proben in die jeweiligen Glasmesszellen für die Gassorption überführt und noch einmal für weitere 5 h bei 453 K direkt am Analyseport des 3Flex bzw. ASAP 2010 aktiviert. Die eigentliche automatisierte Sorptionsmessung unter Vorgabe von auf die Adsorbenzien zugeschnittenen Druckprogrammen lief in folgenden Schritten ab:

1. Befüllen des Dosiervolumens mit Adsorptivgas und Temperaturangleichung
2. Messung des Adsorptivdruckes im Dosiervolumen
3. Dosierung des Adsorptivgases aus dem Dosiervolumen in die Messzelle
4. Abwarten des Gleichgewichtsdruckes und Druckmessung.

Der Gleichgewichtsdruck war erreicht, wenn eine Druckänderung von kleiner als 0,010% vorlag. Aus den erhaltenen Messdaten wurde die Beladung als adsorbiertes Volumen unter Standardbedingungen (STP) ausgegeben. Als Adsorptivquelle waren Druckgasflaschen (Reinheit 99,999 %) am Dosiervolumen des Messgerätes angeschlossen.

### Stickstoff-Sorption bei 77,3 K

Abb. 14 zeigt den Messaufbau (Standardkonfiguration) des Adsorptionsmanometers 3Flex zur Vermessung der N<sub>2</sub>-Sorption bei ca. 77,3 K. Hier wird eine Glasmesszelle ( $d = 10$  mm) mit einem porösen PTFE-Mantel (Isothermal Jacket) direkt an das Metallfitting des Vakuumsystems angeschlossen.

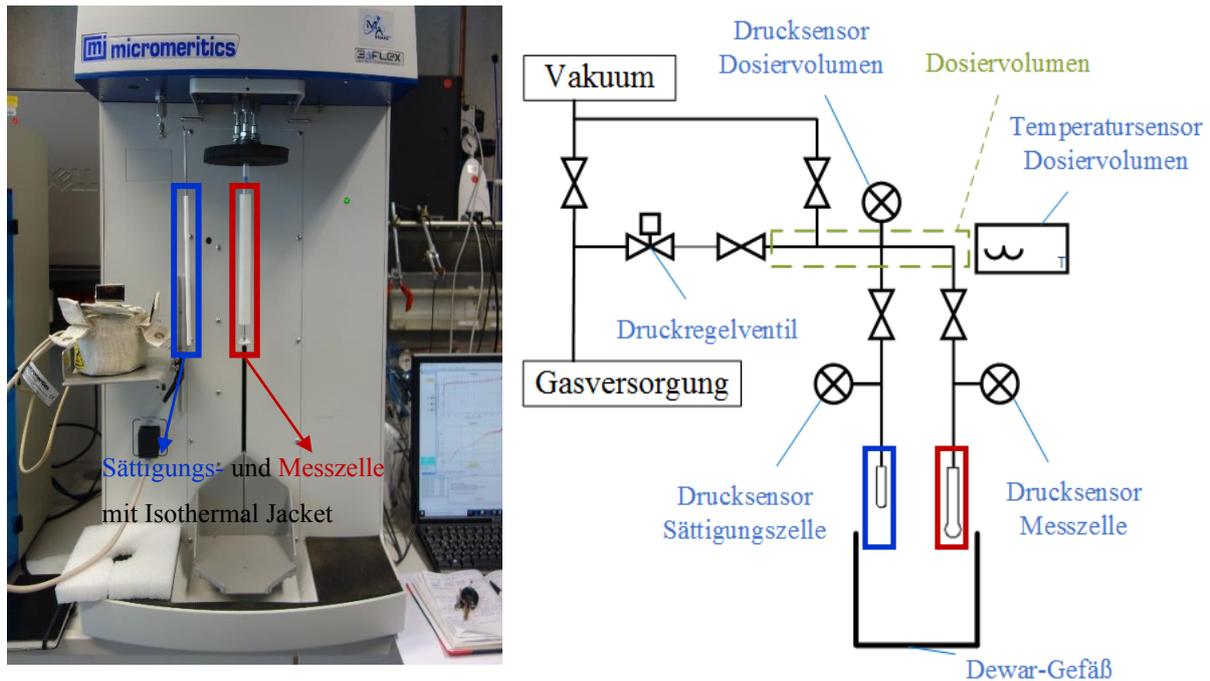


Abb. 14: Sorptionsmanometer 3Flex mit Sättigungs- und Glasmesszelle (links) und Prinzipschema des Messsystems (rechts).

Sobald die Glasmesszelle in ein mit Flüssigstickstoff gefülltes Dewar-Gefäß eintaucht, sorgt das Isothermal Jacket durch Kapillarkräfte für die Benetzung der Außenseite der Messzelle mit Flüssigstickstoff auf konstantem Niveau, sodass die Messtemperatur von 77,3 K bis zu einem gewissen Mindestfüllstand sichergestellt ist. Zur Ermittlung des freien Gasvolumens wurde standardmäßig ein Heliumexpansionsversuch vom bekannten Dosiervolumen in die Messzelle hinein durchgeführt und so das freie Messzellenvolumen, das so genannte *Heliumvolumen*, bestimmt. Die Heliumvolumenbestimmung wurde nach der Sorptionsmessung durchgeführt, weil für Mikroporen bekannt ist, dass die Heliumatome trotz Evakuierung bei Raumtemperatur in den Mikroporen verbleiben und so bestimmte Porenbereiche für den Sorptionsversuch blockieren können [38]. Zwischen Sorptionsmessung und Heliumvolumenbestimmung wurde die Probe für 1 h bei Raumtemperatur evakuiert. Zur Bestimmung des Relativdruckes wurde auch der Sättigungsdampfdruck  $p^0$  des Stickstoffs benötigt, der für jeden Messpunkt in einer Sättigungszelle gemessen wurde.

### Argon-Sorption bei 87,3 K

Die Vermessung der Ar-Sorption bei 87,3 K erfolgte ebenfalls mit dem Gassorptionsmanometer 3Flex, die Temperierung der Probe wurde jedoch mit einem speziellen Kryostaten *CryoSync* der Firma Quantachrome realisiert, weswegen spezielle

Messzellen verwendet werden mussten. Der apparative Aufbau sowie eine Abbildung des Kryostaten und der Argonmesszelle sind in Abb. 15 gezeigt.



Abb. 15: Apparativer Aufbau zur Argonsorption (links) sowie Kryostat und Messzelle (rechts).

Die Argonmesszelle ( $d = 6 \text{ mm}$ ) ist durch einen Metall-Flexschlauch mit Rohrquetschverschraubung am Analyseport des *3Flex* angeschlossen. Der untere Teil der Messzelle, in dem sich die Probe befindet, wird im oberen Teil des *CryoSync* versenkt, in dem die Einstellung der Messtemperatur von  $87,3 \text{ K}$  stattfindet. Die Temperierung erfolgt dergestalt, dass das *CryoSync* in einem Dewar-Gefäß mit Flüssigstickstoff bei ca.  $77,3 \text{ K}$  eintaucht und gleichzeitig die Temperatur im oberen Teil durch eine elektrische Heizung auf  $87,3 \text{ K}$  geregelt wird.

Die Heliumvolumenbestimmung für die Ar-Sorption erfolgte im Anschluss an die Sorptionsmessung, analog zur Heliumvolumenbestimmung für die  $\text{N}_2$ -Sorptionsmessung. Der für die Berechnung des Relativdruckes benötigte Sättigungsdampfdruck von Argon bei  $87,3 \text{ K}$  konnte nicht in der Sättigungszelle bestimmt werden, da diese nicht im *CryoSync* temperiert werden konnte. Darum wurde ein Sättigungsdampfdruck von  $1013,25 \text{ mbar}$  vorgegeben, welcher aus einer Dampfdrucktabelle der Messsoftware *MicroactiveActive* stammt [80].

*CO<sub>2</sub>-Adsorption bei ca. 273, 283 und 293 K*

Die CO<sub>2</sub>-Adsorptionsmessungen bei 273 K, 283 K und 293 K erfolgten an einem Gasadsorptionsmanometer ASAP 2010, wobei die Temperierung der Messzelle, abweichend von der Standardkonfiguration, in einem Doppelwandgefäß mit einem Wasser/Isopropanol-Gemisch realisiert wurde. Die Temperieranordnung ist in Abb. 16 gezeigt.

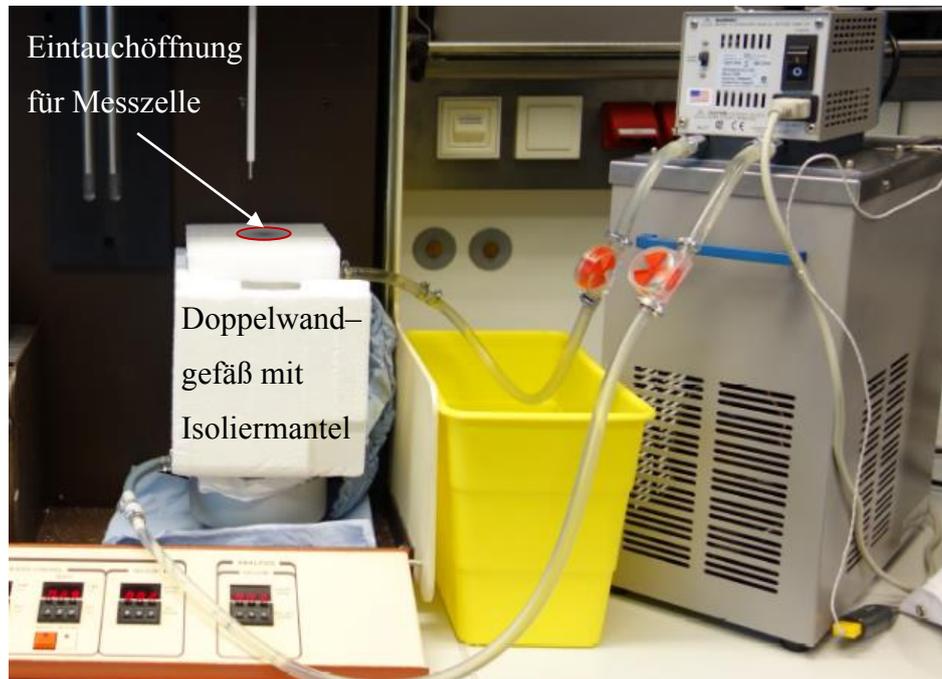


Abb. 16: Apparativer Aufbau zur Vermessung der temperaturabhängigen CO<sub>2</sub>-Adsorption am Sorptionsmanometer ASAP2010.

Um die Temperatur der Messzelle konstant halten zu können und gegen Temperaturschwankungen der Laborumgebung zu isolieren, ist das Doppelwandgefäß zusätzlich von einem Isoliermantel umgeben. Die Messzelle ( $d = 10$  mm) taucht im Inneren des Doppelwandgefäßes in der stehenden Temperierflüssigkeit ein, während die äußere Doppelwand mittels eines Umlaufkühlers mit Temperierflüssigkeit durchströmt wird. Die exakte Temperatur der Temperierflüssigkeit wurde während der Sorptionsmessung mit einem externen Sensor bestimmt und für die Berechnung der Adsorptionenthalpien von CO<sub>2</sub> herangezogen. Die Heliumvolumenbestimmung für die CO<sub>2</sub>-Sorptionsmessung erfolgte im Anschluss an die Sorptionsmessung, analog zur Heliumvolumenbestimmung für die Ar- bzw. die N<sub>2</sub>-Sorptionsmessung.

### 3.4 Ermittlung von Dampfsorptionsisothermen

Die Sorption der Dämpfe von Wasser, Ethanol, *n*-Propanol, *n*-Butanol und *n*-Octan an den KMS bei 298,15 K wurde manometrisch vermessen, wobei ein Sorptionsmanometer BELSORP-max der Firma Bel Japan Inc. zum Einsatz kam. Die automatisierte Sorptionsmessung erfolgte mit auf die Adsorbenzien zugeschnittenen Druckprogrammen in Ablaufschritten, die analog zur Gasadsorption waren. Der Gleichgewichtsdruck war erreicht, wenn eine Druckänderung von maximal 0,3% innerhalb von 300 Sekunden vorlag. Aus den erhaltenen Messdaten wurde die Beladung als adsorbiertes Volumen unter Standardbedingungen (STP) ausgegeben. Als Adsorptivquelle diente eine Edelstahlvorlage, die mit der jeweiligen Flüssigkeit gefüllt war und am Dosiervolumen des Messgerätes angeschlossen wurde. Es wurde die Standardkonfiguration zur Dampfsorption des BELSORP-max verwendet, wobei eine Edelstahlmesszelle (Durchmesser: außen 6 mm; innen 4 mm; Länge: 250 mm) als Probenbehälter dient. Die Temperierung der Messzelle erfolgte extern in einem Doppelwandgefäß, welches zur direkten Wärmeübertragung im inneren mit Wasser gefüllt war. Zur Regelung wurde die Doppelwand unter Verwendung eines Thermostaten ebenfalls mit Wasser durchströmt und die Temperatur der inneren Temperierflüssigkeit in direkter Nähe zur Messzelle gemessen.

Vor jeder Messung wurde das zu vermessende Lösemittel in das Vorlagegefäß überführt und einer Prozedur zur Homogenisierung der Gasphase unterworfen. Dabei wurde das gesamte Vorlagegefäß in flüssigem Stickstoff ausgefroren und für mindestens 10 Minuten bei kryogener Temperatur mit einer Turbomolekularpumpe evakuiert (Endvakuum  $< 10^{-4}$  mbar). Die Prozedur wurde für jedes Lösemittel mindestens drei Mal wiederholt. Vor Messbeginn wurden ca. 0,05 – 0,1 g der jeweiligen Probe in die Probenmesszelle überführt und anschließend für 8 Stunden bei 250 °C (Heizrate 5 K min<sup>-1</sup>) und einem Endvakuum von  $< 10^{-4}$  mbar entgast. Anschließend wurde die Probe erneut gewogen, die Trockenmasse ermittelt und die Messung begonnen. Die Messung begann zunächst mit der Ermittlung des Heliumvolumens bei Messtemperatur (298,15 K). Anschließend wurde erneut für ca. 30 Minuten evakuiert und die eigentliche Messung begonnen. Die erzeugten Messdaten wurden automatisch zur Berechnung der Beladung des Adsorbens mit dem jeweiligen Lösemittel genutzt.

### 3.5 Ermittlung von Adsorptionsexzessisothermen flüssiger Mischungen

Der reduzierte Adsorptionsexzess aus einer binären flüssigen Mischung an der Grenzfläche eines Adsorbens kann indirekt ermittelt werden, indem fern der Grenzfläche die Molenbruchänderung der Flüssigkeit gemessen wird, die durch die bevorzugte Adsorption einer Komponente auftritt. Dafür wird eine Flüssigkeit mit bekanntem Molenbruch in Kontakt mit dem Adsorbens gebracht und die Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes abgewartet. Danach wird der Gleichgewichtsmolenbruch der flüssigen Bulkphase mit einer geeigneten Analyseverfahren bestimmt und die Differenz zum Ausgangsmolenbruch sowie der reduzierte Adsorptionsexzess berechnet. Die Auftragung des reduzierten Adsorptionsexzesses für unterschiedliche Gleichgewichtsmolenbrüche bei konstanter Temperatur liefert eine Adsorptionsexzessisotherme. Die Adsorptionsexzessisothermen wurden durch sogenannte *Batch-Experimente* ermittelt, deren Genauigkeit und Praktikabilität durch folgende experimentelle Probleme beschränkt sind:

1. Pro Experiment nur ein Datenpunkt der Adsorptionsexzessisotherme
2. Probennahme zur Analyse der Flüssigphase kann Adsorptionsgleichgewicht stören
3. Ohne kontinuierliche Vermessung der Flüssigphase kein objektives Gleichgewichtskriterium → Vorversuche zur Gleichgewichtskinetik notwendig
4. Vorbehandlung der Probenoberfläche im Vakuum unmittelbar vor der Benetzung mit Flüssigkeit (ohne Zwischenkontakt mit Atmosphärgasen) ist schwierig

Das Vorgehen der hier durchgeführten Batch-Experimente wurde im Detail so gewählt, dass eine sorgfältige Minimierung der Fehlerpotenziale der Methode erzielt wird und ist im Folgenden detailliert dargestellt.

Den Adsorptionsexperimenten ging die Vakuum-Entgasung einer Adsorbenschüttung voraus (Tab. 2), nach deren Abschluss das Entgasungsgefäß mit Stickstoff auf Umgebungsdruck befüllt wurde. Es folgte die Aufteilung der entgasten Schüttung auf mehrere Schraubdeckelgläser, wobei in jedem Glas eine definierten Adsorbentrockenmasse eingewogen wurde (Tab. 2). Weiterhin wurden binäre flüssige Mischungen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen hergestellt, deren Molenbruch durch Wägung der reinen Komponenten definiert war. Die entgasten Adsorbentrockenmassen wurden unmittelbar nach der Einwaage im jeweiligen Schraubdeckelglas mit einer bestimmten flüssigen Mischung übergossen, wobei die Masse der Flüssigkeit dem Sechsfachen der Adsorbentrockenmasse entsprach.

Die Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes erfolgte durch Schütteln der Proben auf einem temperierbaren Laborschüttler mit 300 U/min für 15 h bei 25 °C wobei die Schraubdeckelgläser in den ersten zwei Stunden mehrfach entlüftet wurden, um eine vollständige Desorption des Stickstoffes aus dem Porensystem und somit eine vollständige Benetzung der Adsorbensoberfläche mit der Flüssigkeit zu gewährleisten. Die Zeit, die zur Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes benötigt wird, wurde in Vorversuchen ermittelt [76]. Die Probennahme im Adsorptionsgleichgewicht erfolgte mit einer Spritze aus der überstehenden Flüssigkeit ca. 1–2 mm oberhalb des Bodenkörpers durch langsames, gleichmäßiges Aufziehen. Im Anschluss an die Probennahme erfolgte die Analyse der Flüssigkeitszusammensetzung jeder Probe mit einer geeigneten Analysemethode. Für wässrigen Systeme wurde ein kalibrierbares Dichtemessgerät DMA 58 (Anton Paar) mit Schwingungsdensimeter bei 25 °C verwendet. Detaillierte Informationen zu den verwendeten Geräten, zu deren Kalibrierung und den verwendeten Messbedingungen sind in der Arbeit von Guhlmann [76] veröffentlicht.

### 3.6 Ermittlung der Immersionsenthalpie

Zur Vermessung der energetischen Effekte bei der *Immersion* von Adsorbentien wird die sogenannte *Immersionskalorimetrie* eingesetzt. Bei dieser Methode befindet sich das entgaste und evakuierte Adsorbens in einem gekapselten Probencontainer. Dieser Container wird in einer mit Flüssigkeit befüllten, kalorimetrischen Messzelle zerstört, sodass der Immersionsprozess abläuft und der Wärmestrom von der Messzelle hin zu einer Referenzzelle gemessen werden kann. Daraus kann die sogenannte *Immersionsenthalpie* bestimmt werden, welche einerseits als Maß für die Wechselwirkungsstärke zwischen Flüssigkeit und Adsorbensoberfläche und andererseits für die Größe der Adsorbensoberfläche selbst dient.

Für die Probenvorbereitung wurde der Entgasungsport eines kommerziellen Sorptionsmanometers Nova 2000e (Quantachrome) verwendet. Dabei wurden zur Entgasung Probencontainer aus Glas eingesetzt, die mithilfe von speziell konzipierten, vakuumdichten Absperrvorrichtungen an den Entgasungsport angeschlossen wurden. Die anschließende Bestimmung der Immersionsenthalpie erfolgte mit einem *Mikrokalorimeter*  $\mu$ -DSC 7 evo (Setaram) bei einer Messtemperatur von 25 °C. Sowohl die Schritte der Probenvorbereitung als auch die Durchführung der kalorimetrischen Messung sind im Folgenden detailliert beschrieben.

Um mit der Immersionskalorimetrie aussagekräftige und reproduzierbare Messergebnisse zu erhalten, muss eine direkte und vollständige Immersion der äußeren und inneren

Adsorbensoberfläche gewährleistet werden, weswegen die Adsorbentien unmittelbar vor der Immersion im entgasten und evakuierten Zustand und gekapselt in speziellen Glascontainern vorliegen sollen. Die Entgasung der Adsorbentien fand unter definierten Bedingungen (Tab. 2) in speziellen Glasröhrchen statt, die eine Verjüngung und eine zerbrechliche Spitze aufweisen und mithilfe einer Absperrvorrichtung am Entgasungsport angeschlossen sind, wie in Abb. 17 gezeigt ist.



Abb. 17: Sorptionsmanometer Nova 2000e (links) mit angeschlossener Absperrvorrichtung (Mitte) und dessen Aufbau im Detail (rechts).

Nach der Entgasung wurden die Glasröhrchen mit Stickstoff auf Umgebungsdruck gebracht und durch Wägung die Trockenmasse des Adsorbens bestimmt, worauf eine weitere Entgasung für 5 h bei 453,15 K folgte. Danach wurde das Nadelventil der Absperrvorrichtung zwischen Entgasungsport und Glasröhrchen im evakuierten Zustand geschlossen, zusammen mit dem evakuierten Glasröhrchen vom Entgasungsport getrennt und in einer Abschmelzvorrichtung eingespannt. Die Verkapselung des Adsorbens im Glascontainer erfolgte durch das Abschmelzen des Glasröhrchens an der Verjüngung mithilfe einer Lötlampe. Es war dabei in besonderem Maße darauf zu achten, die Belüftung des Glascontainers durch Glasbruch oder Aufschmelzen zu vermeiden.

Bei der anschließenden Bestimmung der Immersionsenthalpie musste eine möglichst sensitive Messung der betragsmäßig oft geringen Wärmeströme erfolgen. Das *Mikrokalorimeter*  $\mu$ -DSC 7 evo ist speziell für solche Messungen ausgelegt. Als Mess- und Referenzzellen werden metallische Glasbruchzellen verwendet, welche im inneren Thermoblock des Kalorimeters platziert sind, während der äußere Mantel des Thermoblocks mithilfe eines Umlaufthermostaten auf 25 °C temperiert wird. So wird der Einfluss von Temperaturschwankungen, die in der Laborumgebung auftreten konnten, auf die Temperaturregelung und -messung im inneren Thermoblock minimiert. Die Temperaturregelung und -messung wird durch Peltier-Elemente realisiert, die jeweils an mehreren Kontaktflächen um die Mess- und Referenzzelle herum angeordnet sind. Der abgeschmolzene Probencontainer wurde zusammen mit ca. 0,5 ml der Flüssigkeit in die Messzelle des Kalorimeters eingebracht und eine Glasbruchvorrichtung aufgesetzt. Mess- und Referenzzelle wurden in den Thermoblock des Kalorimeters eingebracht. Abb. 18 zeigt einen abgeschmolzenen Glasbehälter, eine Messzelle und die Glasbruchvorrichtung sowie das *Mikrokalorimeter*.

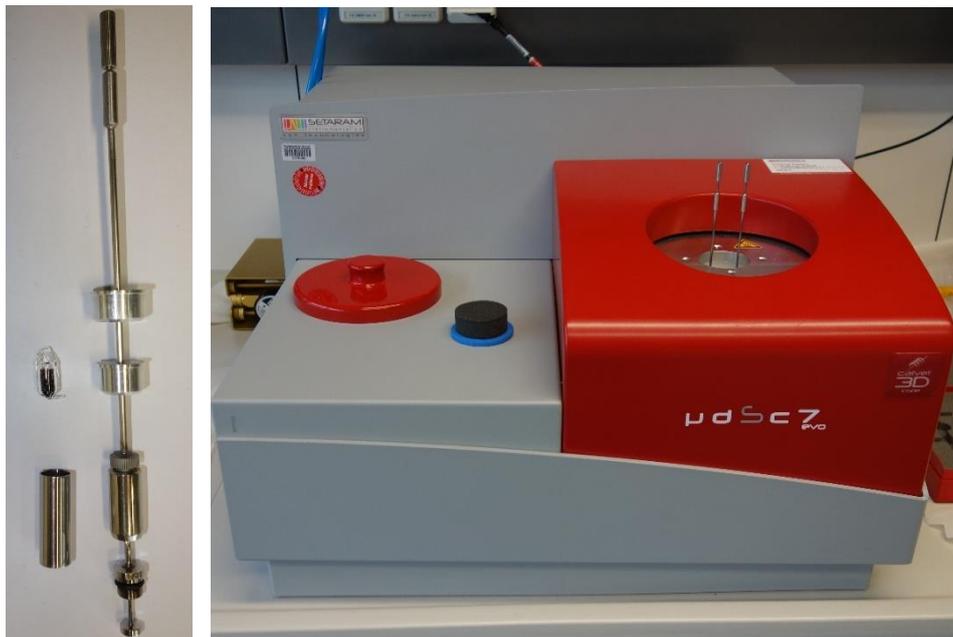


Abb. 18: Probencontainer, Messzelle und Glasbruchvorrichtung (links) sowie Kalorimeter  $\mu$ -DSC 7 evo mit eingebauter Mess- und Referenzzelle (rechts).

Nach der Einbringung der Mess- und Referenzzelle wurde die Aufzeichnung des Wärmestroms gestartet und gewartet, bis ein konstanter Wärmestrom nahe null angezeigt wurde. Durch das Herunterdrücken des Glasbruchstößels wurde der Glascontainer innerhalb der Messzelle zerstört, was zu einem starken Anstieg des Wärmestroms innerhalb weniger Sekunden führte. Sobald wieder ein konstantes Signal nahe null angezeigt war, wurde vom

Ende des Immersionsprozesses ausgegangen, die Datenaufzeichnung beendet und mithilfe der Auswertesoftware das Wärmestromsignal über die Zeit im relevanten Bereich integriert. Nach Eingabe der Probentrockenmasse wurde von der Software automatisch die spezifische Immersionsenthalpie berechnet. Die Schritte der Probenvorbereitung und der kalorimetrischen Messung sind zusammengefasst in Abb. 19 dargestellt.

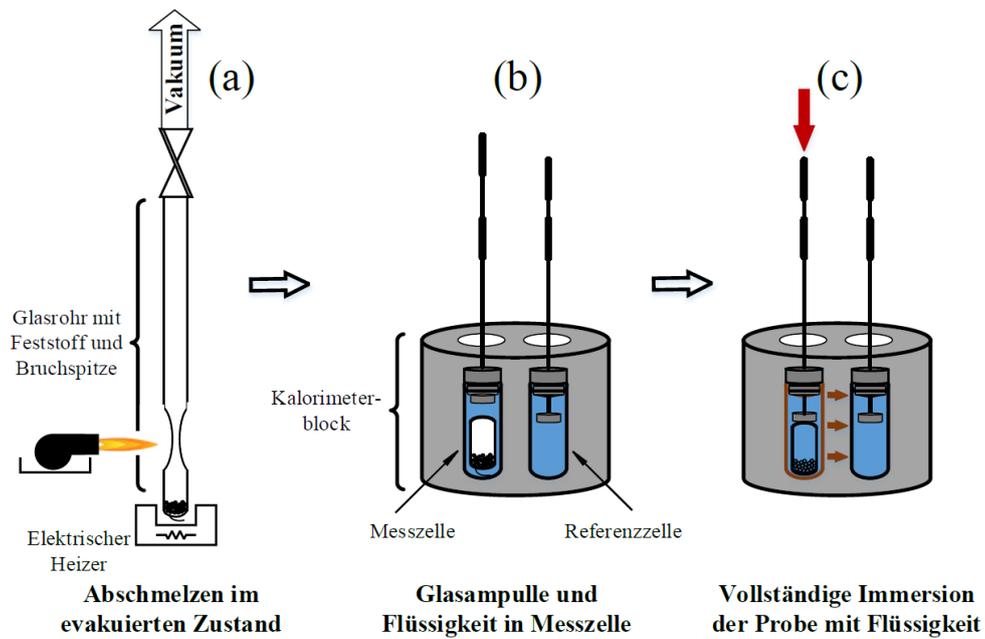


Abb. 19: Schematische Darstellung der Probenvorbereitung und des Messprinzips der kalorimetrischen Bestimmung der Immersionsenthalpie.

### 3.7 Bestimmung des pH-Wertes der Carboxen-Kohlenstoffmaterialien

Die Bestimmung des pH-Wertes der Adsorbentien wurde auf Grundlage der ASTM-Norm D3838 [77] durchgeführt. Dabei wird eine bestimmte Menge eines entgasten Adsorbens am Rückfluss in Reinstwasser gekocht, das Gemenge filtriert und der pH-Wert des Filtrates vermessen. Der pH-Wert des Filtrats gibt Hinweise auf das Vorhandensein, die Art und die Stärke von pH-aktiven Gruppen an der Adsorbentoberfläche.

Die Entgasung der Adsorbentien erfolgte in einer Glaszelle an der Entgasungsstation eines Sorptionsmanometers ASAP 2010 (Micromeritics). Die Benetzung der Proben und das Auskochen wurden in einem Dreihalskolben realisiert, der mit einem Thermometer und einem Rückflusskühler bestückt war. Die pH-Wert-Bestimmung des Filtrats erfolgte an einer automatischen Titrieranlage Titrand 888 (Metrohm) mit einer Einstabmesskette in Glasausführung bei 25 °C.

Für die Bestimmung des pH-Wertes wurde der Probenansatz aus Gründen der Materialverfügbarkeit auf 1/10 des Normansatzes reduziert. Um die Vorbehandlung in vergleichbarer Weise durchzuführen, wie bei den übrigen Grenzflächenexperimenten, wurde entgegen der Norm eine Entgasung der Adsorbentien vorgelagert. Die Entgasung von mehr als 1 g der jeweiligen Probe erfolgte für 15 h bei 453,15 K unter Vakuum (Endvakuum  $< 3 \cdot 10^{-3}$  mbar) und unter anschließender Befüllung der Entgasungszelle mit Stickstoff. Danach wurde genau 1,00 g der Probe in einen 50 ml-Dreihalskolben eingewogen, mit 10 ml abgekochtem Reinstwasser übergossen und für 15 min am Rückfluss ausgekocht. Das Gemenge wurde heiß abfiltriert und das Filtrat auf 25 °C abgekühlt. Die Glaselektrode des Titrierautomaten wurde mit drei pH-Puffern (pH-Wert 4, 7 und 9) kalibriert. Im Anschluss wurde der pH-Wert des Filtrats mit der kalibrierten Elektrode bestimmt. Für jedes Adsorbens wurde eine Doppelbestimmung durchgeführt.

## 4. Ergebnisse und Diskussion

In diesem Abschnitt werden die in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse zur textuellen und energetischen Charakterisierung der ausgewählten Reihe von Kohlenstoffmolekularsieben (KMS) präsentiert und diskutiert. Zunächst wird die Stickstoff- und Argonsorption an den KMS-Materialien vorgestellt, um die textuellen Eigenschaften der einzelnen Materialien zu quantifizieren. Anhand der temperaturabhängigen CO<sub>2</sub>-Adsorption werden grundlegende Aussagen zur Oberflächenchemie getroffen. Anschließend wird das Auftreten spezifischer Oberflächenwechselwirkungen anhand der Wasseradsorption diskutiert und ein Methodenvergleich durchgeführt. Um weiterführende Informationen zur Oberflächenchemie der Materialien zu gewinnen, wird ihr Adsorptionsverhalten für eine Reihe organischer Adsorptive, die sich in ihrer Polarität und Kettenlänge unterscheiden, dargestellt und diskutiert. Schließlich werden die experimentellen Immersionsenthalpien der organischen Flüssigkeiten an KMS präsentiert sowie Adsorptionsexzessisothermen ausgewählter binärer flüssiger Gemische dargestellt und ausgewertet. Um die praktische Relevanz von Adsorptionsexperimenten aus der Flüssigphase darzulegen, werden Gleichgewichtsdiagramme für die adsorptive Trennung der flüssigen Mischungen am jeweiligen KMS-Material berechnet und diskutiert.

### 4.1 Stickstoff- und Argonsorption bei tiefen Temperaturen

Die experimentellen Isothermen für die Argon- und Stickstoffsorption bei 87,3 K und 77,3 K an den vier Carboxen-Materialien 563, 572, 1032 und 1034 sind in Abb. 20 dargestellt. In allen Fällen steigt das adsorbierte Volumen  $V_{\text{ads}}$  im Anfangsbereich des Relativdrucks  $p/p^0 < 0,05$  vertikal an, was die starke Adsorption in den Mikroporen der Festkörper belegt. Neben diesem Anstieg zeigen alle Isothermen nach einem Plateau einen zweiten signifikanten Anstieg bei  $p/p^0 > 0,9$ , der mit einer Hysterese des Desorptionsastes einhergeht. Dieser Anstieg ist der Kondensation des jeweiligen Adsorptivs in den Mesoporen der Materialien zuzuschreiben. In allen Fällen ist eine Kombination aus Isothermen vom Typ I und Typ IV entsprechend der IUPAC-Klassifikation von Reingasadsorptionsisothermen [34] zu erkennen. Bereits an der Phänomenologie der Isothermen erkennt man also, dass es sich stets um mikro- und mesoporöse Festkörper handelt, deren Mikroporen eine mehr oder weniger enge Verteilung aufweisen. Dies hat zu dem Namen „Kohlenstoffmolekularsieb“ geführt, wengleich die Mikroporenverteilung bei bekannten Molekularsieben, wie z.B. Zeolithen, oft auf einen weitaus engeren Porenweitenbereich begrenzt ist.

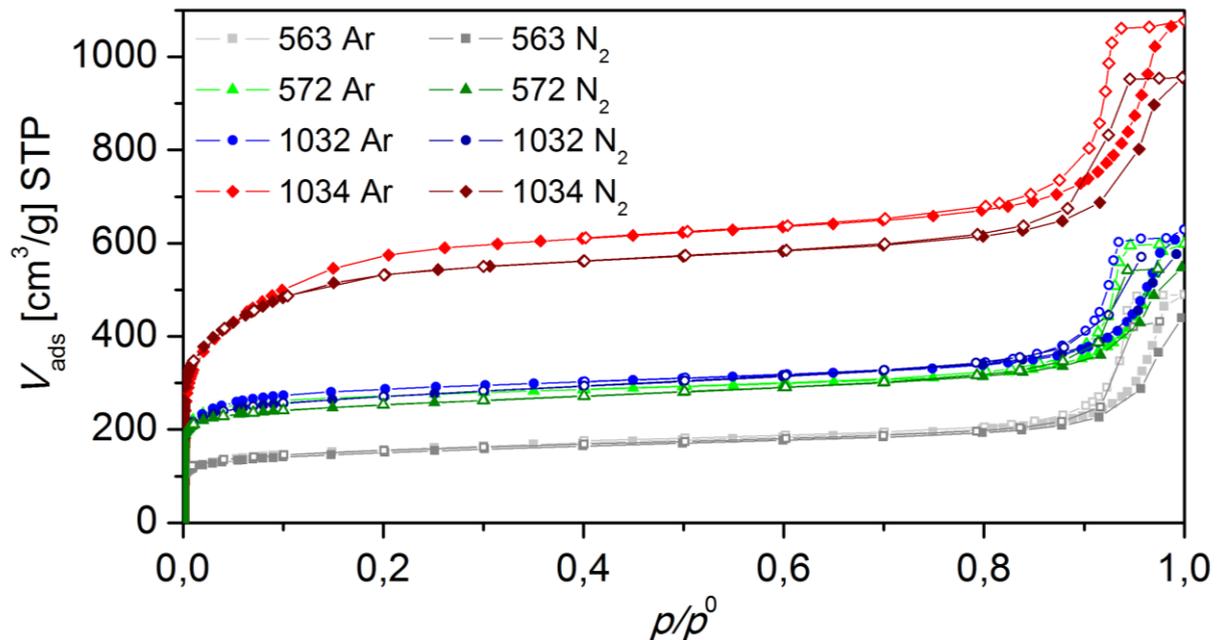


Abb. 20: Argonsorption bei 87,3 K und Stickstoffsorption bei 77,3 K an KMS; Adsorption: gefüllte Symbole; Desorption: leere Symbole.

Bei aller Gemeinsamkeit gibt es deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen Materialien. Abb. 20 zeigt, dass die Adsorptionskapazität der KMS in der Reihenfolge Carboxen 563, 572, 1032 und 1034 wächst. Auch weisen die Isothermen von Carboxen 563, 572 und 1032 einen scharfen Übergang vom Bereich der Mikroporenadsorption zum jeweiligen linearen Bereich auf, während der Übergang in der Isotherme für Carboxen 1034 deutlich breiter ist, was eine breitere Mikroporenweitenverteilung vermuten lässt.

Wie zu erkennen ist, unterscheiden sich die Stickstoff- und Argon-Sorptionsisothermen für Carboxen 563, 572 und 1032 bis zu einem Relativdruckbereich von  $p/p^0 = 0,95$  nur wenig. Im Fall von Carboxen 1034 hingegen findet man bereits ab  $p/p^0 > 0,1$  eine signifikant höhere Argonsorption. Dabei ist das adsorbierte  $V_{\text{ads}}$  von Argon bei allen Materialien kurz vor Erreichen des Sättigungsdampfdruckes  $p^0$  größer als  $V_{\text{ads}}$  von Stickstoff, was sich mit dem geringeren Platzbedarf von Argon erklären lässt. So wird der atomare Flächenbedarf von Ar bei 87,3 K mit  $0,142 \text{ nm}^2$  angegeben, während der molekulare Flächenbedarf von  $N_2$  bei 77,3 K  $0,162 \text{ nm}^2$  beträgt [81]. Bei geringerer Teilchenausdehnung kann eine größere Menge des Fluids adsorbiert werden - ein Effekt, der umso deutlicher wird, je größer die Beladung ist, und auch quantitativ gut nachvollzogen werden kann. So ist der Bedeckungsquerschnitt von Argon ca. 12 % geringer als der von Stickstoff, und auch die Sättigungbeladungen der Argon-Adsorption liegen jeweils 9 – 12 % höher als die der Stickstoff-Adsorption.

Die oft relativ vertikalen Adsorptions- und Desorptionsäste der Hysterese in den Isothermen deuten auf eher enge Mesoporenweitenverteilungen hin. Dass die Hysterese insgesamt eher

schmal ausgeprägt sind, lässt auf eine wenig gehemmte Desorption des kondensierten Adsorptivs schließen. Es kann somit von einer eher homogenen Form des Mesoporensystems, das nur wenige Kavitäten bzw. Flaschenhalsstrukturen enthält, ausgegangen werden.

In Abb. 21 sind die Adsorptionsisothermen von Argon und Stickstoff semilogarithmisch bis zu einem Relativdruck  $p/p^0 = 0,01$  dargestellt, um einerseits die Messwertdichte im niedrigen Druckbereich zu zeigen und andererseits die Adsorption in den Mikroporen detaillierter diskutieren zu können. Es zeigt sich, dass signifikante Adsorption bereits bei  $p/p^0 < 10^{-5}$  auftritt und sich die Isothermen deutlicher unterscheiden, als Abb. 20 vermuten lässt. In jedem Falle beginnt die Stickstoff-Adsorption bei etwas geringeren Relativdrücken als die Argon-Adsorption, was die stärkeren Wechselwirkungen von Stickstoff mit den inneren Oberflächen der Materialien belegt. Noch bei  $p/p^0 < 10^{-3}$  ist das adsorbierte Stickstoff-Volumen jeweils größer als das adsorbierte Argon-Volumen. Oberhalb von  $p/p^0 = 10^{-3}$  gleichen sich die adsorbierten Volumina  $V_{\text{ads}}$  der beiden Adsorptive dann jeweils einander an.

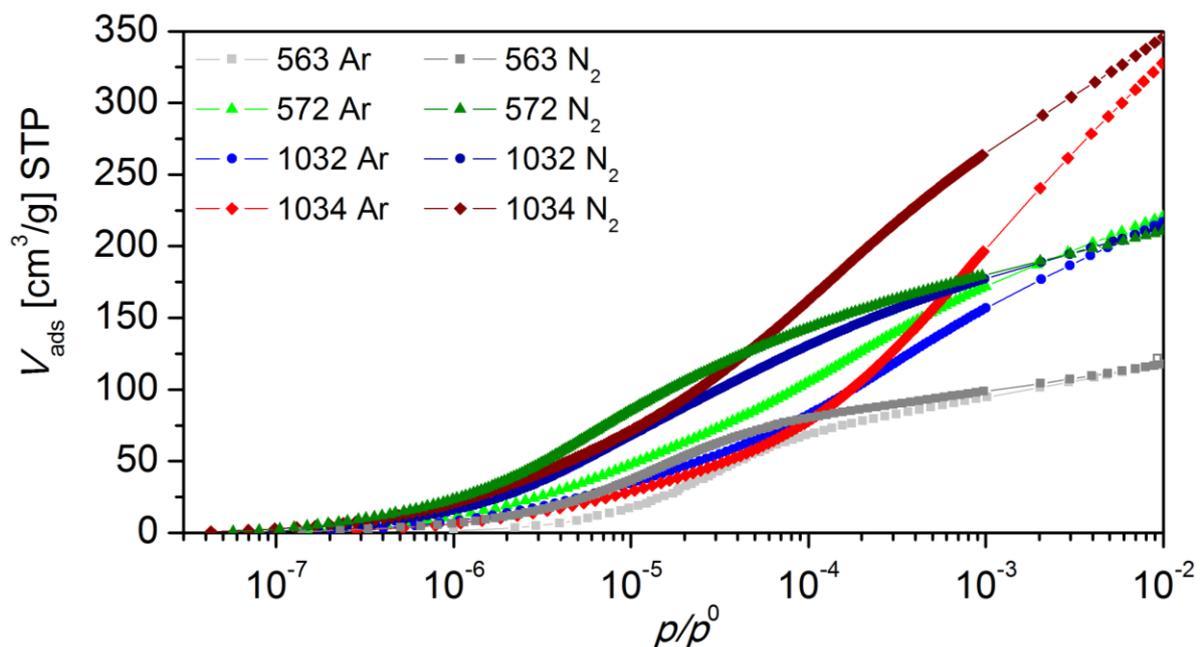


Abb. 21: Argonsorption bei 87,3 K und Stickstoffsorption bei 77,3 K an KMS; Adsorption: gefüllte Symbole; Desorption: leere Symbole, halblogarithmische Darstellung.

Carboxen 563 zeigt von Beginn an das geringste adsorbierte Volumen, was auf die geringste Menge an kleinen Mikroporen schließen lässt. Bei Relativdrücken von  $p/p^0 > 10^{-4}$  weist Carboxen 1034 die stärkste Stickstoff- und Argonadsorption auf. Abb. 21 deutet also auf ein zugängliches Mikroporenvolumen hin, das in der Reihenfolge Carboxen 563, 572 bzw. 1032, 1034 ansteigt.

Das größere Adsorptionspotential von Stickstoff, verglichen mit dem von Argon bedeutet, dass es eine stärkere anziehende Wechselwirkung zwischen Stickstoff und den Carboxenoberflächen gibt. Für bestimmte Kohlenstoffmaterialien wird dies auch von Silvestre-Albero et al. gezeigt [7]. Während Stickstoff-Moleküle ein Quadrupolmoment aufweisen, sind Argon-Atome unpolare Teilchen. So ist Stickstoff dazu in der Lage, spezifisch mit polaren Oberflächencentren, wie z.B. Sauerstoff- oder Hydroxylgruppen, zu wechselwirken, was den Schluss zulässt, dass die inneren Kohlenstoffoberflächen der KMS-Materialien über solche polaren Zentren verfügen. Bereits hieran wird deutlich, dass Reingas-Adsorptionsisothermen mehr Informationen über Festkörper liefern als lediglich textuelle oder strukturelle Informationen.

Aus den Stickstoffisothermen wurden i) das Mikroporenvolumen der KMS-Materialien nach Gl. (24) bzw. der Methode von Dubinin-Radushkevich (DR) und ii) das Gesamtporenvolumen nach der Gurvich-Regel in Gl. (23) bestimmt [82]. Die spezifische BET-Oberfläche wurde unter Beachtung der IUPAC-Empfehlung für mikroporöse Materialien mit der BET-Methode sowohl aus der Stickstoff- als auch der Argonadsorption ermittelt [34]. Die ermittelten textuellen Daten der KMS-Materialien sind in Tab. 4 aufgelistet.

Tab. 4: Mikro- und Gesamtporenvolumen sowie spezifische BET-Oberfläche der vier KMS-Proben.

Carboxen	Mikroporenvolumen nach DR [cm <sup>3</sup> /g]	Gesamtporenvolumen nach Gurvich [cm <sup>3</sup> /g]	Spezifische Oberfläche nach BET [m <sup>2</sup> /g]	
	N <sub>2</sub> -Adsorption	N <sub>2</sub> -Adsorption	N <sub>2</sub> - Adsorption	Ar- Adsorption
563	0,20	0,68	557	510
572	0,37	0,85	894	931
1032	0,39	0,89	952	968
1034	0,73	1,48	1965	1891

Wie bereits aus den Isothermen geschlussfolgert, wird für Carboxen 563 das geringste Porenvolumen und die kleinste spezifische Oberfläche berechnet. Die Werte für Carboxen 572 und 1032 sind miteinander vergleichbar, während für Carboxen 1034 das größte Porenvolumen und die höchste spezifische Oberfläche berechnet werden. Vom Trend her ähneln sich die BET-Oberflächen der N<sub>2</sub>- und Ar-Adsorption. Vergleicht man die BET-Oberflächen für jedes Carboxen, so zeigen sich durchaus Abweichungen für die Werte aus der N<sub>2</sub>- und Ar-Adsorption, doch liegen die Abweichungen im akzeptablen Bereich von kleiner als zehn Prozent. Die Ergebnisse aus Tab. 4 geben oft lediglich den qualitativen Trend der

Lieferantenangaben in Tab. 1 wieder, d.h., die Lieferantendaten stimmen nicht immer mit den Trends aus den gemessenen Isothermen überein. So sollten die Carboxene 572 und 1034 laut Tab. 1 vergleichbare BET-Oberflächen aufweisen, wenngleich sich die (reproduzierten) Isothermenverläufe in Abb. 20 deutlich unterscheiden. Hier ist davon auszugehen, dass eine exakte quantitative Bestimmung der textuellen Daten nicht im Fokus der Lieferanten lag, wobei auch Inhomogenitäten von Lieferchargen nicht auszuschließen sind.

Aus den Desorptionsästen der Isothermen wurden die Mesoporenweitenverteilungen der vier KMS-Materialien nach der *Methode von Barrett Joyner und Halenda* (BJH) berechnet, wobei bekannt ist, dass Mikroporen mit der Methode nicht erfasst werden. Die kumulativen und differentiellen BJH-Verteilungen in Abb. 22 belegen, dass es im niedrigen Mesoporenbereich zwischen 20 Å und 150 Å jeweils kaum Mesoporen gibt, während der Kurvenanstieg des kumulativen Porenvolumens bei Mesoporenweiten  $w > 150$  Å sehr steil ist und das differenzielle Porenvolumen hier jeweils ein deutlich ausgeprägtes Maximum zeigt, was die schlagartige Entleerung der Mesoporen anzeigt.

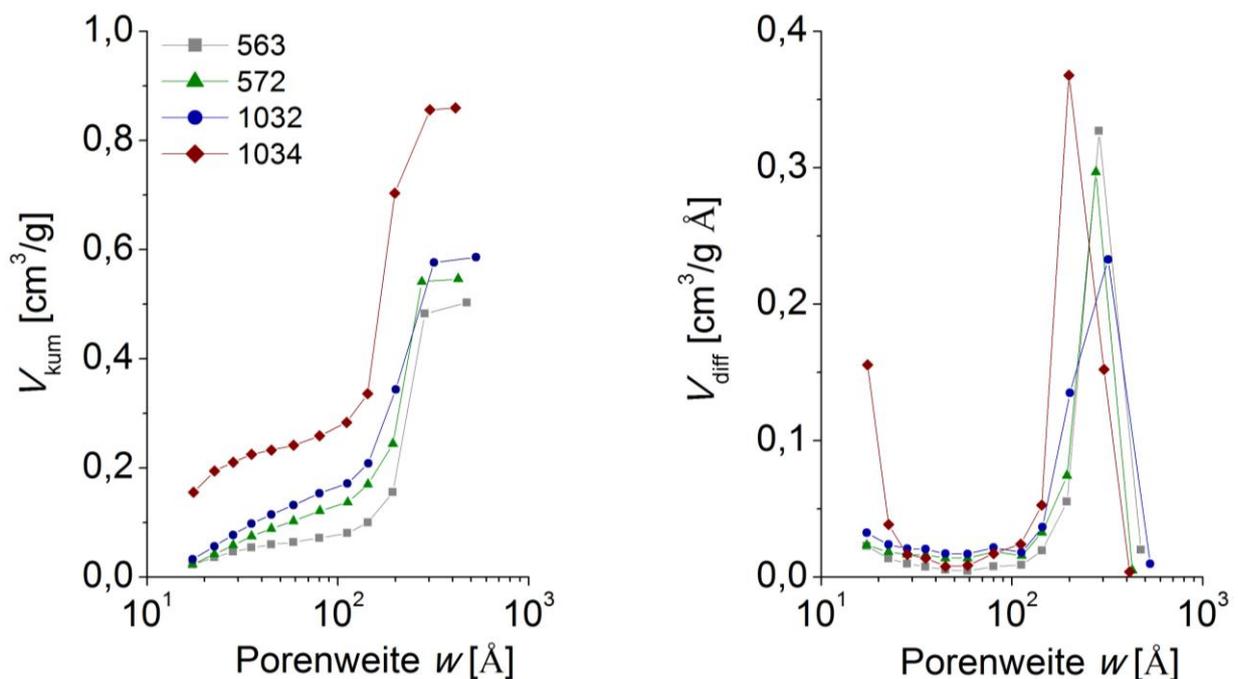


Abb. 22: Kumulatives Porenvolumen (links) und differenzielles Porenvolumen (rechts) berechnet nach BJH-Methode aus der Stickstoffdesorption mittels *MicroActive* (Micromeritics).

Das kumulative Mesoporenvolumen steigt in der Reihenfolge Carboxen 563, 572, 1032, 1034, wobei Carboxen 1034 das mit Abstand größte Mesoporenvolumen aufweist, eine Tatsache, die mit der großen Differenz zwischen dem Gesamtporenvolumen und dem Mikroporenvolumen des Materials korreliert (vgl. Tab. 4).

In Abb. 23 links ist die kumulative Porenweitenverteilung dargestellt, die mit der *nichtlokalen Dichtefunktionaltheorie* (NLDFT) unter Nutzung des Modells für schlitzförmige Poren berechnet wurde. Anhand des kumulativen Porenvolumens ist zu erkennen, dass alle KMS-Materialien sowohl Mikro- als auch Mesoporen aufweisen. Erneut weist Carboxen 1034 den größten Anstieg und das größte Mesoporenvolumen auf, wobei Carboxen 572, 1032 und 1034 jeweils etwa gleich große Mikro- und Mesoporenvolumina aufweisen, was wieder mit den Daten in Tab. 4 korreliert. Lediglich bei Carboxen 563 ist das Mikroporenvolumen deutlich kleiner als das Mesoporenvolumen. Die Daten in Tab. 4 und den Abbildungen Abb. 22 und 23 belegen also die gute Konsistenz der verschiedenen Modelle untereinander.

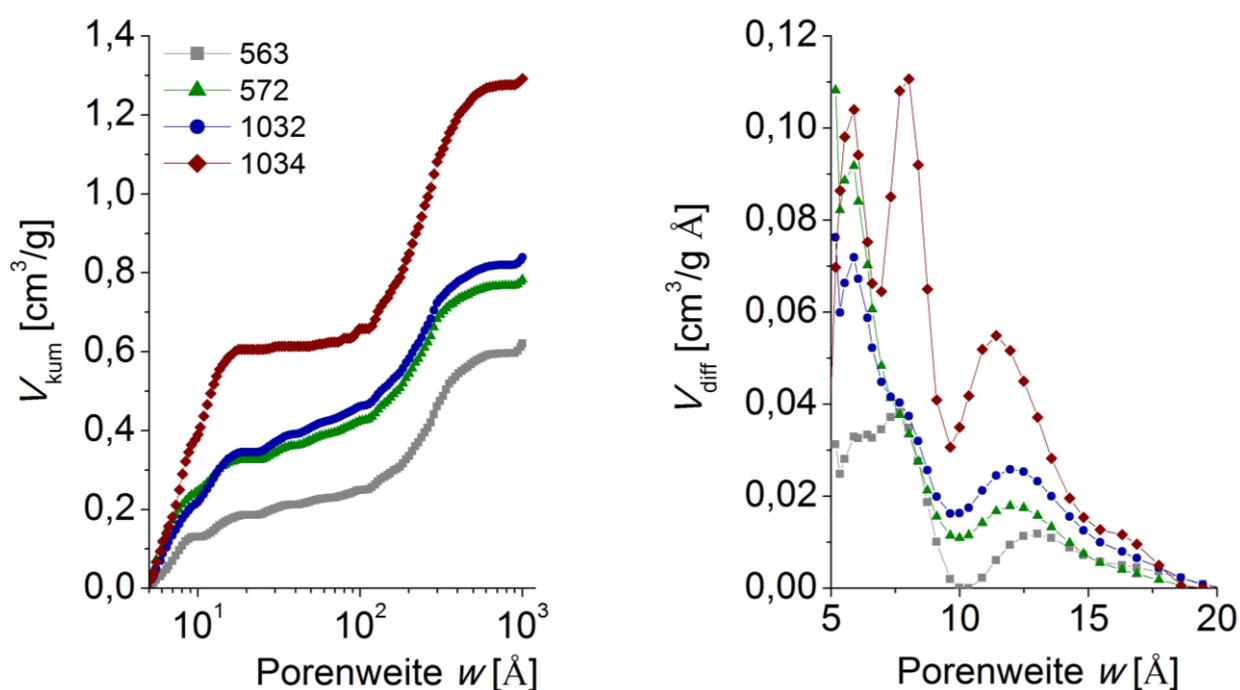


Abb. 23: Kumulatives Porenvolumen (links) und differenzielles Porenvolumen im Mikroporenbereich (rechts) berechnet nach NLDFT aus der Stickstoffadsorption mittels *MicroActive* (Micromeritics).

In Abb. 23 rechts sind die differentiellen NLDFT-Mikroporenvolumina dargestellt, die mittels BJH nicht zugänglich sind. Die KMS-Materialien verfügen demnach über eine relativ breite Mikroporenweitenverteilung. Wie bereits aus Abb. 23 links ersichtlich, verfügt Carboxen 1034 nicht nur über das größte Mesoporenvolumen, sondern auch das größte Mikroporenvolumen. Eine Besonderheit, die später noch von Interesse sein wird, ist, dass bei Carboxen 563 das Volumen der Ultramikroporen (5–7 Å) noch recht ausgeprägt ist, während das Volumen größerer Mikroporen im Bereich  $> 10$  Å deutlich geringer ist als bei den anderen KMS-Materialien. Bei ca. 10 Å wird für alle Materialien ein lokales Minimum berechnet, welches als Artefakt des NLDFT-Modells bekannt ist und in der Literatur diskutiert wird [83, 84].

Unterhalb von 5 Å sind gemäß des Verlaufes der differentiellen Porenvolumina sicherlich Mikroporen vorhanden, doch lassen sich diese nicht aus der Stickstoffadsorption bestimmen, da bei 77,3 K die Teilchendiffusion und damit die Adsorption in diesen Ultramikroporen kinetisch stark gehindert ist [85].

Im Bemühen, aus den gemessenen N<sub>2</sub>-Adsorptionsisothermen neben textuellen Informationen auch solche über die energetische Heterogenität von Festkörperoberflächen zu erhalten, die über die schlichte anhand von Abb. 21 getroffene Aussage hinausgehen, dass Stickstoff stärker als Argon mit den Oberflächen der vier Kohlenstoffmolekularsiebe wechselwirkt, wurden die Adsorptionsenergieverteilungen (AEVs) der Oberflächen aus den gemessenen N<sub>2</sub>-Adsorptionsisothermen gemäß Gl. (27) berechnet. In Abb. 24 ist beispielhaft die AEV für Carboxen 563 dargestellt.

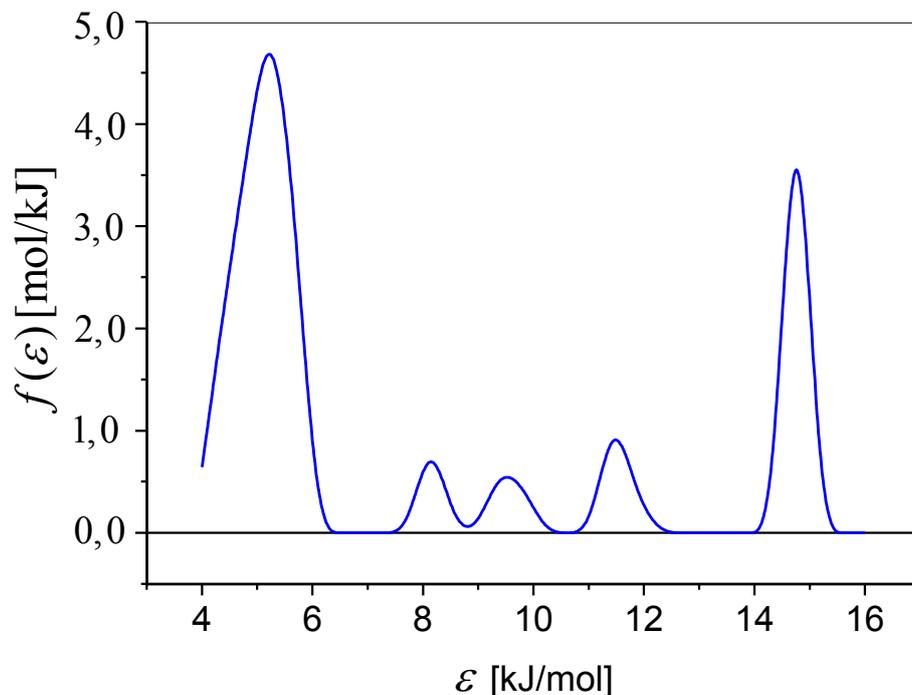


Abb. 24: Adsorptionsenergieverteilung auf der Oberfläche von Carboxen 563, berechnet aus der N<sub>2</sub>-Adsorptionsisotherme über den gesamten Relativdruckbereich.

Dass die Isothermen im niedrigen Relativdruckbereich sehr präzise und mit hoher Messwertdichte gemessen wurden (vgl. Abb. 21), ist eine Grundvoraussetzung zur Berechnung vertrauenswürdiger Adsorptionsenergieverteilungen. Dennoch muss eingeschätzt werden, dass AEVs für poröse Festkörper mit der Software kommerzieller Messgeräte (Micromeritics, Quantachrome, Porotec, Belsorb usw.) bisher nur eingeschränkt berechenbar sind.

Folgende Schwierigkeiten treten auf, die die Aussagekraft der AEVs limitieren:

1. Der optimale Regularisierungsparameter  $\gamma_{\text{opt}}$  muss a priori und ohne Bezugnahme auf die zugrundeliegende Totalisotherme gewählt werden.
2. Bei keinem der bisher in der Literatur genutzten Verfahren können verlässliche Aussagen über ihre Konvergenzgeschwindigkeit getroffen werden.
3. Es ist mit den bekannten Verfahren nicht möglich, die Fehler der berechneten AEVs abzuschätzen, womit die Qualität der berechneten AEVs nur bedingt bewertbar ist.

Aus diesem Grunde wurde zur Berechnung der AEVs ein in der Arbeitsgruppe selbst erstelltes Regularisierungsverfahren genutzt [33], das eine Fehlerabschätzung gestattet. Zur Diskussion vergleichen wir die AEV von Carboxen 563 mit der einer Aktivkohle des Herstellers GUT, die aus Kokosnussschale hergestellt wurde.

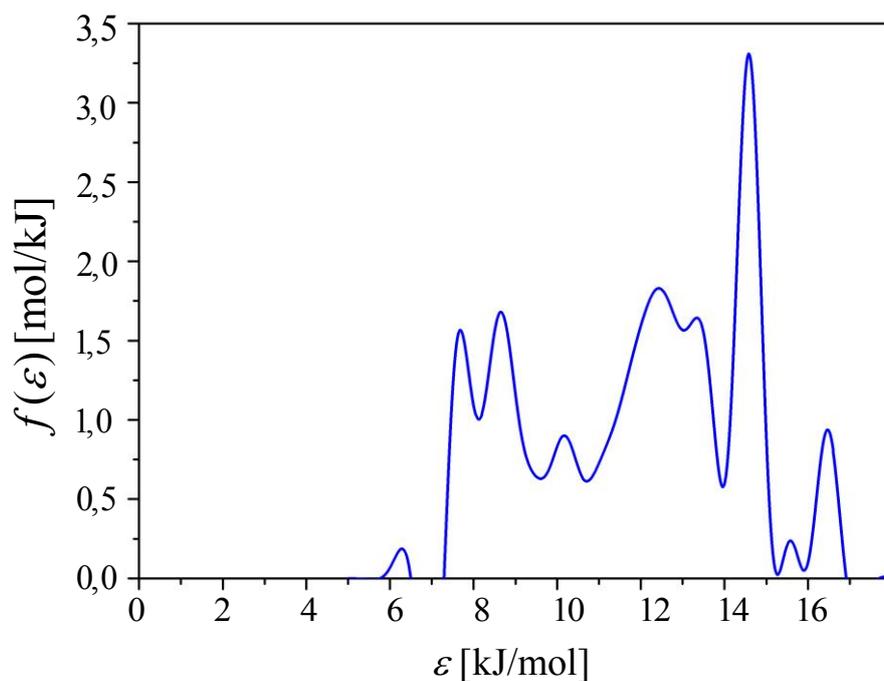


Abb. 25: Adsorptionsenergieverteilung auf der Oberfläche der Aktivkohle CSN (GUT), berechnet aus der  $\text{N}_2$ -Adsorptionsisotherme im Relativdruckbereich bis  $p/p^0 = 0,15$ .

In beiden Fällen handelt es sich um Kohlenstoffmaterialien mit Mikro- und Mesoporen. Der Hauptpeak für die Kohlenstoffwechselwirkung mit  $\text{N}_2$  wird jeweils bei molaren Adsorptionsenergien von  $\varepsilon = 14\text{--}15$  kJ/mol gefunden, was die qualitative Richtigkeit der AEVs bestätigt. Im Falle von Carboxen 563 wurde die gesamte Isotherme ausgewertet, weshalb die Stickstoffkondensation im Bereich von  $\varepsilon = 7$  kJ/mol mit erfasst wird, was beim Vergleich der AEVs vernachlässigt werden kann. Bei der Aktivkohle CSN treten neben dem

Kohlenstoffpeak weitere größere Peaks auf, was für eine höhere energetische Heterogenität der Aktivkohleoberfläche gegenüber dem Carboxen 563 spricht. Doch weist auch die AEV von Carboxen 563 in Abb. 24 darauf hin, dass es einige wenige funktionelle Gruppen auf der Oberfläche gibt, die Oberflächen also energetisch heterogen sind, was sich bei den anderen KMS-Materialien noch verstärkt. Die berechneten Adsorptionsenergieverteilungen bekräftigen die Vermutung, dass es sich nicht um „reine Kohlenstoffe“ handelt, sondern dass sich Heteroatome auf der Oberfläche befinden.

## 4.2 CO<sub>2</sub>-Adsorption bei drei Temperaturen

Die Kohlendioxid-Adsorption an den vier KMS-Materialien wurde temperaturabhängig mit der in Abschnitt 3.3 beschriebenen Apparatur vermessen. Die Experimente wurden aus den folgenden Gründen durchgeführt:

- i) Es sollten weiterführende und vergleichende Informationen über die textuellen und energetischen Parameter der KMS-Materialien gewonnen werden.
- ii) Es sollte auch die Adsorption in (den mit großer Wahrscheinlichkeit vorhandenen) Ultramikroporen kleiner als 5 Å erfasst werden, da CO<sub>2</sub> einen kleineren kinetischen Moleküldurchmesser aufweist und bei Raumtemperatur agiler ist als N<sub>2</sub> oder Ar bei kryogenen Temperaturen.
- iii) Mittels der Clausius-Clapeyron-Gleichung (vgl. Gl. (29)) sollten molare Adsorptionsenthalpien  $\Delta_{\text{ads}}H_m$  berechnet werden können, wozu Isothermen bei verschiedenen Temperaturen benötigt werden.

In Abb. 26 sind zunächst die CO<sub>2</sub>-Isothermen der vier KMS-Materialien bei 273 K dargestellt, welche bis zum maximalen Relativdruck  $p/p^0$  von ca. 0,015 aufgenommen wurden. Bei der gewählten Messtemperatur und im gewählten Druckbereich findet die Füllung von Ultramikroporen mit Weiten kleiner als 5 Å statt [85]. Somit ist es möglich, mittels CO<sub>2</sub>-Adsorption die Aussagen zu den Porenweitenverteilungen in Abb. 23 rechts auf den Ultramikroporenbereich zu erweitern. Aus der Steilheit der Isothermen lässt sich das jeweiligen Ultramikroporenvolumen der Adsorbentien abschätzen.

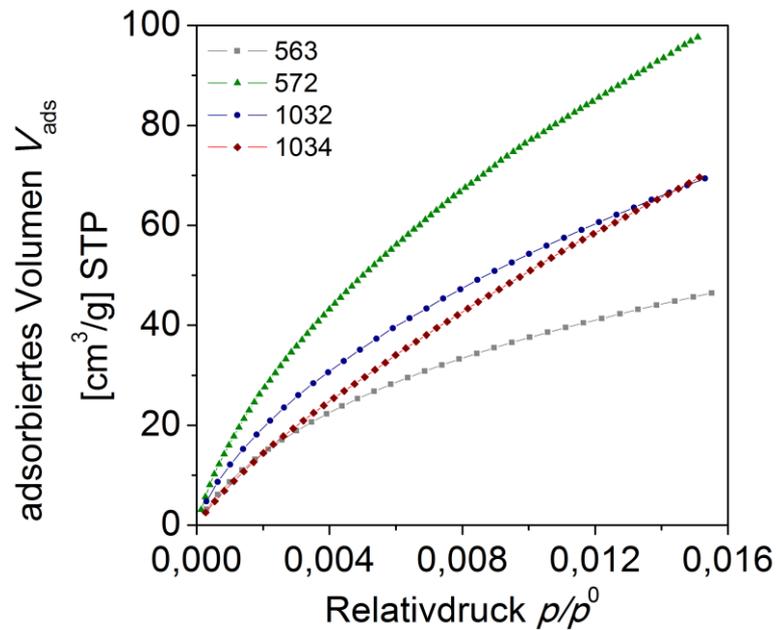


Abb. 26: CO<sub>2</sub>-Adsorption bei 273 K an vier KMS-Materialien.

Gemäß Abb. 26 sind die CO<sub>2</sub>-Isothermen durch logarithmische Verläufe mit deutlichen Anstiegsunterschieden gekennzeichnet. Während erneut das Carboxen 563 die geringste Adsorption und damit das geringste Ultramikroporenvolumen aufweist, ist es jetzt das Carboxen 572, welches CO<sub>2</sub> am stärksten adsorbiert, woraus folgt, dass dieses Material das größte Ultramikroporenvolumen aufweist.

Vergleicht man die CO<sub>2</sub>-Isothermen in Abb. 26 mit den N<sub>2</sub>- und Ar-Isothermen in Abb. 21, wird deutlich, dass die ersten Druckpunkte der CO<sub>2</sub>-Adsorptionsisothermen bei deutlich höheren Relativdrücken  $p/p^0$  von ca.  $10^{-3}$  liegen, was mit der höheren Messtemperatur der CO<sub>2</sub>-Adsorption erklärt werden kann [85].

Die temperaturabhängig vermessenen CO<sub>2</sub>-Adsorptionsisothermen an den vier KMS-Materialien sind in Abb. 27 dargestellt. Die Soll-Temperaturen von 273 K, 283 K und 293 K wichen z.T. leicht von den realisierten Ist-Temperaturen der Temperierflüssigkeit ab, die in Abb. 27 für jedes Adsorbens separat angegeben sind.

Wie erwartet ist zu erkennen, dass das adsorbierte CO<sub>2</sub>-Volumen mit steigender Messtemperatur sinkt, d.h., das Adsorptionsgleichgewicht wird mit steigender Temperatur in Richtung der Gasphase verschoben. Der in Abb. 26 gefundene Trend eines wachsenden Anstiegs in der Reihenfolge Carboxen 563, 1032 bzw. 1034 und 572 wird erwartungsgemäß bei allen drei Messtemperaturen wiedergefunden.

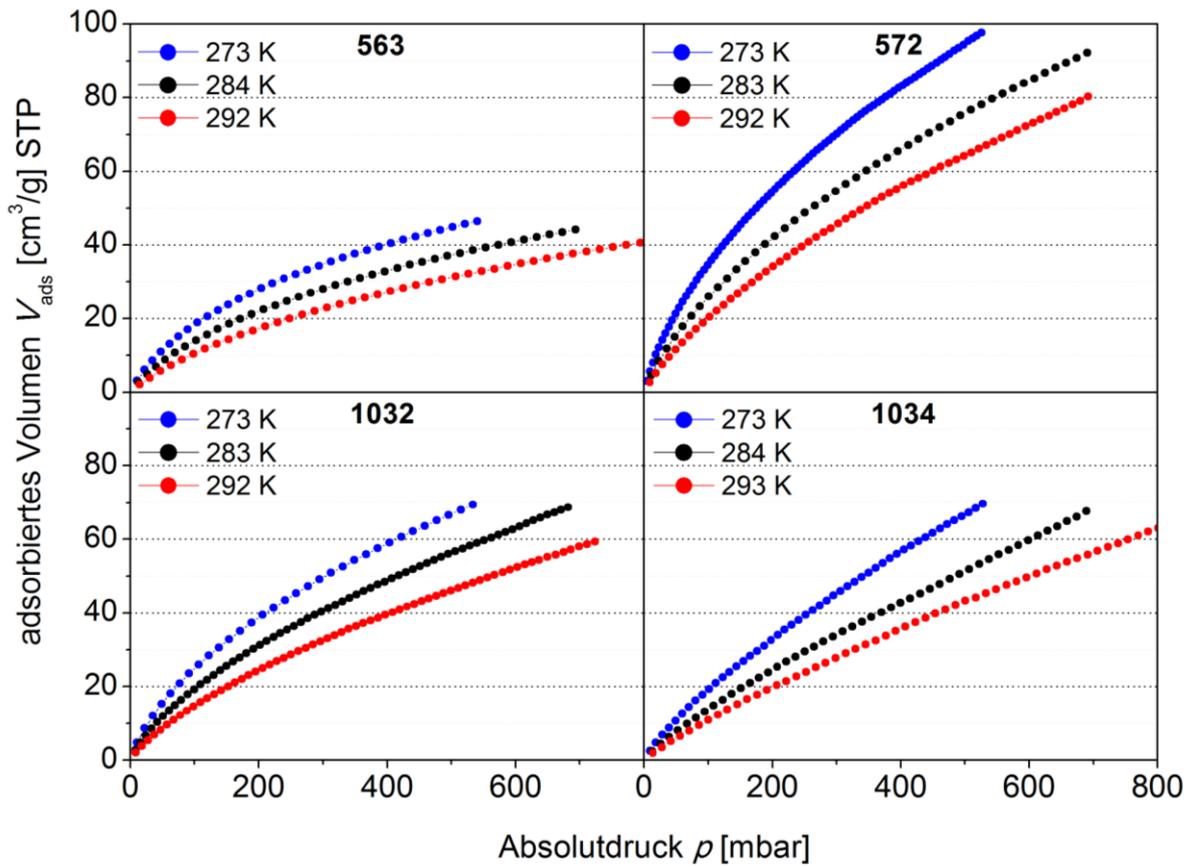


Abb. 27: CO<sub>2</sub>-Adsorption bei verschiedenen Temperaturen an KMS.

Aus den Isothermen in Abb. 27 wurden mittels Gl. (29) die molaren Adsorptionseenthalpien  $\Delta_{\text{ads}}H_m$  an den vier KMS berechnet, deren Beträge in Abb. 28 dargestellt sind.

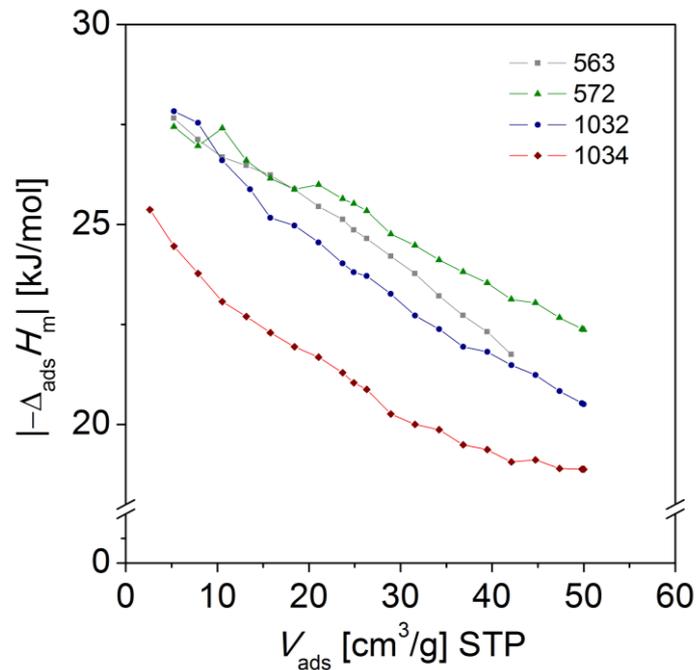


Abb. 28:  $|\Delta_{\text{ads}}H_m|$  von CO<sub>2</sub> an vier KMS im Temperaturbereich 273 – 293 K, berechnet mit MicroActive (Micromeritics).

Die berechneten Adsorptionseenthalpien liegen im Bereich 18–28 kJ/mol, überschreiten also die Werte der AEVs (s. Abb. 24), die aus der N<sub>2</sub>-Adsorption gewonnen wurden, wobei der Betrag von  $\Delta_{\text{ads}}H_m$  mit steigender Beladung der Adsorbensoberfläche geringer wird. Das Ergebnis ist schlüssig und bedeutet, dass die Wechselwirkungen der KMS-Materialien mit den genutzten Adsorptiven in der Reihenfolge Argon - Stickstoff - CO<sub>2</sub> zunehmen. Ebenso wie AEVs kann  $\Delta_{\text{ads}}H_m$  als Maß für auftretende Adsorbens-Adsorbat-Wechselwirkungen und damit für die Oberflächenchemie der Adsorbentien dienen. Unter Berücksichtigung des starken Quadrupolmoments von CO<sub>2</sub>-Molekülen lässt Abb. 28 den Schluss zu, dass Carboxen 1034 mit der geringsten Adsorptionseenthalpie die geringste Oberflächenpolarität aufweist, während Carboxen 572 mit der höchsten Adsorptionseenthalpie die höchste Oberflächenpolarität besitzt. Zu beachten ist hier jedoch, dass die auftretenden Effekte von den textuellen Eigenschaften der Adsorbentien stark überlagert sind, zumal hier die CO<sub>2</sub>-Adsorption auch in Ultramikroporen stattfinden kann.

### 4.3 Dampfsorption von Wasser, Alkoholen und *n*-Octan

Die Dämpfe von Wasser, Ethanol, *n*-Propanol, *n*-Butanol und *n*-Octan wurden bei 298,15 K an den vier KMS-Materialien adsorbiert. Dabei stellt die Dampfsorption gleichsam das Bindeglied zwischen der Gas- und der Flüssigphasenadsorption dar. Die Auswahl der Modell-Adsorptive erfolgte nach ihren Polaritäten und Kettenlängen bzw. Moleküldimensionen, um zu erfragen, welche Informationen über Festkörperparameter sich durch die geschickte Variation von fluiden Adsorptiven ermitteln lassen. Sorptionsexperimente dieser Art wurden z.B. von Bradley und Rand [86] oder Tamon und Okazaki [87] durchgeführt, die unterschiedliche Dämpfe an Aktivkohlen adsorbierten und so deren Oberflächenpolarität charakterisierten.

#### 4.3.1 Wasserdampf-Isothermen

In Abb. 29 sind die experimentellen Ad- und Desorptionsisothermen von Wasserdampf an den vier KMS bei 298,15 K dargestellt. Bei geringen Relativdrücken von  $p/p^0 < 0,2$  zeigen die Isothermen kaum einen Anstieg des adsorbierten Volumens - eine plausible Konsequenz der bekanntlich geringen Wechselwirkungen zwischen den hydrophoben, kohlenstoffbasierten Adsorbensoberflächen und den polaren Wassermolekülen.

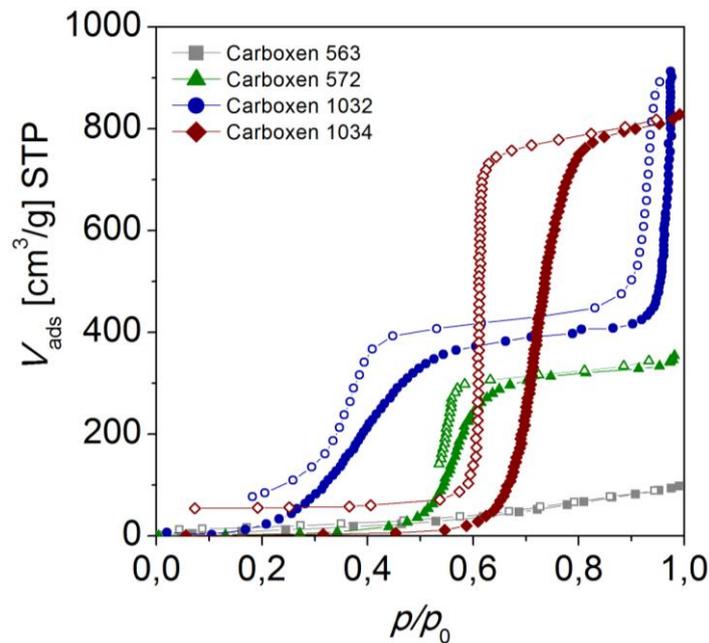


Abb. 29: Sorption von Wasser an KMS; Adsorption: gefüllte Symbole; Desorption: leere Symbole.

Allerdings unterscheiden sich die Wasserdampfisothermen mit zunehmendem Druck deutlich. Carboxen 563 als Material mit der kleinsten BET-Oberfläche (s. Tab. 4) adsorbiert Wasser im gesamten Relativdruckbereich nur in geringem Maße. Da die Isotherme keine Stufen aufweist, kommt es bei keinem Druck zu einer plötzlichen Füllung der Poren infolge von Kapillarkondensation. Im Gegensatz dazu weisen die Isothermen der anderen drei KMS-Materialien jeweils starke Anstiege des adsorbierten Volumens  $V_{\text{ads}}$  in Verbindung mit Desorptionshysterese auf. Dabei schließen sich die Hystereschleifen nicht, d.h., die Desorptionsäste sinken nicht wieder auf den jeweiligen Adsorptionsast ab, was bereits von Carrasco-Marín et al. für die Adsorption von Wasser an Aktivkohle beschrieben wurde [88]. Ein plausibler Grund für dieses Phänomen ist, dass nicht ausschließlich Physisorption stattfindet, sondern einige polare  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle auch an polaren Oberflächenzentren chemisorbiert werden. Im Folgenden werden deshalb nur die Adsorptionsstufen miteinander verglichen, wobei die Carboxene 572 und 1034 jeweils nur eine starke Adsorptionsstufe zeigen, während bei Carboxen 1032 zwei deutliche Stufen bei  $p/p^0 = 0,3-0,5$  und  $p/p^0 > 0,9$  zu erkennen sind.

Die breiteste Hysterese zeigt die Isotherme von Carboxen 1034, was mit der höheren Anzahl großer Mikroporen des Materials korrespondiert (vgl. Abb. 23). Breite Hysterese bei der Wasserdampfsorption an Kohlenstoffmaterialien mit großen Mikroporen wurden bereits von Atkinson et al., Freeman et al. oder Kaneko et al. gefunden [89–91]. Kaneko et al. diskutieren diesen Effekt für Kohlenstoffmaterialien mit einer Fernordnung von Wasser in großen Mikroporen.

Die Zugänglichkeit der Porensysteme für Wasser lässt sich besser abschätzen, wenn die Porenvolumina der Adsorbentien verglichen werden, die aus der Wasser- und der Stickstoffadsorption resultieren. In Tab. 5 sind zunächst die Porenvolumina aufgelistet, die nach der Gurvich-Regel aus der Wasseradsorption beim jeweiligen Relativdruck berechnet wurden (vgl. Gl. (23)). Um den prozentualen Anteil der Porenfüllung mit Wasser zu bestimmen, wurde dieses Porenvolumen sowohl auf das Mikroporen- als auch das Gesamtporenvolumen bezogen, das aus der Stickstoffadsorption berechnet wurde (s. Tab. 4).

Tab. 5: Porenvolumen aus der Wasseradsorption berechnet nach Gurvich beim jeweiligen Relativdruck und prozentualer Anteil der Porenfüllung relativ zur Stickstoffadsorption.

Carboxen	Porenvolumen nach Gurvich [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ] (bei $p/p^0$ )	Anteil des gefüllten Mikroporenvolumens mit Wasser [%]	Anteil des gefüllten Gesamtporenvolumens mit Wasser [%]
563	0,089 (bei 0,99)	45	13
572	0,286 (bei 0,98)	77	34
1032	1.Stufe: 0,327 (bei 0,87) 2.Stufe: 0,717 (bei 0,98)	84 184	37 81
1034	0,624 (bei 0,99)	86	42

Verglichen mit den Gesamtporenvolumina aus der Stickstoffadsorption (s. Tab. 4) wird das Gesamtporenvolumen keines der Materialien vollständig mit Wasser gefüllt, was für Kohlestoff-Materialien typisch ist. Bei Nutzung der Gurvich-Regel ist zu berücksichtigen, dass für die Adsorbatphasen jeweils die Flüssigkeitsdichte angenommen wird. Infolge dieser recht starken Näherung sind die Daten in Tab. 5 quantitativ fehlerbehaftet. Dennoch zeigen die Werte klar, dass die Adsorption von Wasser hauptsächlich in den Mikroporen der KMS-Materialien stattfindet, da die Mikroporenvolumina jeweils stärker gefüllt sind als die Gesamtporenvolumina. Bei Carboxen 1032 überschreitet die Porenfüllung in der 2. Stufe das Mikroporenvolumen deutlich, was auf die Kondensation des Adsorptivs in den Mesoporen zurückzuführen sein könnte, welche in den anderen Adsorbentien nicht stattfindet. Nach der 2. Stufe ist das Gesamtporenvolumen des Carboxens 1032 zu 81 % gefüllt, d.h., dieses Material nimmt mit Abstand das meiste Wasser auf.

Da die Oberflächenpolarität der Adsorbentien gerade die Adsorption von  $\text{H}_2\text{O}$  stark beeinflusst, sollen an dieser Stelle auch pH-Werte mitdiskutiert werden, die ein Maß für den Überschuss an sauren bzw. basischen Zentren darstellen. In Tab. 6 sind die in dieser Arbeit gemessenen pH-Werte (s. Abschnitt 3.7) mit den Henry-Konstanten verglichen, die aus den

Wasserdampfisothermen bei niedrigen Drücken mittels Gl. (28) ermittelt wurden und Informationen über die Wechselwirkungsstärke zwischen Adsorbens und Adsorbat liefern. Zusätzlich sind die Relativdrücke aufgelistet, bei denen die Adsorptionsstufen in den Isothermen in Abb. 29 stattfinden.

Tab. 6: Experimentell ermittelte pH-Werte, Henry-Konstanten  $k_H$  und Relativdrücke der Adsorptionsstufen bei der Wasseradsorption an KMS.

Carboxen	pH-Wert	$k_H$ [mmol/(g·bar)]	Relativdruck der Stufen
1032	3,4	0,181	0,37
563	4,3	0,088	–
572	6,3	0,026	0,57
1034	7,3	0,017	0,72

Die pH-Werte variieren vom mäßig sauren über den leicht sauren bis hin zum neutralen Bereich. Mit steigendem pH-Wert sinkt dabei die Henry-Konstante  $k_H$  (s. Abb. 30).

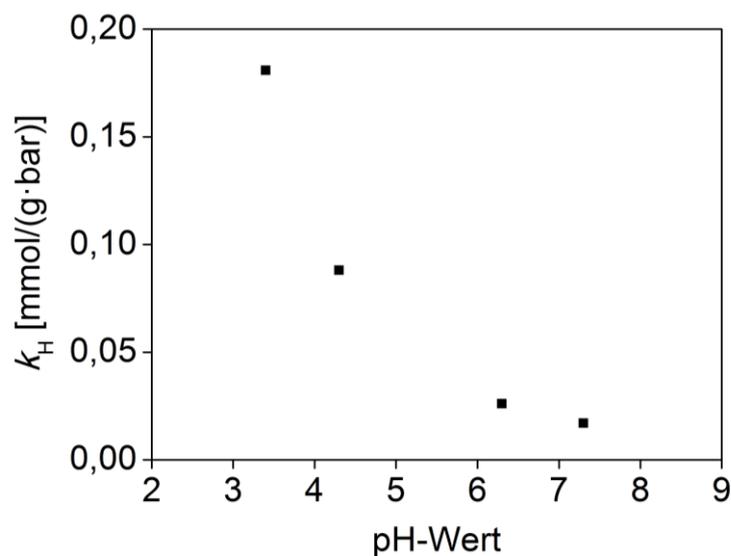


Abb. 30: Henry-Konstante der Wasseradsorption der KMS in Abhängigkeit vom pH-Wert.

Bei vorwiegend unpolarer Kohlenstoffoberfläche ist der pH-Wert auf polare Oberflächengruppen zurückzuführen, und ein geringerer pH-Wert ist mit einer größeren Anzahl saurer Oberflächengruppen korreliert, welche stärkere polare Wechselwirkungen mit  $H_2O$ -Molekülen ermöglichen. Mit steigendem pH-Wert sinkt der Anstieg der Isothermen im Henry-Bereich und folglich die Henry-Konstante  $k_H$ . Auch der Relativdruck des Auftretens der Adsorptionsstufen korreliert mit dem pH-Wert. Am sauersten Material erfolgt die Adsorptionsstufe beim niedrigsten Relativdruck der Porenfüllung, d.h., die Wasseradsorption findet früher statt. Das Fehlen der Adsorptionsstufe bei Carboxen 563 trotz des pH-Wertes

von 4,3 könnte mit einer sehr geringen Dichte von sauren Zentren hoher Säurestärke erklärt werden, wodurch die Aggregation von Wasser an der inneren Oberfläche insgesamt erschwert ist. Einzuschränken ist hier, dass eine eindeutige Kausalität trotz guter Korrelationen nicht belegt ist, da die energetischen Effekte stets durch textuelle überlagert sind.

### 4.3.2 Sorption organischer Adsorptive

Nicht nur die textuellen und energetischen Parameter der porösen Festkörper, sondern auch die räumliche Ausdehnung und die Polarität der Adsorptivmoleküle beeinflussen die Sorption, was sich anhand der Sorption organischer Adsorptive unterschiedlicher Kettenlänge und Polarität nachweisen lässt. In Abb. 31 ist die gemessene Sorption von Ethanol, *n*-Propanol, *n*-Butanol und *n*-Octan an den vier KMS-Materialien bei 298,15 K dargestellt.

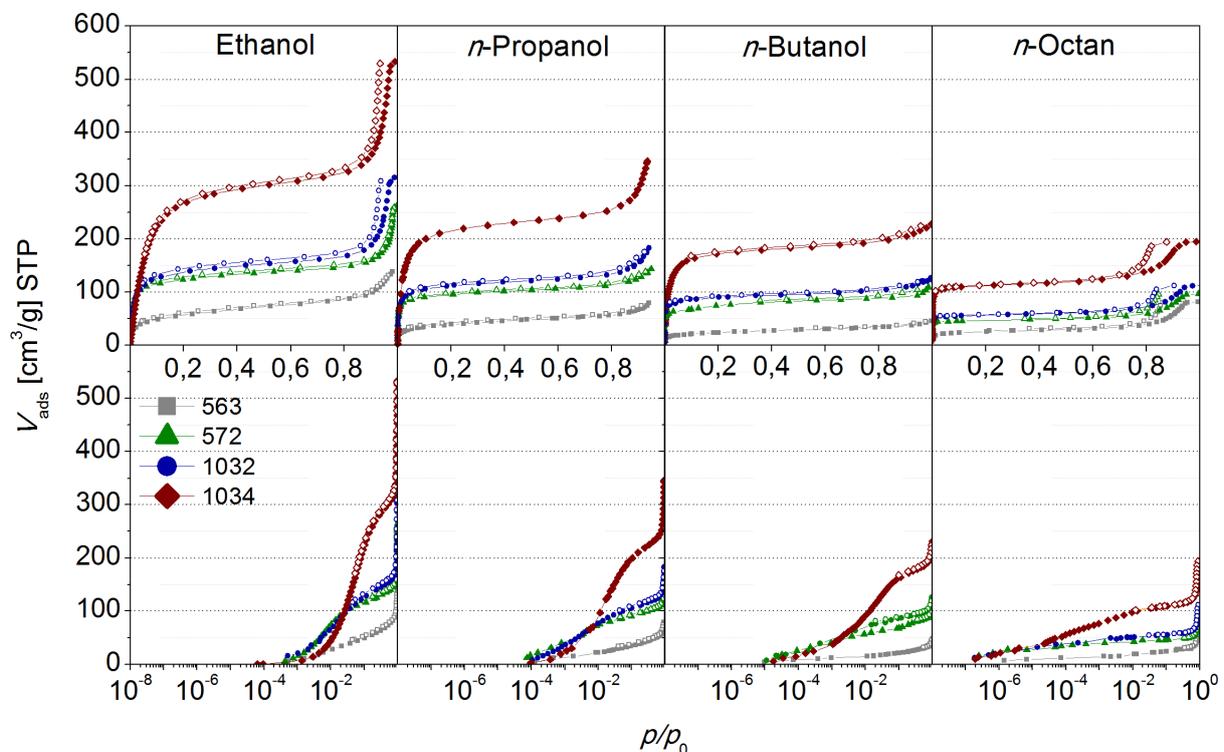


Abb. 31: Adsorption organischer Fluide an den KMS bei 298,15 K in linearer und semilogarithmischer Darstellung; Adsorption: gefüllte Symbole; Desorption: leere Symbole.

Der generelle Trend der adsorbierten Volumina  $V_{\text{ads}}$  der organischen Adsorptive entspricht dem Trend, der sich bereits in der Stickstoff- bzw. Argonadsorption zeigte:  $V_{\text{ads}}$  von Carboxen 563 ist am kleinsten,  $V_{\text{ads}}$  von Carboxen 1034 am größten, und die adsorbierten Volumina von Carboxen 572 und 1032 liegen nahe beieinander dazwischen. Die Ergebnisse der Reingas-Adsorption bei tiefen Temperaturen und der Dampfsorption bei Raumtemperatur korrelieren also gut miteinander.

Vergleicht man das adsorbierte Volumen  $V_{\text{ads}}$  in Abb. 31 hinsichtlich der genutzten Adsorptive, so wird die Abnahme von  $V_{\text{ads}}$  in der Reihenfolge Ethanol > *n*-Propanol > *n*-Butanol > *n*-Octan deutlich. Die Ethanol-Isothermen zeigen hier die mit Abstand deutlichsten Anstiege, den ersten bei  $p/p^0 < 0$ , den zweiten bei  $p/p^0 > 0,8$ . Für *n*-Propanol und *n*-Butanol ist der zweite Anstieg weniger ausgeprägt, wobei die Isothermen von *n*-Propanol aus messtechnischen Gründen nicht ganz bis an den Sättigungsdampfdruck heran vermessen werden konnten.

Bei genauerer Betrachtung des Relativdruckbereichs  $p/p^0 < 0,1$  in der semilogarithmischen Darstellung wird deutlich: Mit steigender Kettenlänge des Adsorptivmoleküls wird der Startpunkt der Adsorption zu einem niedrigeren Relativdruck  $p/p^0$  hin verschoben. Dies ist ein wichtiges Ergebnis, da hier der energetische Effekt der Dispersionswechselwirkungen der unpolaren Anteile der Kohlenstoffoberfläche mit den unpolaren Gruppen der Adsorbat-Moleküle erkennbar wird. Mit wachsender Kohlenstoffkettenlänge des Fluids wächst dessen Affinität zur Kohlenstoffoberfläche, d.h. *n*-Octan wechselwirkt stärker mit den Kohlenstoffoberflächen als Ethanol - unabhängig von der jeweiligen Restpolarität der KMS-Materialien. Abgesehen vom druckbezogenen Startpunkt der Adsorption sind die adsorbierten Volumina  $V_{\text{ads}}$  der organischen Fluide an den vier KMS-Material bei Relativdrücken von  $p/p^0 < 0,01$  noch miteinander vergleichbar. Die hier beschriebenen Ergebnisse werden später durch die gemessenen Wärmeeffekte bei der Immersion der KMS-Materialien mit den Fluiden bestätigt (s. Abschnitt 4.5).

Bei höheren Relativdrücken ( $p/p^0 > 0,05$ ) und Mehrschichtadsorption zeigt sich indes der Einfluss des höheren Platzbedarfs größerer Adsorptivmoleküle. Mit wachsender Molekülgröße sinkt das adsorbierte Volumen  $V_{\text{ads}}$ . Um den Grad der Porenfüllung mit den organischen Adsorptiven zu eruieren, wurde das jeweilige Adsorbatvolumen bei  $p/p^0 \approx 0,10 - 0,25$  (Mikroporenfüllung) und  $p/p^0 \approx 0,98 - 1,00$  (Gesamtporenfüllung) auf das Mikroporen- und Gesamtporenvolumen aus der Stickstoffadsorption (vgl. Tab. 4) bezogen.

In Tab. 7 sind die jeweils berechneten prozentualen Anteile der Mikroporen- und Gesamtporenfüllung aufgelistet.

Tab. 7: Relative Porenausfüllung der KMS-Materialien mit organischen Fluiden bezogen auf die Stickstoffadsorption.

	Anteil der Porenfüllung [%]							
	Mikroporenvolumen				Gesamtporenvolumen			
Carboxen	563	572	1032	1034	563	572	1032	1034
Ethanol	77,0	88,9	93,6	96,6	53,2	81,5	92,7	94,6
<i>n</i> -Propanol	65,0	86,8	96,7	100,7	38,7	55,3	68,8	78,4
<i>n</i> -Butanol	48,0	82,2	94,1	95,8	29,0	52,6	58,0	63,9
<i>n</i> -Octan	87,5	90,0	103,6	109,6	87,1	83,1	92,6	95,7

Gemäß Tab. 7 wird sowohl das Mikro- als auch das Gesamtporensystem von Carboxen 563 bei der Adsorption von Alkoholdämpfen nur teilweise gefüllt, während *n*-Octan die Poren fast vollständig füllt (> 87 %). Bei den anderen Materialien werden die Mikroporen mit den Alkoholdämpfen besser gefüllt, doch scheinen die Mesoporen nur unvollständig gefüllt zu sein, da die Füllung des Gesamtporensystems mit Alkoholmolekülen noch eingeschränkt ist. Dies korreliert mit den Ergebnissen der Wasseradsorption (vgl. Tab. 5), woraus sich die generelle Schlussfolgerung ziehen lässt, dass eine höhere Polarität der Fluid-Moleküle zu einer unvollständigeren Füllung der Mesoporen führt. Tatsächlich werden die Poren mit *n*-Octan, also dem organischen Molekül mit der längsten Kohlenstoffkette und der niedrigsten Polarität, am besten befüllt, was sowohl auf die Mikro- als auch die Mesoporen zutrifft. Folglich wird die Mesoporenkondensation sowohl von der Molekülkettenlänge als auch der Molekülpolarität beeinflusst.

An dieser Stelle soll auf eine Besonderheit der Sorptionsisothermen hingewiesen werden, die mit den Ergebnissen der Wassersorption korreliert: Während die Isothermen des unpolaren *n*-Octans (genauso wie die Isothermen der Reingase Ar und N<sub>2</sub>) vollständig reversibel sind, erkennt man im linearen Bereich der Alkohol-Isothermen, dass der Desorptionsast nicht vollständig auf die Adsorptionsast zurückkehrt. Die Ursache für die nicht vollständig geschlossenen Hystereseschleifen der Alkohol-Isothermen könnte wieder sein, dass aufgrund der vorhandenen polaren OH-Gruppen nicht ausschließlich Physisorption stattfindet, wie bereits bei der H<sub>2</sub>O-Adsorption in Abschnitt 4.3.1 beschrieben. Das Vorhandensein polarer Adsorptionszentren und funktioneller Gruppen an den Adsorbensoberflächen wird also erneut bestätigt, wobei Carboxen 563 die geringste Anzahl aufweist.

#### 4.4 Vergleich der Sorption aller Adsorptive

Um die Adsorptionsisothermen aller genutzten Reingase und Dämpfe besser vergleichen zu können, sind die innerhalb dieser Arbeit vermessenen Ad- und Desorptionsisothermen für jedes der KMS-Materialien in Abb. 32 zusammengefasst.

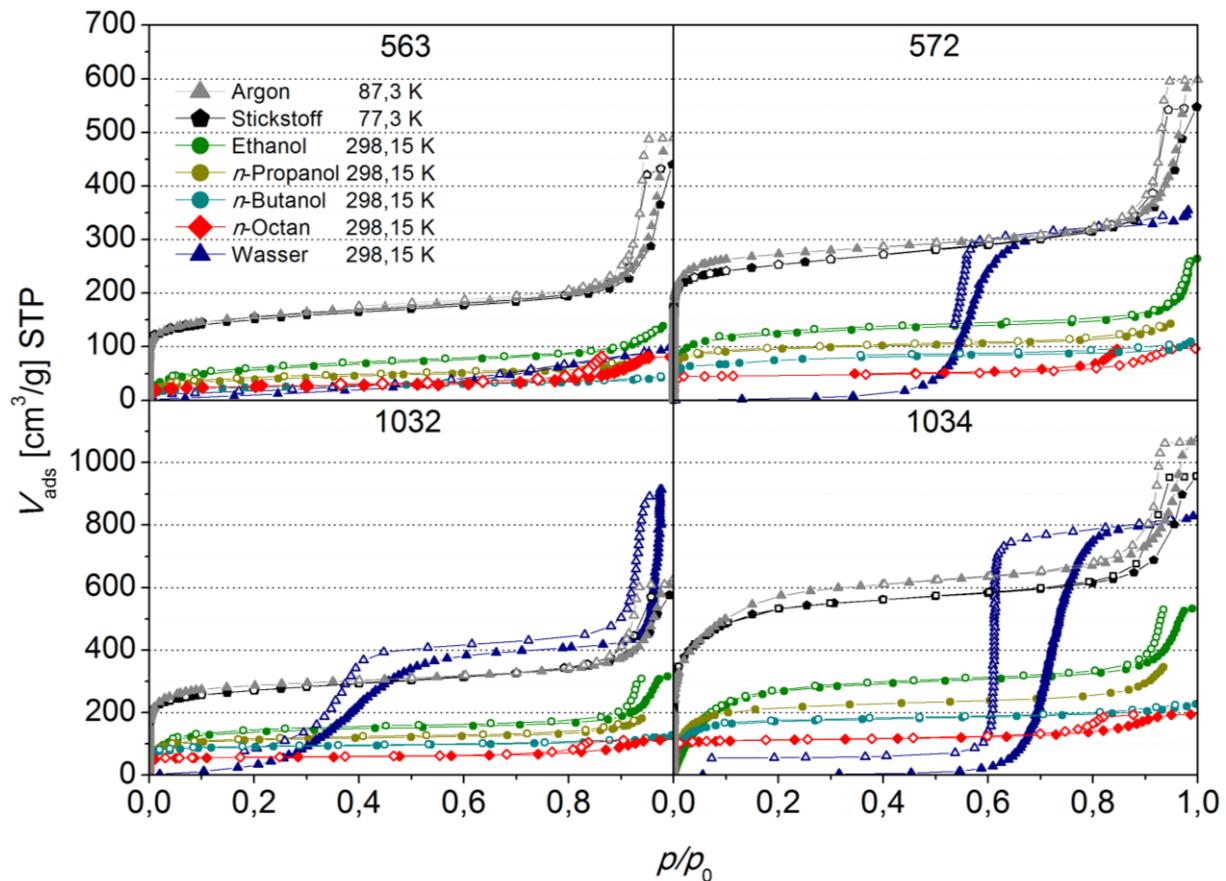


Abb. 32: Adsorption von Stickstoff bei 77,3 K, Argon bei 87,3 K an den KMS und organischen Adsorptiven sowie Wasser bei 298,15 K an den KMS; Adsorption: gefüllte Symbole; Desorption: leere Symbole.

Einerseits zeigt Abb. 31 deutlich, dass der Startdruck der Adsorption ein Kriterium zur Bewertung von Isothermen darstellt und von der Polarität des Adsorptivs abhängt. So liegt der Startdruck für der Wasseradsorption bei Relativdrücken zwischen  $p/p^0 = 0,3-0,7$ , während er bei der Adsorption von weniger polaren Adsorptiven bei  $p/p^0 < 0,05$  liegt, ein Resultat, das durch Daten von Lopez-Ramon et al. bestätigt wird, die die Verringerung des Relativdruckes der Wasseradsorption mit steigender Anzahl polarer Oberflächengruppen an Aktivkohlen untersucht haben [73].

Andererseits sind die qualitativen und quantitativen Isothermenverläufe, also das beim jeweiligen Relativdruck erreichte adsorbierte Volumen  $V_{ads}$ , die Zahl der Stufen, das Aussehen der Hystereseschleifen und der erreichte Grad der Reversibilität wichtige Kriterien zur Ermittlung von Festkörpereigenschaften. An Carboxen 572, 1032 und 1034 überschreitet

das adsorbierte H<sub>2</sub>O-Volumen bei Relativdrücken von  $p/p^0 > 0,4$  die adsorbierten Volumina der längerkettigen organischen Adsorptive, was in diesem höheren Druckbereich vor allem durch den geringeren Platzbedarf der Wassermoleküle zu erklären ist, der sowohl auf die geringe Molekülgröße als auch auf die hohe Adsorbatdichte durch starke intermolekulare Anziehungskräfte zurückzuführen ist.

Vergleicht man die Adsorption der Alkohole untereinander, um den Einfluss der Kettenlänge der Moleküle abzuschätzen, erkennt man, dass sich  $V_{\text{ads}}$  bei Relativdrücken von  $p/p^0 > 0,05$  mit steigender Kettenlänge verringert, was erneut auf den größeren Platzbedarf der Fluide zurückzuführen ist. Dieser Trend setzt sich für *n*-Octan fort, wobei die Adsorption an Carboxen 563 hier eher indifferent ist, da nur geringe Volumina von *n*-Propanol, *n*-Butanol und *n*-Octan adsorbiert werden. Die Adsorbens-Adsorbat-Wechselwirkungen mit steigender Kohlenstoffkettenlänge hingegen lassen sich nur im niedrigen Relativdruckbereich erkennen, wenn eine semilogarithmische Auftragung gewählt wird (s. Abb. 31 unten).

#### 4.5 Immersionenthalpien

In der Folge werden die spezifischen Immersionenthalpien  $\Delta_{\text{im}}H$  [J/g] diskutiert, die in dieser Arbeit mit dem *Mikrokalorimeter*  $\mu$ -DSC 7 evo (Setaram) bei 298,15 K ermittelt wurden (vgl. Abschnitt 3.6). In Abb. 33 und Abb. 34 werden die  $\Delta_{\text{im}}H$ -Werte mit den jeweils aus der Dampfadsorption ermittelten Sättigungsbeladungen  $q$  [cm<sup>3</sup>/g] verglichen.

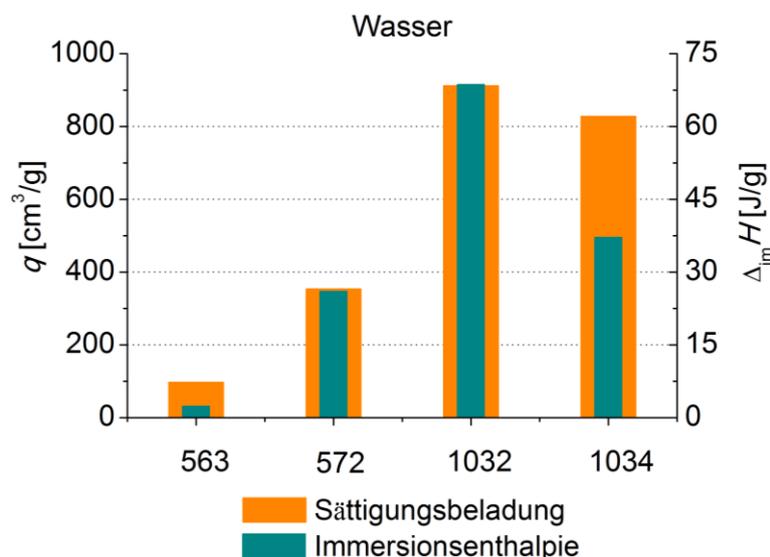


Abb. 33: Sättigungsbeladung  $q$  (linke Achse, orange) und Immersionenthalpie  $\Delta_{\text{im}}H$  (rechte Achse, türkis) von Wasser an den KMS bei 298,15 K.

Abb. 33 zeigt die Werte für die Wasseradsorption und -immersion, die auf den ersten Blick einen vergleichbaren Trend aufweisen. Das Adsorbens mit der größten Sättigungsbeladung,

also dem größten maximal adsorbierten Volumen  $V_{\text{ads}}$  an Wasserdampf, weist auch den größten exothermen Wärmeeffekt bei der Benetzung mit Wasserdampf auf.

Zugleich erkennt man, dass diese Übereinstimmung nur vordergründig ist. Insbesondere sind die Sättigungsbeladungen von Carboxen 1032 und 1034 vergleichbar, während bei Carboxen 1032 eine Immersionenthalpie von  $\Delta_{\text{im}}H \approx 68 \text{ J/g}$  gemessen wurde, die fast doppelt so hoch ist wie  $\Delta_{\text{im}}H \approx 37 \text{ J/g}$  von Carboxen 1034. Der hohe  $\Delta_{\text{im}}H$ -Wert von Carboxen 1032 ist demnach nicht nur mit der Sättigungsbeladung, sondern auch mit einer verstärkten Wechselwirkung der  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle mit polaren Oberflächengruppen des Materials zu erklären, das den niedrigsten pH-Wert (s. Tab. 6) und eine signifikante  $\text{H}_2\text{O}$ -Adsorption bei niedrigen Drücken aufweist (vgl. Abschnitt 4.3.1). Das Ergebnis korreliert also mit den Ergebnissen der anderen Messungen. Lopez-Ramon et al. erklären solche Ergebnisse mit dem Gehalt an Oberflächensauerstoff an Aktivkohlen [73].

Der Einfluss der funktionellen Gruppen zeigt sich auch beim Vergleich von Carboxen 572 und 1034. Trotz unterschiedlicher Sättigungsbeladungen weisen sie vergleichbare Immersionenthalpien und pH-Werte von 6,3 und 7,3 im eher neutralen Bereich auf. Die  $\Delta_{\text{im}}H$ -Werte von Carboxen 563 sind wieder mit Abstand am kleinsten, wobei der pH-Wert von 4,3 durch eine sehr geringe Anzahl von stark sauren Zentren auf der Oberfläche erklärbar ist.

In Abb. 34 sind die  $\Delta_{\text{im}}H$ -Werte der organischen Adsorptive mit den Sättigungsbeladungen  $q$  derselben Adsorptive am jeweiligen KMS-Material verglichen.

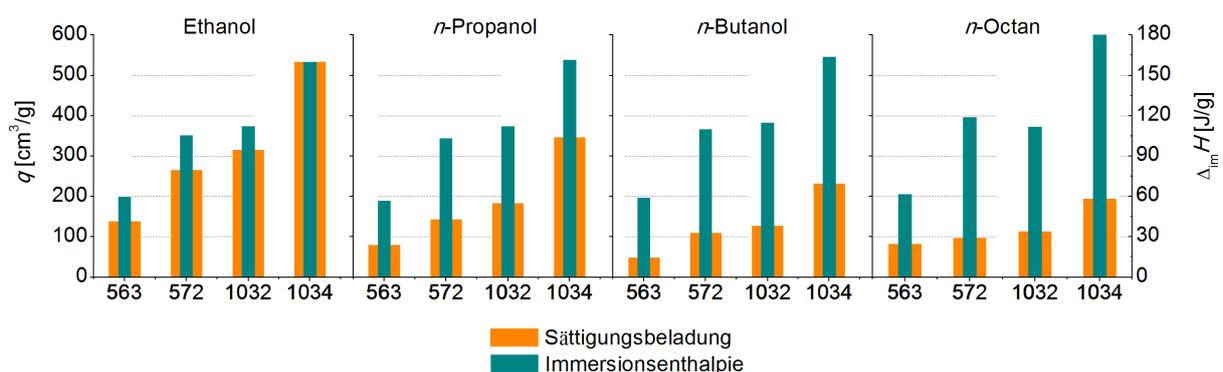


Abb. 34: Sättigungsbeladung  $q$  (linke Achse, orange) und Immersionenthalpie  $\Delta_{\text{im}}H$  (rechte Achse, türkis) organischer Adsorptive an den KMS bei 298,15 K.

Der Vergleich mit Abb. 33 zeigt, dass die Immersionenthalpien  $\Delta_{\text{im}}H$  der Alkohole und des  $n$ -Octans an allen Adsorbentien deutlich größer sind als die des Wassers. Dieses Ergebnis ist plausibel, da die Adsorbentien Kohlenstoffmaterialien sind, deren eher unpolare Oberfläche weniger mit Wasser wechselwirkt, wenngleich der Grad der Polarität variiert und durch

Funktionalisierung einstellbar ist. Unspezifische Dispersionswechselwirkungen zwischen den Oberflächen der porösen Festkörper und den Kohlenstoffketten der Adsorptivmoleküle dominieren. Ein Trend der Immersionsenthalpie bezüglich der Kettenlänge der Adsorptive ist nicht erkennbar, was die Ergebnisse von Chessick et al. bestätigt, die die Immersion von Graphon mit verschiedenen organischen Flüssigkeiten vermessen haben [92].

Wieder weist das Adsorbens mit der größten Sättigungsbeladung (Carboxen 1034), also dem größten maximal adsorbierten Volumen  $V_{\text{ads}}$  an Alkohol, den größten exothermen Wärmeeffekt bei der Benetzung mit dem jeweiligen Alkohol auf, d.h. Sättigungsbeladung und Immersionsenthalpie sind miteinander korreliert.

## 4.6 Flüssigphasenadsorption

Während bei der Gas- und Dampfsorption Reinstoffisothermen vermessen werden können, stellt bei der Flüssigphasenadsorption die bevorzugte Adsorption bzw. der so genannte Adsorptionsexzess einer Komponente aus der binären Mischung die Basisinformation dar. Im Folgenden werden die Messergebnisse zur Adsorption der flüssigen Mischungen Ethanol-Wasser und *n*-Propanol-Wasser bei 298,15 K an den vier KMS-Materialien vorgestellt und bewertet. Die flüssigen Mischungen beinhalten jeweils Wasser als polarere Komponente und einen Alkohol als unpolare Komponente. Anhand der Kettenlänge des Alkohols sollten Aussagen über die Oberflächenpolarität der Adsorbentien und das Verhalten der Adsorbatphase getroffen werden. Weiterhin wurden Gleichgewichtsdiagramme aus den Adsorptionsdaten berechnet, die Aussagen über die Eignung der KMS-Materialien für Trenn- und Reinigungsprozesse zulassen.

### 4.6.1 Adsorptionsexzessisothermen

Die Adsorptionsexzessisothermen von Ethanol(1)-Wasser(2) und *n*-Propanol(1)-Wasser(2) an den vier KMS-Materialien sind in Abb. 35 und Abb. 36 dargestellt, wobei jeweils der reduzierte Adsorptionsexzess  $\Gamma_1^{(n)}$  der Alkoholkomponente (1) gegen den Molenbruch  $x_1^b$  der Alkoholkomponente (1) im Adsorptionsgleichgewicht aufgetragen ist.

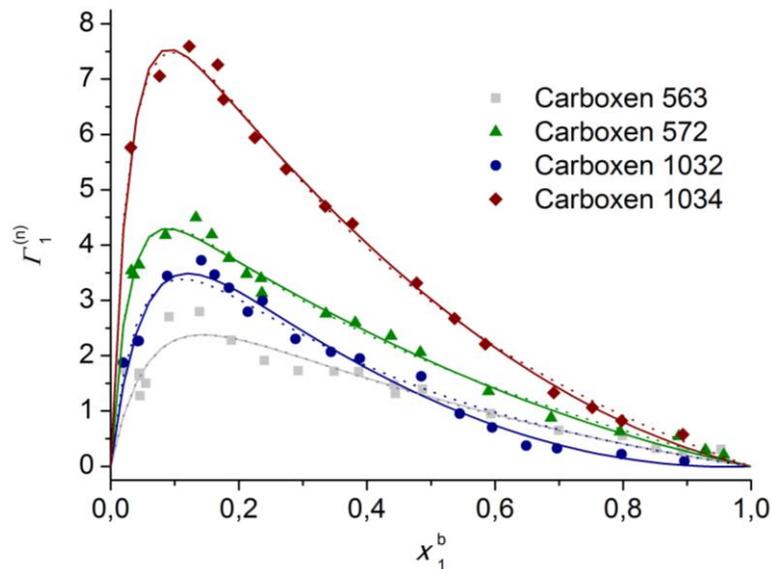


Abb. 35: Adsorptionsexzess  $\Gamma_1^{(n)}$  des Systems Ethanol(1)-Wasser(2)/KMS bei 298,15 K; Symbole: experimentelle Daten; durchgezogene Linie: Kind-Modell; gestrichelte Linie: Bi-Langmuir-Modell.

Die so genannten „umgekehrt U-förmigen“ Exzessisothermen des Isothermentyps III nach der Klassifikation von Shay und Nagy [93] belegen, dass sowohl Ethanol als auch *n*-Propanol gegenüber Wasser im gesamten Molenbruchbereich bevorzugt adsorbiert werden. Die Alkohole werden jeweils stark bevorzugt adsorbiert, was einerseits durch den hohen Wert des maximalen Adsorptionsexzesses  $\Gamma_{i,\max}^{(n)}$  und andererseits durch die Verschiebung des Isothermen-Maximums zu kleinen Molenbrüchen angezeigt wird. Im Falle von schwach bevorzugter Adsorption würde sich das Maximum bei  $x_1^b \approx 0,5$  befinden. In der Sorptionsphase befinden sich also weit mehr Ethanol- bzw. *n*-Propanol-Moleküle als H<sub>2</sub>O-Moleküle, wodurch im Adsorptionsgleichgewicht die Bulkonzentration der Alkohole gegenüber der ursprünglichen Bulkonzentration verringert wird. Die Grenzflächenphase hingegen verarmt an Wasser.

Die Ursache für die stark bevorzugte Adsorption der Alkohole ist die Dominanz der Dispersionswechselwirkungen der Alkylgruppen der Alkohole mit der Kohlenstoffoberfläche der KMS-Materialien. Es ist zu erkennen, dass die Flüssigphasenexzesse den hydrophoben Charakter der KMS-Oberflächen noch eindeutiger zeigen als Gas- und Dampfsorptionsisothermen, wobei sie mit den Ergebnissen der Dampfsorption in den Abschnitten 4.3.1 und 4.3.2 korrelieren.

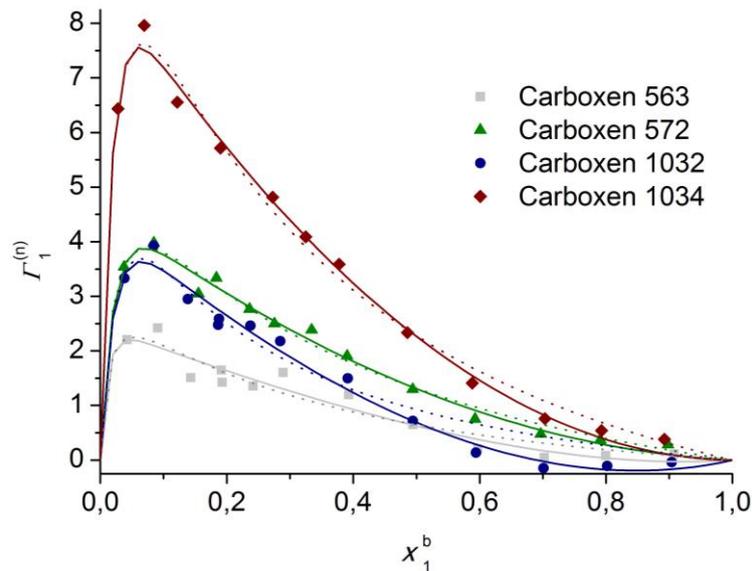


Abb. 36: Adsorptionsexzess  $\Gamma_1^{(n)}$  des Systems *n*-Propanol(1)-Wasser(2)/KMS bei 298,15 K; Symbole: experimentelle Daten; durchgezogene Linie: Kind-Modell; gestrichelte Linie: Bi-Langmuir-Modell.

Bei aller Ähnlichkeit der Isothermen in Abb. 35 und Abb. 36 belegen die Unterschiede die Sensitivität der Flüssigphasenadsorption gegenüber der Polarität von porösen Festkörpern. Vergleicht man die Lage der Maxima der Adsorptionsexzesse in den Ethanol- und *n*-Propanol-Isothermen, so zeigt sich, dass sie bei Ethanol(1)-Wasser(2) im Molenbruchbereich 0,1 – 0,15 liegen, während sie bei *n*-Propanol(1)-Wasser(2) im niedrigeren Molenbruchbereich 0,06 – 0,08 liegen. Das Auftreten des Maximums bei kleineren Molenbrüchen bedeutet, dass *n*-Propanol, das sich vom Ethanol nur durch eine zusätzliche CH<sub>2</sub>-Gruppe unterscheidet, stärker bevorzugt aus Wasser adsorbiert wird als Ethanol. Folglich nimmt die Adsorption mit wachsender Kettenlänge des Alkohols zu. Unter Berücksichtigung des größeren Platzbedarfes der *n*-Propanol-Moleküle im Vergleich zu den Ethanol-Molekülen bedeuten vergleichbare Adsorptionsexzesse, dass die *n*-Propanol-Moleküle ein größeres Volumen in der Adsorbatphase einnehmen als die Ethanol-Moleküle.

Neben der hohen Sensitivität der Adsorption binärer Mischungen für die Oberflächenchemie poröser Festkörper sind die quantitativen Unterschiede der Alkohol-Adsorption an den Adsorbentien mit den textuellen Eigenschaften der Festkörper korreliert, wobei die höchsten Exzesse am Carboxen 1034 mit der höchsten BET-Oberfläche gemessen werden (vgl. Tab. 4).

Die gemessenen Punkte der Adsorptionsisothermen, die im Anhang A aufgeführt sind, wurden mit zwei Modellfunktionen beschrieben [94, 95], deren optimierten Kurvenverläufe in Abb. 35 bzw. Abb. 36 durch durchgezogene oder gestrichelte Linien dargestellt sind. Sowohl der Kind- als auch der Bi-Langmuir-Ansatz sind dazu in der Lage, den Verlauf der experimentellen Datenpunkte gut wiederzugeben, wobei lediglich der gemessene Extrempunkt der Kurven nicht exakt wiedergegeben wird. Unter Berücksichtigung der

zufälligen Streuung der experimentellen Datenpunkte ist die Qualität beider Optimierungsansätze als gut zu bewerten. Die Modellfunktionen und ihre ermittelten Parameter sind im Anhang A aufgelistet.

#### 4.6.2 Gleichgewichtsdiagramme

Zur Erstellung von Gleichgewichtsdiagrammen wird der Molenbruch  $x_1^b$  in der Bulkphase und der Molenbruch  $x_1^a$  in der Adsorptionsphase, jeweils im Adsorptionsgleichgewicht, benötigt (vgl. Abschnitt 2.3.2.3). Während  $x_1^b$  den experimentellen Exzessisothermen oder auch den angepassten Kurvenverläufen, z.B. nach dem Kind-Modell, entnommen werden kann, wurde  $x_1^a$  nach Gl. (39) berechnet. Dazu wurden die Maximalbeladungen  $\Gamma_{i,\max}^a$  des jeweiligen reinen Adsorptiv für jedes Adsorbens benötigt.

Die Maximalbeladungen  $\Gamma_{i,\max}^a$  wurden auf zwei verschiedenen Wegen abgeschätzt: Einerseits wurde das Sättigungsschichtmodell mit den Sättigungbeladungen  $\Gamma_{i,\text{sat}}^a$  und andererseits das Porenfüllungsmodell mit den Maximalbeladungen  $\Gamma_{i,\text{PF}}^a$  genutzt [61]. Die  $\Gamma_{i,\text{sat}}^a$ -Werte wurden aus den jeweiligen Dampfsorptionsisothermen (vgl. die Abschnitte 4.3.1 und 4.3.2) in der Nähe des Sättigungsdampfdruckes direkt abgelesen. Die  $\Gamma_{i,\text{PF}}^a$ -Werte hingegen wurden ermittelt, indem zunächst das freie Porenvolumen des jeweiligen Adsorbens mit Hilfe des maximal adsorbierten Stickstoffvolumens (s. Abschnitt 4.1) abgeschätzt wurde. Unter der Annahme, dass dieses Volumen vollständig zur Ausbildung der Adsorbatphase einer flüssigen Mischung zur Verfügung steht und vollständig gefüllt ist, wurde dann über die Dichte des jeweiligen flüssigen Adsorptivs die theoretische maximale Stoffmengenbeladung  $\Gamma_{i,\text{PF}}^a$  im Adsorbatvolumen („Porenfüllung“) berechnet.

In Tab. 8 sind die ermittelten Maximalbeladungen  $\Gamma_{i,\text{sat}}^a$  und  $\Gamma_{i,\text{PF}}^a$  der KMS-Materialien mit den jeweiligen Fluiden zusammengefasst.

Tab. 8: Maximalbeladungen der KMS-Materialien mit drei reinen Flüssigkeiten, bestimmt mit dem Sättigungsschichtmodell ( $\Gamma_{i,\text{sat}}^a$ ) und dem Porenfüllungsmodell ( $\Gamma_{i,\text{PF}}^a$ ).

Carboxen	Wasser [mmol/g]		Ethanol [mmol/g]		n-Propanol [mmol/g]	
	$\Gamma_{i,\text{sat}}^a$	$\Gamma_{i,\text{PF}}^a$	$\Gamma_{i,\text{sat}}^a$	$\Gamma_{i,\text{PF}}^a$	$\Gamma_{i,\text{sat}}^a$	$\Gamma_{i,\text{PF}}^a$
563	4,35	37,7	6,17	11,6	3,50	9,06
572	15,8	46,9	11,8	14,4	6,38	11,3
1032	40,9	49,4	14,1	15,2	8,14	11,9
1034	37,0	81,9	23,8	25,2	15,4	19,7

Mit dem Porenfüllungsmodell wird für alle Adsorptionssysteme eine höhere Maximalbeladung berechnet als mit dem Sättigungsschichtmodell, wobei die Unterschiede

bei Wasser besonders groß sind. Während mit dem Porenfüllungsmodell z.B. für Carboxen 1034 eine Maximalbeladung von  $\Gamma^a_{\text{Wasser,PF}} = 81,9$  mmol/g berechnet wird, beträgt die Sättigungbeladung für das gleiche Material nur  $\Gamma^a_{\text{Wasser,sat}} = 37$  mmol/g, also weniger als die Hälfte.

Die Unterschiede werden plausibel, wenn man sich die Herkunft der Daten vergegenwärtigt: Da die Sättigungbeladungen aus der Wasserdampfsorption gewonnen wurden, bei der die Porensysteme der eher unpolaren Kohlenstoffmaterialien nur unvollständig gefüllt werden, werden geringere Maximalbeladungen  $\Gamma^a_{\text{Wasser,sat}}$  bestimmt. Lediglich für das Carboxen 1032 werden mit beiden Modellen vergleichbare Werte erhalten, da Carboxen 1032 den niedrigsten pH-Wert und damit die größte Anzahl und Dichte an polaren Oberflächencentren aufweist (vgl. Abschnitt 4.3.1), was zu einer größeren Ausfüllung des Porensystems mit Wasser führt. Da die Maximalbeladungen  $\Gamma^a_{i,PF}$  von der Zugänglichkeit der Porensysteme durch Stickstoff-Moleküle bestimmt sind, sind diese Werte entsprechend größer.

Aus den Adsorptionsexzessisothermen in Abb. 35 und Abb. 36 wurden die für die Erstellung der Gleichgewichtsdiagramme benötigten Molenbrüche  $x_1^a$  in der Adsorptionsphase nach Gl. (39) berechnet und gegen den Molenbruch  $x_1^b$  in der Bulkphase aufgetragen. Im Falle der Flüssigphasenadsorption werden die Diagramme auch Trennungsdigramme genannt, da mit ihrer Hilfe die Trennleistung von Adsorbentien abgeschätzt werden kann.

In Abb. 37 und Abb. 38 sind die mit dem Porenfüllungs- und dem Sättigungsschichtmodell ermittelten Gleichgewichtsdiagramme für die Systeme Ethanol(1)-Wasser(2)/KMS bzw. *n*-Propanol(1)-Wasser(2)/KMS dargestellt.

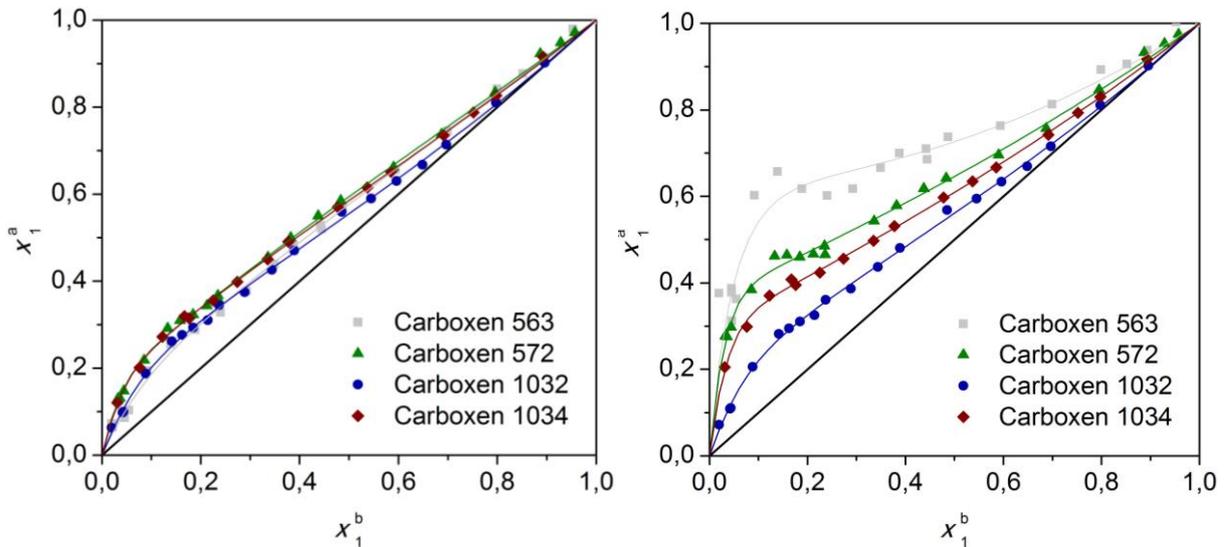


Abb. 37: Gleichgewichtsdiagramme für das System Ethanol(1)-Wasser(2)/KMS bei 298,15 K, berechnet mit dem Porenfüllungsmodell (links) und dem Sättigungsmodell (rechts); Symbole: experimentelle Daten, Linien: berechnete Daten für  $\Gamma_1^{(n)}$  aus dem Kind-Modell.

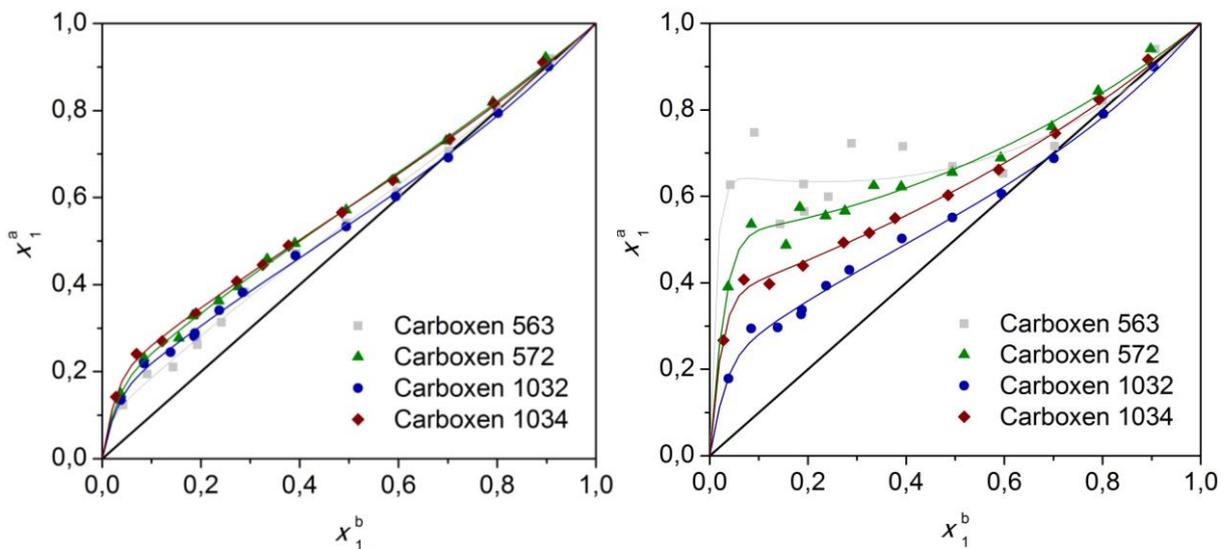


Abb. 38: Gleichgewichtsdiagramme für das System n-Propanol(1)-Wasser(2)/KMS bei 298,15 K, berechnet mit dem Porenfüllungsmodell (links) und dem Sättigungsmodell (rechts); Symbole: experimentelle Daten, Linien: berechnete Daten für  $\Gamma_1^{(n)}$  aus dem Kind-Modell.

Die Gleichgewichtsdiagramme bzw. Trennungsdiagramme  $x_i^a = f(x_i^b)$  in Abb. 37 und Abb. 38 zeigen, dass mit dem Porenfüllungsmodell nur kleine Trennleistungen, mit dem Sättigungsschichtenmodell hingegen größere und deutlich abgestufte Trennleistungen vorhergesagt werden. Für alle Gleichgewichtsdiagramme, die mit dem Porenfüllungsmodell berechnet wurden, ist der Molenbruch  $x_1^a$  in der Adsorbatphase nur geringfügig größer als der in der Bulkphase  $x_1^b$ , d.h. die Trennungskurven spiegeln vor, dass die alkoholische

Komponente nur geringfügig aus der Bulkphase abgetrennt wird. Es wird deutlich, dass die berechneten Trennleistungen stark von den zugrundeliegenden Modellannahmen abhängen.

Hierbei ist die Modellannahme des Porenfüllungsmodells, dass der gesamte Porenraum adsorbierte Phase darstelle, für mikro- und mesoporöse Adsorbentien, die zusätzlich auch noch Makroporen aufweisen (vgl. Tab. 1), eher ungeeignet. In größeren Mesoporen und Makroporen befindet sich sowohl adsorbierte Phase an den Wänden als auch nicht-adsorbierte Bulkphase im Inneren. Damit wird die Adsorbatphase im Porenfüllungsmodell als zu groß angenommen, woraus ein geringerer Molenbruch-Unterschied zwischen Adsorbat- und Bulkphase resultiert. Die Trennleistung der Adsorbentien wird also weit unterschätzt, da die  $\Gamma_{i,PF}^a$ -Werte zu hoch sind. Ein Ergebnis ist hier die Erkenntnis, dass das Porenfüllungsmodell nur für rein mikroporöse Adsorbentien wie Zeolithe oder metallorganische Gerüstverbindungen genutzt werden sollte.

Mit dem Sättigungsschichtmodell hingegen werden deutlich bessere Trennleistungen berechnet, welche, auch angesichts der Adsorptionsexzessisothermen der Alkohol-Wasser-Mischungen in Abb. 35 und Abb. 36, realistischer sind. Die kleineren Sättigungsbeladungen  $\Gamma_{i,sat}^a$ , die aus der Dampfsorption gewonnen werden, entsprechen eher der Tatsache, dass in Mesoporen (und erst recht in Makroporen) nicht der gesamte Porenraum Adsorptionsphase darstellt, sondern sich in der Pore ein Konzentrationsprofil ausbildet, das im Zentrum der Pore in die Bulkphasenkonzentration übergeht. Selbst in den Abbildungen 37 und 38 links ist davon auszugehen, dass die genutzten  $\Gamma_{i,sat}^a$ -Werte noch etwas zu groß sind, da typische Schichtdicken der Physisorption nicht über zwei bis drei Moleküllagen hinausgehen.

Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass ein Übergang vom Exzessformalismus (s. Abb. 4) zum Absolutgrößenformalismus (s. Abb. 5), mit dem die Berechnung von Gleichgewichtsdiagrammen stets einher geht, realistische Modellannahmen enthalten muss, die zu sinnvollen Schichtdicken der Adsorptionsphase führen.

## 5. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde eine Reihe von kohlenstoffhaltigen Materialien, die Kohlenstoffmolekularsiebe (KMS) genannt werden, mittels verschiedener Adsorptions- und Immersionsmethoden textuell und energetisch charakterisiert. Zu den benutzten Methoden gehörte die Adsorptionsmanometrie zur Vermessung sowohl der Reingas-Adsorption von Stickstoff bei 77,3 K, Argon bei 87,3 K, Kohlenstoffdioxid bei 273 K, 283 K und 293 K als auch der Dampfsorption von Wasser, Ethanol, *n*-Propanol, *n*-Butanol und *n*-Octan bei 298 K, die Mikrokolorimetrie zur Bestimmung der Immersionsenthalpien der KMS-Materialien in Wasser, Ethanol, *n*-Propanol, *n*-Butanol und *n*-Octan bei 298 K, die Potentiometrie zur Bestimmung der pH-Werte der porösen Festkörper nach der ASTM-Norm D3838 [77] und die Flüssigphasenadsorption zur Ermittlung der Adsorptionsexzessisothermen von binären Alkohol-Wasser-Gemischen im Batch-Verfahren. Es wurden sich gegenseitig stützende Ergebnisse gefunden, die einerseits dazu dienen, mikro- und mesoporöse Festkörper mit hierarchischer Porenstruktur besser zu charakterisieren, zu verstehen und für geeignete Anwendungen auszuwählen, und andererseits zu einer klareren Bewertung von Limitierungen der Messtechnik und Modellannahmen führen. Einige Ergebnisse sollen hier noch einmal zusammengefasst werden.

Die untersuchten KMS-Materialien weisen ein für die Reingase N<sub>2</sub>, Ar und CO<sub>2</sub> mehr oder minder frei zugängliches Porenvolumen auf, wobei Ultramikroporen mit einer Porenweite kleiner als 5 Å nur für CO<sub>2</sub> zugänglich sind. Mittels N<sub>2</sub>- und Ar-Adsorption wurde nachgewiesen, dass jeweils Mikro- und Mesoporen existieren, die in der Porenweitenverteilung gut voneinander separiert sind. Alle KMS-Materialien zeigten für Ar eine höhere Adsorptionskapazität als für N<sub>2</sub>. Die gewonnenen textuellen Festkörperparameter und grundlegenden Trends innerhalb der Reihe der KMS-Materialien, die aus der Ar- und N<sub>2</sub>-Sorption gewonnen wurden, konnten durch die Dampfsorption bestätigt werden.

Die Adsorptionsisothermen von Wasser belegen den eher unpolaren Charakter der Oberflächen der KMS-Materialien, die allerdings kein „reiner Kohlenstoff“ sind. Es sind polare Oberflächengruppen vorhanden, deren Anzahl mit den gemessenen pH-Werten und den Henry-Konstanten der Wasseradsorption korrelieren. Bei der Adsorption von Alkohol- und *n*-Octan-Dämpfen sinkt die Adsorptionskapazität mit wachsender Kettenlänge des Fluids infolge des Platzbedarfs der Fluidmoleküle. Gas- und Dampfsorption und pH-Wert-Messung sind damit einander ergänzende Charakterisierungsmethoden von porösen Festkörpern.

Auch die Immersionsmessungen und die Flüssigphasenadsorption bestätigen die Ergebnisse der Gas- und Dampfsorption, z.B. hinsichtlich der Abstufung der Adsorptionskapazitäten

der KMS-Materialien oder der energetischen Heterogenität der Festkörperoberflächen, und liefern zugleich darüber hinausgehende Informationen. Da die Immersionsenthalpien, die bei der Benetzung der Festkörper mit Wasser auftreten, stets kleiner sind als die von Alkoholen, ist die Affinität der Kohlenstoffmaterialien zu eher unpolaren Molekülen eindeutig nachweisbar. Für die wachsende Kettenlänge der benetzenden Fluide bzw. das Vorhandensein einer OH-Gruppe hingegen waren die Immersionsmessungen nicht sensibel genug, was den hohen Aufwand der Immersionsmessungen im Grunde nicht rechtfertigt.

Hier erwies sich die Flüssigphasenadsorption als weitaus sensibler. Aus Alkohol-Wasser-Mischungen wurde stets die alkoholische Komponente bevorzugt adsorbiert. Dabei konnte ein Vergleich der Adsorptionsexzesse von Ethanol und *n*-Propanol aus der binären Mischung mit Wasser die Auswirkungen der Kettenlänge des Alkohols eindeutig belegen. Die berechneten Gleichgewichtsdiagramme für die binären Alkohol-Wasser-Mischungen an den KMS-Materialien zeigen die starke Abhängigkeit des Absolutformalismus von realistischen Modellannahmen.

Insgesamt lässt sich einschätzen, dass eine geeignete Kombination von Adsorptions- und Benetzungsdaten aus der Gas-, Dampf- und Flüssigphase relevante Informationen über die textuelle und energetische Heterogenität von mikro- und mesoporösen Kohlenstoffmolekularsieben liefern kann, wobei zwar jede Messmethode gleichsam mit anderen Augen auf das Beobachtete schaut, doch ergänzende und weiterführende Informationen liefert.

**Literaturverzeichnis**

- [1] A. Dąbrowski, *Advances in Colloid and Interface Science* **2001**, 93 (1-3), 135 – 224.  
DOI: 10.1016/S0001-8686(00)00082-8.
- [2] E. Worch, *Adsorption Technology in Water Treatment: Fundamentals, Processes, and Modeling*, 1st ed., Walter de Gruyter GmbH Co.KG, s.l. **2012**.
- [3] J. L. Figueiredo, *J. Mater. Chem. A* **2013**, 1 (33), 9351. DOI: 10.1039/c3ta10876g.
- [4] R. T. Yang, *Adsorbents: Fundamentals and applications*, Wiley-Interscience, Hoboken, N.J **2003**.
- [5] G. C. Grunewald, R. S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113 (5), 1636 – 1639.  
DOI: 10.1021/ja00005a029.
- [6] H. C. Foley, *Microporous Materials* **1995**, 4 (6), 407 – 433. DOI: 10.1016/0927-6513(95)00014-Z.
- [7] J. Silvestre-Albero, A. Silvestre-Albero, F. Rodríguez-Reinoso, M. Thommes, *Carbon* **2012**, 50 (9), 3128 – 3133. DOI: 10.1016/j.carbon.2011.09.005.
- [8] Y. Gogotsi, A. Nikitin, H. Ye, W. Zhou, J. E. Fischer, B. Yi, H. C. Foley, M. W. Barsoum, *Nature Materials* **2003**, 2, 591 EP -. DOI: 10.1038/nmat957.
- [9] J.-W. Shim, S.-J. Park, S.-K. Ryu, *Carbon* **2001**, 39 (11), 1635 – 1642.  
DOI: 10.1016/S0008-6223(00)00290-6.
- [10] D. Q. Vu, W. J. Koros, S. J. Miller, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, 41 (3), 367 – 380.  
DOI: 10.1021/ie010119w.
- [11] B. Liu, H. Shioyama, T. Akita, Q. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130 (16), 5390 – 5391.  
DOI: 10.1021/ja7106146.
- [12] J. Łukaszewicz, K. Zieliński, *Chemical and Process Engineering* **2011**, 32 (3), 195 – 201. DOI: 10.2478/v10176-011-0015-5.
- [13] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, P. L. Llewellyn, G. Maurin, *Adsorption by powders and porous solids: Principles, methodology and applications*, Elsevier/AP, Amsterdam **2014**.
- [14] D. Bathen, M. Breitbach, *Adsorptionstechnik*, VDI-Buch, Springer, Berlin, Heidelberg **2001**.
- [15] F. Rouquerol, *Adsorption by powders and porous solids: Principles, methodology and applications*, Elsevier/Academic Press, Amsterrdam **2014**.
- [16] J. W. Gibbs, *Yale Univ. Press: New Haven* **1957** (Vol. 1), 219.
- [17] T. Hähnel, Charakterisierung von porösen Materialien mittels adsorptiver Methoden, *Masterarbeit*, HTW **2015**.

- [18] D. H. Everett, *Pure and Applied Chemistry* **1986**, 58 (7), 967 – 984.  
DOI: 10.1351/pac198658070967.
- [19] P. Bräuer, M. Heuchel, M. Jaroniec, in *Encyclopedia of surface and colloid science* (Eds: A. T. Hubbard), Dekker. New York **2002**.
- [20] J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. M. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing, K. K. Unger, *Pure and Applied Chemistry* **1994**, 66 (8), 1739 – 1758. DOI: 10.1351/pac199466081739.
- [21] S. Lowell, J. E. Shields, M. A. Thomas, M. Thommes, *Characterization of porous solids and powders: Surface area, pore size and density*, Particle Technology Series, Vol. 16, Springer, Dordrecht **2004**.
- [22] S. Yoda, A. Hasegawa, H. Suda, Y. Uchimaru, K. Haraya, T. Tsuji, K. Otake, *Chem. Mater.* **2004**, 16 (12), 2363 – 2368. DOI: 10.1021/cm0349250.
- [23] K. Jurewicz, C. Vix-Guterl, E. Frackowiak, S. Saadallah, M. Reda, J. Parmentier, J. Patarin, F. Béguin, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2004**, 65 (2-3), 287 – 293. DOI: 10.1016/j.jpics.2003.10.024.
- [24] J. Silvestre-Albero, A. Wahby, A. Sepúlveda-Escribano, M. Martínez-Escandell, K. Kaneko, F. Rodríguez-Reinoso, *Chemical communications (Cambridge, England)* **2011**, 47 (24), 6840 – 6842. DOI: 10.1039/c1cc11618e.
- [25] J. Yang, X.-y. Zhou, Y.-l. Zou, J.-j. Tang, *Electrochimica Acta* **2011**, 56 (24), 8576 – 8581. DOI: 10.1016/j.electacta.2011.07.047.
- [26] B. J. Bucior, D.-L. Chen, J. Liu, J. K. Johnson, *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116 (49), 25904 – 25910. DOI: 10.1021/jp3098022.
- [27] *Carbon materials for catalysis* (Eds: P. Serp, J. L. Figueiredo), John Wiley & Sons, Hoboken, NJ **2009**.
- [28] V. C. Geiszler, W. J. Koros, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, 35 (9), 2999 – 3003.  
DOI: 10.1021/ie950746j.
- [29] H. G. Karge, J. Weitkamp, *Adsorption and Diffusion*, Vol. 7, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg **2008**.
- [30] M. Hartmann, W. Schwieger, *Chemical Society reviews* **2016**, 45 (12), 3311 – 3312.  
DOI: 10.1039/c6cs90043g.
- [31] R.-w. FU, Z.-h. LI, Y.-r. LIANG, F. LI, F. XU, D.-c. WU, *New Carbon Materials* **2011**, 26 (3), 171 – 179. DOI: 10.1016/S1872-5805(11)60074-7.
- [32] C. Schlumberger, M. Thommes, *Adv. Mater. Interfaces* **2021**, 8 (4), 2002181.  
DOI: 10.1002/admi.202002181.

- [33] S. Arnrich, P. Bräuer, G. Kalies, *J Math Chem* **2015**, 53 (9), 1997 – 2017.  
DOI: 10.1007/s10910-015-0531-5.
- [34] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S.W. Sing, *Pure and Applied Chemistry* **2015**, 87 (9-10), 1051 – 1069.  
DOI: 10.1515/pac-2014-1117.
- [35] A. von Wedelstedt, Investigation of Surface Phenomena in Metal-Organic Frameworks using Molecular Simulation Methods, *Dissertation*, Technische Universität **2022**.
- [36] DIN Deutsches Institut für Normung, *Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Festkörpern mittels Gasadsorption – BET-Verfahren* **2014**.
- [37] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **1918**, 40 (9), 1361 – 1403. DOI: 10.1021/ja02242a004.
- [38] P. A. Webb, C. Orr, *Analytical methods in fine particle technology*, 1st ed., Micromeritics, Norcross **1997**.
- [39] DIN Deutsches Institut für Normung, *Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption – BET method (ISO 9277:2010)* **2014**.
- [40] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60 (2), 309 – 319.  
DOI: 10.1021/ja01269a023.
- [41] L. Jelinek, E. sz. Kovats, *Langmuir* **1994**, 10 (11), 4225 – 4231.  
DOI: 10.1021/la00023a051.
- [42] A. Galarneau, D. Desplandier, R. Dutartre, F. Di Renzo, *Microporous and Mesoporous Materials* **1999**, 27 (2-3), 297 – 308. DOI: 10.1016/S1387-1811(98)00263-7.
- [43] J. Rouquerol, P. Llewellyn, F. Rouquerol, in *Characterization of Porous Solids VII - Proceedings of the 7th International Symposium on the Characterization of Porous Solids (COPS-VII), Aix-en-Provence, France, 26-28 May 2005*, Vol. 160, Studies in Surface Science and Catalysis, Elsevier **2007**.
- [44] M. M. Dubinin, *Chem. Rev.* **1960**, 60 (2), 235 – 241. DOI: 10.1021/cr60204a006.
- [45] M. Polanyi, in *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, Vol. 4 (Eds: Karl Scheel) **1916**.
- [46] L. G. Joyner, E. P. Barrett, R. Skold, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73 (7), 3155 – 3158.  
DOI: 10.1021/ja011151a046.
- [47] J. P. Olivier, *J Porous Mater* **1995**, 2 (1), 9 – 17. DOI: 10.1007/BF00486565.
- [48] P. Tarazona, U. M. B. Marconi, R. Evans, *Molecular Physics* **1987**, 60 (3), 573 – 595.  
DOI: 10.1080/00268978700100381.
- [49] S. Arnrich, G. Kalies, P. Bräuer, *Adsorption* **2011**, 17 (5), 823 – 831.  
DOI: 10.1007/s10450-011-9341-7.

- [50] P. W. Atkins, A. Höpfner, C. A. Trapp, *Physikalische Chemie*, 1st ed., VCH, Weinheim **1990**.
- [51] S. Sircar, J. Novosad, A. L. Myers, *Ind. Eng. Chem. Fund.* **1972**, *11* (2), 249 – 254.  
DOI: 10.1021/i160042a017.
- [52] G. Schay, L. G. Nagy, L. Szekrényesy, *Periodica Polytechnica* **1959**, 95 – 117.
- [53] A. Henschel, I. Senkovska, S. Kaskel, *Adsorption* **2011**, *17* (1), 219 – 226.  
DOI: 10.1007/s10450-010-9317-z.
- [54] R.-L. Tseng, S.-K. Tseng, *Journal of Hazardous Materials* **2006**, *136* (3), 671 – 680.  
DOI: 10.1016/j.jhazmat.2005.12.048.
- [55] T. Gräf, C. Pasel, M. Luckas, D. Bathen, *Adsorption* **2012**, *18* (2), 127 – 141.  
DOI: 10.1007/s10450-012-9388-0.
- [56] N. Passé-Coutrin, S. Altenor, S. Gaspard, *Journal of Colloid and Interface Science* **2009**, *332* (2), 515 – 519. DOI: 10.1016/j.jcis.2008.12.079.
- [57] F. E. Bartell, C. K. Sloan, *Journal of the American Chemical Society* **1929**, *51* (6), 1643 – 1656. DOI: 10.1021/ja01381a004.
- [58] A. Weiss, I. Dkny, R. Krger-Grasser, *Colloid & Polymer Science* **1998**, *276* (7), 570 – 576. DOI: 10.1007/s003960050283.
- [59] G. Kalies, P. Bräuer, U. Messow, *Journal of Colloid and Interface Science* **1999**, *214* (2), 344 – 352. DOI: 10.1006/jcis.1999.6190.
- [60] J. J. Kipling, D. A. Tester, *Nature* **1951**, *167* (4250), 612. DOI: 10.1038/167612a0.
- [61] U. Messow, P. Bräuer, M. Heuchel, M. Pysz, *Chemische Technik* **1992** (44), 56 – 59.
- [62] W. Ostwald, R. Izaguirre, *Kolloid-Zeitschrift* **1922**, *30* (5), 279 – 306.  
DOI: 10.1007/BF01422997.
- [63] J. J. Kipling, D. A. Tester, *J. Chem. Soc.* **1952**, 4123. DOI: 10.1039/jr9520004123.
- [64] G. Fóti, L. G. Nagy, G. Schay, *Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungarican* **1974** (80), 25 – 40.
- [65] W.-D. Einicke, W. Reschetilowski, M. Heuchel, M. v. Szombathely, P. Bräuer, R. Schöllner, W. Schwieger, K.-H. Bergk, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1991**, *87* (8), 1279 – 1282. DOI: 10.1039/FT9918701279.
- [66] J. L. Figueiredo, J. P. S. Sousa, C. A. Orge, M. F. R. Pereira, J. J. M. Órfão, *Adsorption* **2011**, *17* (3), 431 – 441. DOI: 10.1007/s10450-010-9272-8.
- [67] J. Treese, C. Pasel, M. Luckas, D. Bathen, *Chemie Ingenieur Technik* **2015**, *87* (5), 563 – 570. DOI: 10.1002/cite.201400085.
- [68] G. Kalies, P. Bräuer, M. von Szombathely, *Journal of Colloid and Interface Science* **2009**, *331* (2), 329 – 334. DOI: 10.1016/j.jcis.2008.11.072.

- [69] P. Ulbig, S. Schulz, J. Seippel, *undefined* **1998**.
- [70] R. Denoyel, J. Fernandez-Colinas, Y. Grillet, J. Rouquerol, *Langmuir* **1993**, *9* (2), 515 – 518. DOI: 10.1021/la00026a025.
- [71] M. T. Gonzalez, A. Sepulveda-Escribano, M. Molina-Sabio, F. Rodriguez-Reinoso, *Langmuir* **1995**, *11* (6), 2151 – 2155. DOI: 10.1021/la00006a050.
- [72] S. H. Madani, C. Hu, A. Silvestre-Albero, M. J. Biggs, F. Rodríguez-Reinoso, P. Pendleton, *Carbon* **2016**, *96* (0), 1106 – 1113. DOI: 10.1016/j.carbon.2015.10.072.
- [73] M.V. López-Ramón, F. Stoeckli, C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marín, *Carbon* **2000**, *38* (6), 825 – 829. DOI: 10.1016/S0008-6223(99)00181-5.
- [74] F. Stoeckli, C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marín, M. V. López-Ramón, *Carbon* **2001**, *39* (14), 2235 – 2237. DOI: 10.1016/S0008-6223(01)00219-6.
- [75] T. A. Centeno, J. A. Fernandez, F. Stoeckli, *Carbon* **2008**, *46* (7), 1025 – 1030. DOI: 10.1016/j.carbon.2008.03.005.
- [76] J. Guhlmann, Flüssigphasenadsorption an Carboxen-Kohlenstoffmolekularsieben, *Bachelorarbeit*, Hochschule für Technik und Wirtschaft **2019**.
- [77] D28 Committee, *Test Method for pH of Activated Carbon*, ASTM International, West Conshohocken, PA **2011**.
- [78] T. Hähnel, J. Möllmer, M. Klauck, G. Kalies, *Adsorption* **2020**, *26* (3), 361 – 373. DOI: 10.1007/s10450-019-00191-6.
- [79] *DIN ISO 3696:1991-06, Wasser für analytische Zwecke; Anforderungen und Prüfungen; Identisch mit ISO\_3696:1987*, Beuth Verlag GmbH, Berlin **1991**.
- [80] *MicroActive*, Micromeritics **2017**.
- [81] *DIN ISO 9277:2014-01, Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Festkörpern mittels Gasadsorption - BET-Verfahren (ISO\_9277:2010)*, Beuth Verlag GmbH, Berlin **2014**.
- [82] L. G. Gurvich, *Journal of the physical and chemical Society of Russia* **1915** (47), 805 – 827.
- [83] P. I. Ravikovitch, A. Vishnyakov, R. Russo, A. V. Neimark, *Langmuir* **2000**, *16* (5), 2311 – 2320. DOI: 10.1021/la991011c.
- [84] A. D. Lueking, H.-Y. Kim, J. Jagiello, K. Bancroft, J. K. Johnson, M. W. Cole, *J Low Temp Phys* **2009**, *157* (3-4), 410 – 428. DOI: 10.1007/s10909-009-9911-1.
- [85] M. Thommes, K. A. Cychosz, *Adsorption* **2014**, *20* (2-3), 233 – 250. DOI: 10.1007/s10450-014-9606-z.
- [86] R. H. Bradley, B. Rand, *Carbon* **1991**, *29* (8), 1165 – 1172. DOI: 10.1016/0008-6223(91)90034-G.

- [87] H. Tamon, M. Okazaki, *Carbon* **1996**, *34* (6), 741 – 746. DOI: 10.1016/0008-6223(96)00029-2.
- [88] F. Carrasco-Marín, A. Mueden, T. A. Centeno, F. Stoeckli, C. Moreno-Castilla, *Journal of the Chemical Society - Faraday Transactions*, *1997* (93), 2211 – 2215.
- [89] D. Atkinson, A. I. McLeod, K.S.W. Sing, A. Capon, *Carbon* **1982**, *20* (4), 339 – 343. DOI: 10.1016/0008-6223(82)90010-0.
- [90] J. J. Freeman, J. B. Tomlinson, K. S.W. Sing, C. R. Theocharis, *Carbon* **1995**, *33* (6), 795 – 799. DOI: 10.1016/0008-6223(95)00005-X.
- [91] K. Kaneko, Y. Hanzawa, T. Iiyama, T. Kanda, T. Suzuki, *Adsorption* **1999**, *5* (1), 7 – 13. DOI: 10.1023/A:1026471819039.
- [92] J. J. Chessick, A. C. Zettlemoyer, F. H. Healey, G. J. Young, *Can. J. Chem.* **1955**, *33* (2), 251 – 258. DOI: 10.1139/v55-029.
- [93] G. Schay, L.G. Nagy, *Journal of Colloid and Interface Science* **1972**, *38* (2), 302 – 311. DOI: 10.1016/0021-9797(72)90247-0.
- [94] P. Bräuer, M. Heuchel, T. Kind, M. v. Szombathely, U. Messow, B. Kind, M. Jaroniec, *Chemische Technik* **1993**, *45* (1), 2 – 12.
- [95] U. Messow, P. Bräuer, M. Heuchel, B. Kind, A. Al Habach, *Chemische Technik* **1993**, *45* (1), 13 – 18.

## Tabellenanhang

Tab. A1:	Adsorbiertes Volumen $V_{\text{ads}}$ (STP) von Stickstoff am KMS Carboxen 563.....	85
Tab. A2:	Adsorbiertes Volumen $V_{\text{ads}}$ (STP) von Stickstoff am KMS Carboxen 572.....	87
Tab. A3:	Adsorbiertes Volumen $V_{\text{ads}}$ (STP) von Stickstoff a KMS Carboxen 1032.....	89
Tab. A4:	Adsorbiertes Volumen $V_{\text{ads}}$ von Stickstoff am KMS Carboxen 1034. ....	91
Tab. A5:	$V_{\text{ads}}$ (STP) von Argon an Carboxen 563. ....	94
Tab. A6:	$V_{\text{ads}}$ von Argon an Carboxen 572.....	94
Tab. A7:	$V_{\text{ads}}$ (STP) von Argon an Carboxen 1032.....	97
Tab. A8:	$V_{\text{ads}}$ (STP) von Argon Carboxen 1034.....	99
Tab. A9:	$V_{\text{ads}}$ (STP) von CO <sub>2</sub> an Carboxen 563 bei 273 K, 283 K und 293 K. ....	101
Tab. A10:	$V_{\text{ads}}$ (STP) von CO <sub>2</sub> an Carboxen 572 bei 273 K, 283 K und 293 K. ....	102
Tab. A11:	$V_{\text{ads}}$ (STP) von CO <sub>2</sub> an Carboxen 1032 bei 273 K, 283 K und 293 K. ....	104
Tab. A12:	$V_{\text{ads}}$ (STP) von CO <sub>2</sub> an Carboxen 1034 bei 273 K, 283 K und 293 K. ....	106
Tab. A13:	$V_{\text{ads}}$ (STP) von H <sub>2</sub> O an KMS bei 298,15 K. ....	108
Tab. A14:	$V_{\text{ads}}$ (STP) von Ethanol an KMS bei 298,15 K. ....	111
Tab. A15:	$V_{\text{ads}}$ (STP) von <i>n</i> -Propanol an KMS bei 298,15 K.....	114
Tab. A16:	$V_{\text{ads}}$ (STP) von <i>n</i> -Butanol an KMS bei 298,15 K.....	116
Tab. A17:	$V_{\text{ads}}$ von <i>n</i> -Octan an KMS bei 298,15 K. ....	119
Tab. A18:	pH-Werte und Henry-Konstanten $k_{\text{H}}$ der Wasseradsorption an KMS.....	121
Tab. A19:	Gemessene Immersionsenthalpien $\Delta_{\text{im}}H$ von reinen Flüssigkeiten und Sättigungsbeladungen $q$ aus Dampfadsorption an KMS bei 298,15 K. ....	121
Tab. A20:	$\Gamma_1^{(n)}$ für das System Ethanol(1) + Wasser(2)/KMS bei 298,15 K. ....	122
Tab. A21:	$\Gamma_1^{(n)}$ für das System <i>n</i> -Propanol(1) + Wasser(2)/KMS bei 298,15 K.....	122
Tab. A22:	Parameter der angepassten Kind-Funktion [94]. ....	123
Tab. A23:	Parameter der angepassten Bi-Langmuir-Funktion [95]. ....	123

**Tab. A1:** Adsorbiertes Volumen  $V_{\text{ads}}$  (STP) von Stickstoff am KMS Carboxen 563.

Adsorption 563		Adsorption 563		Adsorption 563		Adsorption 563	
$p/p^0$	$V_{\text{ads}}$ [cm <sup>3</sup> /g]						
1,41·10 <sup>-7</sup>	0,93	9,02·10 <sup>-6</sup>	34,34	4,08·10 <sup>-5</sup>	67,64	2,04·10 <sup>-3</sup>	104,24
2,30·10 <sup>-7</sup>	1,86	9,41·10 <sup>-6</sup>	35,26	4,31·10 <sup>-5</sup>	68,57	2,97·10 <sup>-3</sup>	107,23
3,31·10 <sup>-7</sup>	2,78	9,81·10 <sup>-6</sup>	36,19	4,56·10 <sup>-5</sup>	69,49	3,96·10 <sup>-3</sup>	109,58
5,05·10 <sup>-7</sup>	3,71	1,02·10 <sup>-5</sup>	37,12	4,84·10 <sup>-5</sup>	70,41	4,87·10 <sup>-3</sup>	111,25
6,57·10 <sup>-7</sup>	4,64	1,06·10 <sup>-5</sup>	38,04	5,13·10 <sup>-5</sup>	71,33	5,86·10 <sup>-3</sup>	112,89
8,16·10 <sup>-7</sup>	5,57	1,11·10 <sup>-5</sup>	38,97	5,47·10 <sup>-5</sup>	72,25	6,98·10 <sup>-3</sup>	114,45
9,81·10 <sup>-7</sup>	6,49	1,15·10 <sup>-5</sup>	39,90	5,84·10 <sup>-5</sup>	73,17	7,97·10 <sup>-3</sup>	115,51
1,15·10 <sup>-6</sup>	7,42	1,20·10 <sup>-5</sup>	40,84	6,02·10 <sup>-5</sup>	74,10	8,86·10 <sup>-3</sup>	116,41
1,33·10 <sup>-6</sup>	8,35	1,25·10 <sup>-5</sup>	41,76	6,48·10 <sup>-5</sup>	75,01	9,97·10 <sup>-3</sup>	117,44
1,52·10 <sup>-6</sup>	9,28	1,30·10 <sup>-5</sup>	42,69	6,74·10 <sup>-5</sup>	75,94	1,96·10 <sup>-2</sup>	123,55
1,71·10 <sup>-6</sup>	10,21	1,35·10 <sup>-5</sup>	43,62	7,27·10 <sup>-5</sup>	76,85	2,97·10 <sup>-2</sup>	127,45
1,91·10 <sup>-6</sup>	11,13	1,40·10 <sup>-5</sup>	44,54	7,95·10 <sup>-5</sup>	77,77	3,91·10 <sup>-2</sup>	130,18
2,12·10 <sup>-6</sup>	12,06	1,46·10 <sup>-5</sup>	45,47	8,65·10 <sup>-5</sup>	78,68	5,50·10 <sup>-2</sup>	133,74
2,33·10 <sup>-6</sup>	12,99	1,51·10 <sup>-5</sup>	46,39	9,49·10 <sup>-5</sup>	79,59	5,97·10 <sup>-2</sup>	134,65
2,55·10 <sup>-6</sup>	13,92	1,57·10 <sup>-5</sup>	47,32	1,03·10 <sup>-4</sup>	80,50	7,00·10 <sup>-2</sup>	136,42
2,78·10 <sup>-6</sup>	14,85	1,64·10 <sup>-5</sup>	48,24	1,15·10 <sup>-4</sup>	81,40	8,00·10 <sup>-2</sup>	137,97
3,01·10 <sup>-6</sup>	15,78	1,70·10 <sup>-5</sup>	49,17	1,27·10 <sup>-4</sup>	82,31	9,01·10 <sup>-2</sup>	139,41
3,25·10 <sup>-6</sup>	16,71	1,77·10 <sup>-5</sup>	50,09	1,40·10 <sup>-4</sup>	83,22	1,00·10 <sup>-1</sup>	140,75
3,50·10 <sup>-6</sup>	17,64	1,84·10 <sup>-5</sup>	51,02	1,56·10 <sup>-4</sup>	84,11	1,48·10 <sup>-1</sup>	145,94
3,74·10 <sup>-6</sup>	18,57	1,91·10 <sup>-5</sup>	51,94	1,74·10 <sup>-4</sup>	85,01	2,02·10 <sup>-1</sup>	150,69
3,99·10 <sup>-6</sup>	19,49	1,99·10 <sup>-5</sup>	52,87	1,94·10 <sup>-4</sup>	85,91	2,52·10 <sup>-1</sup>	154,55
4,25·10 <sup>-6</sup>	20,42	2,07·10 <sup>-5</sup>	53,79	2,17·10 <sup>-4</sup>	86,80	3,01·10 <sup>-1</sup>	158,05
4,51·10 <sup>-6</sup>	21,35	2,15·10 <sup>-5</sup>	54,72	2,43·10 <sup>-4</sup>	87,69	4,00·10 <sup>-1</sup>	164,30
4,79·10 <sup>-6</sup>	22,28	2,24·10 <sup>-5</sup>	55,65	2,70·10 <sup>-4</sup>	88,58	4,99·10 <sup>-1</sup>	170,38
5,07·10 <sup>-6</sup>	23,21	2,34·10 <sup>-5</sup>	56,57	3,02·10 <sup>-4</sup>	89,45	6,00·10 <sup>-1</sup>	176,63
5,34·10 <sup>-6</sup>	24,13	2,44·10 <sup>-5</sup>	57,50	3,37·10 <sup>-4</sup>	90,33	7,00·10 <sup>-1</sup>	183,57
5,64·10 <sup>-6</sup>	25,06	2,54·10 <sup>-5</sup>	58,42	3,77·10 <sup>-4</sup>	91,20	7,99·10 <sup>-1</sup>	192,93
5,95·10 <sup>-6</sup>	26,00	2,65·10 <sup>-5</sup>	59,35	4,20·10 <sup>-4</sup>	92,06	8,38·10 <sup>-1</sup>	198,91
6,27·10 <sup>-6</sup>	26,93	2,77·10 <sup>-5</sup>	60,27	4,69·10 <sup>-4</sup>	92,92	8,78·10 <sup>-1</sup>	208,61
6,57·10 <sup>-6</sup>	27,86	2,90·10 <sup>-5</sup>	61,19	5,22·10 <sup>-4</sup>	93,77	9,15·10 <sup>-1</sup>	226,61
6,88·10 <sup>-6</sup>	28,78	3,03·10 <sup>-5</sup>	62,12	5,83·10 <sup>-4</sup>	94,60	9,57·10 <sup>-1</sup>	287,33
7,22·10 <sup>-6</sup>	29,71	3,18·10 <sup>-5</sup>	63,04	6,48·10 <sup>-4</sup>	95,44	9,74·10 <sup>-1</sup>	364,93
7,56·10 <sup>-6</sup>	30,64	3,33·10 <sup>-5</sup>	63,96	7,18·10 <sup>-4</sup>	96,26	9,98·10 <sup>-1</sup>	439,63
7,90·10 <sup>-6</sup>	31,56	3,50·10 <sup>-5</sup>	64,88	7,96·10 <sup>-4</sup>	97,08		
8,26·10 <sup>-6</sup>	32,49	3,68·10 <sup>-5</sup>	65,80	8,83·10 <sup>-4</sup>	97,88		
8,63·10 <sup>-6</sup>	33,41	3,87·10 <sup>-5</sup>	66,72	9,79·10 <sup>-4</sup>	98,67		

---

Desorption 563	
$p/p^0$	$V_{\text{ads}}$ [cm <sup>3</sup> /g]
$9,98 \cdot 10^{-1}$	439,63
$9,75 \cdot 10^{-1}$	432,11
$9,49 \cdot 10^{-1}$	420,86
$9,16 \cdot 10^{-1}$	248,76
$8,78 \cdot 10^{-1}$	217,38
$8,36 \cdot 10^{-1}$	204,13
$7,93 \cdot 10^{-1}$	196,47
$7,00 \cdot 10^{-1}$	187,08
$6,02 \cdot 10^{-1}$	180,43
$5,02 \cdot 10^{-1}$	174,44
$4,01 \cdot 10^{-1}$	168,50
$3,00 \cdot 10^{-1}$	162,33
$2,01 \cdot 10^{-1}$	155,28
$1,01 \cdot 10^{-1}$	145,63
$7,04 \cdot 10^{-2}$	141,36
$4,06 \cdot 10^{-2}$	135,48
$1,07 \cdot 10^{-2}$	122,92
$9,27 \cdot 10^{-3}$	121,92

---

**Tab. A2:** Adsorbiertes Volumen  $V_{\text{ads}}$  (STP) von Stickstoff am KMS Carboxen 572.

Adsorption 572		Adsorption 572		Adsorption 572		Adsorption 572	
$p/p^0$	$V_{\text{ads}}$ [cm <sup>3</sup> /g]						
$5,70 \cdot 10^{-8}$	0,93	$1,78 \cdot 10^{-6}$	34,36	$5,72 \cdot 10^{-6}$	67,77	$1,70 \cdot 10^{-5}$	101,08
$8,00 \cdot 10^{-8}$	1,86	$1,86 \cdot 10^{-6}$	35,29	$5,88 \cdot 10^{-6}$	68,70	$1,76 \cdot 10^{-5}$	102,01
$1,05 \cdot 10^{-7}$	2,79	$1,94 \cdot 10^{-6}$	36,21	$6,05 \cdot 10^{-6}$	69,63	$1,82 \cdot 10^{-5}$	102,93
$1,26 \cdot 10^{-7}$	3,71	$2,01 \cdot 10^{-6}$	37,14	$6,23 \cdot 10^{-6}$	70,55	$1,88 \cdot 10^{-5}$	103,85
$1,49 \cdot 10^{-7}$	4,64	$2,09 \cdot 10^{-6}$	38,07	$6,40 \cdot 10^{-6}$	71,48	$1,95 \cdot 10^{-5}$	104,78
$1,71 \cdot 10^{-7}$	5,57	$2,18 \cdot 10^{-6}$	39,00	$6,59 \cdot 10^{-6}$	72,41	$2,01 \cdot 10^{-5}$	105,71
$1,97 \cdot 10^{-7}$	6,50	$2,26 \cdot 10^{-6}$	39,93	$6,78 \cdot 10^{-6}$	73,34	$2,09 \cdot 10^{-5}$	106,63
$2,24 \cdot 10^{-7}$	7,42	$2,34 \cdot 10^{-6}$	40,86	$6,98 \cdot 10^{-6}$	74,26	$2,15 \cdot 10^{-5}$	107,55
$2,52 \cdot 10^{-7}$	8,35	$2,43 \cdot 10^{-6}$	41,78	$7,19 \cdot 10^{-6}$	75,19	$2,23 \cdot 10^{-5}$	108,46
$2,90 \cdot 10^{-7}$	9,28	$2,52 \cdot 10^{-6}$	42,71	$7,41 \cdot 10^{-6}$	76,11	$2,31 \cdot 10^{-5}$	109,38
$3,20 \cdot 10^{-7}$	10,21	$2,60 \cdot 10^{-6}$	43,64	$7,62 \cdot 10^{-6}$	77,04	$2,40 \cdot 10^{-5}$	110,31
$3,57 \cdot 10^{-7}$	11,13	$2,70 \cdot 10^{-6}$	44,56	$7,85 \cdot 10^{-6}$	77,96	$2,48 \cdot 10^{-5}$	111,23
$3,94 \cdot 10^{-7}$	12,06	$2,79 \cdot 10^{-6}$	45,49	$8,05 \cdot 10^{-6}$	78,89	$2,57 \cdot 10^{-5}$	112,15
$4,38 \cdot 10^{-7}$	12,99	$2,88 \cdot 10^{-6}$	46,42	$8,32 \cdot 10^{-6}$	79,81	$2,67 \cdot 10^{-5}$	113,08
$4,70 \cdot 10^{-7}$	13,92	$2,98 \cdot 10^{-6}$	47,34	$8,57 \cdot 10^{-6}$	80,74	$2,77 \cdot 10^{-5}$	114,00
$5,23 \cdot 10^{-7}$	14,85	$3,08 \cdot 10^{-6}$	48,27	$8,81 \cdot 10^{-6}$	81,67	$2,87 \cdot 10^{-5}$	114,92
$5,68 \cdot 10^{-7}$	15,79	$3,18 \cdot 10^{-6}$	49,20	$9,08 \cdot 10^{-6}$	82,60	$2,98 \cdot 10^{-5}$	115,84
$6,13 \cdot 10^{-7}$	16,72	$3,27 \cdot 10^{-6}$	50,13	$9,37 \cdot 10^{-6}$	83,51	$3,09 \cdot 10^{-5}$	116,77
$6,65 \cdot 10^{-7}$	17,65	$3,38 \cdot 10^{-6}$	51,06	$9,65 \cdot 10^{-6}$	84,44	$3,21 \cdot 10^{-5}$	117,69
$7,12 \cdot 10^{-7}$	18,58	$3,49 \cdot 10^{-6}$	51,99	$9,93 \cdot 10^{-6}$	85,37	$3,33 \cdot 10^{-5}$	118,61
$7,66 \cdot 10^{-7}$	19,51	$3,60 \cdot 10^{-6}$	52,91	$1,02 \cdot 10^{-5}$	86,29	$3,46 \cdot 10^{-5}$	119,53
$8,21 \cdot 10^{-7}$	20,44	$3,71 \cdot 10^{-6}$	53,83	$1,06 \cdot 10^{-5}$	87,21	$3,59 \cdot 10^{-5}$	120,44
$8,73 \cdot 10^{-7}$	21,37	$3,80 \cdot 10^{-6}$	54,76	$1,09 \cdot 10^{-5}$	88,14	$3,73 \cdot 10^{-5}$	121,37
$9,25 \cdot 10^{-7}$	22,30	$3,93 \cdot 10^{-6}$	55,69	$1,12 \cdot 10^{-5}$	89,08	$3,88 \cdot 10^{-5}$	122,28
$9,88 \cdot 10^{-7}$	23,23	$4,05 \cdot 10^{-6}$	56,62	$1,16 \cdot 10^{-5}$	90,00	$4,03 \cdot 10^{-5}$	123,21
$1,04 \cdot 10^{-6}$	24,15	$4,17 \cdot 10^{-6}$	57,55	$1,20 \cdot 10^{-5}$	90,92	$4,19 \cdot 10^{-5}$	124,13
$1,11 \cdot 10^{-6}$	25,08	$4,28 \cdot 10^{-6}$	58,48	$1,23 \cdot 10^{-5}$	91,84	$4,36 \cdot 10^{-5}$	125,06
$1,17 \cdot 10^{-6}$	26,00	$4,42 \cdot 10^{-6}$	59,41	$1,27 \cdot 10^{-5}$	92,77	$4,54 \cdot 10^{-5}$	125,99
$1,24 \cdot 10^{-6}$	26,93	$4,55 \cdot 10^{-6}$	60,34	$1,31 \cdot 10^{-5}$	93,69	$4,73 \cdot 10^{-5}$	126,91
$1,29 \cdot 10^{-6}$	27,86	$4,68 \cdot 10^{-6}$	61,27	$1,36 \cdot 10^{-5}$	94,62	$4,92 \cdot 10^{-5}$	127,84
$1,36 \cdot 10^{-6}$	28,79	$4,82 \cdot 10^{-6}$	62,19	$1,40 \cdot 10^{-5}$	95,54	$5,13 \cdot 10^{-5}$	128,76
$1,43 \cdot 10^{-6}$	29,72	$4,96 \cdot 10^{-6}$	63,12	$1,44 \cdot 10^{-5}$	96,46	$5,34 \cdot 10^{-5}$	129,69
$1,50 \cdot 10^{-6}$	30,65	$5,10 \cdot 10^{-6}$	64,05	$1,49 \cdot 10^{-5}$	97,38	$5,57 \cdot 10^{-5}$	130,61
$1,57 \cdot 10^{-6}$	31,58	$5,23 \cdot 10^{-6}$	64,99	$1,54 \cdot 10^{-5}$	98,31	$5,81 \cdot 10^{-5}$	131,53
$1,64 \cdot 10^{-6}$	32,51	$5,40 \cdot 10^{-6}$	65,91	$1,59 \cdot 10^{-5}$	99,23	$6,06 \cdot 10^{-5}$	132,46
$1,71 \cdot 10^{-6}$	33,43	$5,55 \cdot 10^{-6}$	66,84	$1,65 \cdot 10^{-5}$	100,16	$6,32 \cdot 10^{-5}$	133,38

Adsorption 572		Adsorption 572		Adsorption 572		Desorption 572	
$p/p^0$	$V_{\text{ads}}$ [cm <sup>3</sup> /g]						
$6,59 \cdot 10^{-5}$	134,31	$4,44 \cdot 10^{-4}$	168,70	$5,99 \cdot 10^{-1}$	289,96	$9,98 \cdot 10^{-1}$	547,15
$6,88 \cdot 10^{-5}$	135,23	$4,71 \cdot 10^{-4}$	169,57	$6,99 \cdot 10^{-1}$	300,44	$9,74 \cdot 10^{-1}$	544,531
$7,19 \cdot 10^{-5}$	136,14	$4,99 \cdot 10^{-4}$	170,43	$7,99 \cdot 10^{-1}$	314,43	$9,44 \cdot 10^{-1}$	541,787
$7,50 \cdot 10^{-5}$	137,06	$5,30 \cdot 10^{-4}$	171,29	$8,39 \cdot 10^{-1}$	322,97	$9,14 \cdot 10^{-1}$	386,763
$7,84 \cdot 10^{-5}$	137,98	$5,62 \cdot 10^{-4}$	172,15	$8,79 \cdot 10^{-1}$	336,09	$8,79 \cdot 10^{-1}$	346,708
$8,19 \cdot 10^{-5}$	138,90	$5,96 \cdot 10^{-4}$	173,00	$9,16 \cdot 10^{-1}$	360,10	$8,36 \cdot 10^{-1}$	327,277
$8,56 \cdot 10^{-5}$	139,82	$6,33 \cdot 10^{-4}$	173,84	$9,56 \cdot 10^{-1}$	429,10	$7,93 \cdot 10^{-1}$	316,528
$8,95 \cdot 10^{-5}$	140,73	$6,71 \cdot 10^{-4}$	174,67	$9,70 \cdot 10^{-1}$	487,72	$7,00 \cdot 10^{-1}$	302,217
$9,36 \cdot 10^{-5}$	141,64	$7,11 \cdot 10^{-4}$	175,50	$9,98 \cdot 10^{-1}$	547,15	$6,02 \cdot 10^{-1}$	291,39
$9,80 \cdot 10^{-5}$	142,55	$7,55 \cdot 10^{-4}$	176,33			$5,01 \cdot 10^{-1}$	281,775
$1,03 \cdot 10^{-4}$	143,47	$8,01 \cdot 10^{-4}$	177,15			$4,00 \cdot 10^{-1}$	272,234
$1,07 \cdot 10^{-4}$	144,39	$8,49 \cdot 10^{-4}$	177,96			$3,00 \cdot 10^{-1}$	263,028
$1,13 \cdot 10^{-4}$	145,30	$9,00 \cdot 10^{-4}$	178,76			$2,00 \cdot 10^{-1}$	253,342
$1,18 \cdot 10^{-4}$	146,22	$9,54 \cdot 10^{-4}$	179,56			$1,00 \cdot 10^{-1}$	241,656
$1,24 \cdot 10^{-4}$	147,13	$2,03 \cdot 10^{-3}$	189,49			$7,00 \cdot 10^{-2}$	236,768
$1,30 \cdot 10^{-4}$	148,04	$3,00 \cdot 10^{-3}$	194,55			$4,01 \cdot 10^{-2}$	229,531
$1,36 \cdot 10^{-4}$	148,95	$4,01 \cdot 10^{-3}$	198,31			$1,05 \cdot 10^{-2}$	211,612
$1,43 \cdot 10^{-4}$	149,87	$4,84 \cdot 10^{-3}$	200,78				
$1,50 \cdot 10^{-4}$	150,78	$5,97 \cdot 10^{-3}$	203,50				
$1,58 \cdot 10^{-4}$	151,69	$6,94 \cdot 10^{-3}$	205,48				
$1,66 \cdot 10^{-4}$	152,60	$7,96 \cdot 10^{-3}$	207,28				
$1,75 \cdot 10^{-4}$	153,50	$8,97 \cdot 10^{-3}$	208,86				
$1,84 \cdot 10^{-4}$	154,42	$9,97 \cdot 10^{-3}$	210,26				
$1,94 \cdot 10^{-4}$	155,32	$2,02 \cdot 10^{-2}$	219,86				
$2,04 \cdot 10^{-4}$	156,23	$2,99 \cdot 10^{-2}$	225,10				
$2,15 \cdot 10^{-4}$	157,13	$3,94 \cdot 10^{-2}$	228,76				
$2,27 \cdot 10^{-4}$	158,04	$5,60 \cdot 10^{-2}$	233,36				
$2,39 \cdot 10^{-4}$	158,93	$6,00 \cdot 10^{-2}$	234,30				
$2,53 \cdot 10^{-4}$	159,84	$7,00 \cdot 10^{-2}$	236,33				
$2,67 \cdot 10^{-4}$	160,73	$8,01 \cdot 10^{-2}$	238,15				
$2,82 \cdot 10^{-4}$	161,62	$9,02 \cdot 10^{-2}$	239,79				
$2,98 \cdot 10^{-4}$	162,51	$1,00 \cdot 10^{-1}$	241,29				
$3,15 \cdot 10^{-4}$	163,41	$1,49 \cdot 10^{-1}$	247,50				
$3,33 \cdot 10^{-4}$	164,30	$2,01 \cdot 10^{-1}$	253,06				
$3,52 \cdot 10^{-4}$	165,19	$2,51 \cdot 10^{-1}$	258,08				
$3,73 \cdot 10^{-4}$	166,06	$3,01 \cdot 10^{-1}$	262,80				
$3,95 \cdot 10^{-4}$	166,94	$4,00 \cdot 10^{-1}$	271,85				
$4,19 \cdot 10^{-4}$	167,82	$4,99 \cdot 10^{-1}$	280,67				

**Tab. A3:** Adsorbiertes Volumen  $V_{\text{ads}}$  (STP) von Stickstoff an KMS Carboxen 1032.

Adsorption 1032		Adsorption 1032		Adsorption 1032		Adsorption 1032	
$p/p^0$	$V_{\text{ads}}$ [cm <sup>3</sup> /g]						
$9,61 \cdot 10^{-8}$	0,93	$2,89 \cdot 10^{-6}$	34,32	$9,90 \cdot 10^{-6}$	76,92	$3,23 \cdot 10^{-5}$	100,97
$1,34 \cdot 10^{-7}$	1,86	$3,00 \cdot 10^{-6}$	35,25	$1,02 \cdot 10^{-5}$	77,85	$3,34 \cdot 10^{-5}$	101,89
$1,73 \cdot 10^{-7}$	2,78	$3,13 \cdot 10^{-6}$	36,17	$1,06 \cdot 10^{-5}$	78,77	$3,45 \cdot 10^{-5}$	102,81
$2,09 \cdot 10^{-7}$	3,71	$3,26 \cdot 10^{-6}$	37,10	$1,09 \cdot 10^{-5}$	79,69	$3,57 \cdot 10^{-5}$	103,73
$2,51 \cdot 10^{-7}$	4,64	$3,38 \cdot 10^{-6}$	38,03	$1,13 \cdot 10^{-5}$	80,61	$3,70 \cdot 10^{-5}$	104,66
$3,01 \cdot 10^{-7}$	5,57	$3,51 \cdot 10^{-6}$	38,96	$1,16 \cdot 10^{-5}$	81,54	$3,82 \cdot 10^{-5}$	105,59
$3,63 \cdot 10^{-7}$	6,50	$3,64 \cdot 10^{-6}$	39,89	$1,20 \cdot 10^{-5}$	82,46	$3,96 \cdot 10^{-5}$	106,51
$4,18 \cdot 10^{-7}$	7,43	$3,76 \cdot 10^{-6}$	40,81	$1,24 \cdot 10^{-5}$	83,39	$4,09 \cdot 10^{-5}$	107,44
$4,72 \cdot 10^{-7}$	8,36	$3,91 \cdot 10^{-6}$	41,74	$1,28 \cdot 10^{-5}$	84,31	$4,24 \cdot 10^{-5}$	108,37
$5,26 \cdot 10^{-7}$	9,29	$4,06 \cdot 10^{-6}$	42,66	$1,32 \cdot 10^{-5}$	85,24	$4,38 \cdot 10^{-5}$	109,28
$5,83 \cdot 10^{-7}$	10,22	$4,21 \cdot 10^{-6}$	43,59	$1,37 \cdot 10^{-5}$	86,16	$4,54 \cdot 10^{-5}$	110,21
$6,49 \cdot 10^{-7}$	11,15	$4,35 \cdot 10^{-6}$	44,52	$1,41 \cdot 10^{-5}$	87,09	$4,69 \cdot 10^{-5}$	111,13
$7,15 \cdot 10^{-7}$	12,08	$4,51 \cdot 10^{-6}$	45,44	$1,46 \cdot 10^{-5}$	88,02	$4,86 \cdot 10^{-5}$	112,06
$7,80 \cdot 10^{-7}$	13,00	$4,66 \cdot 10^{-6}$	46,37	$1,51 \cdot 10^{-5}$	88,94	$5,03 \cdot 10^{-5}$	112,98
$8,52 \cdot 10^{-7}$	13,93	$4,82 \cdot 10^{-6}$	47,29	$1,56 \cdot 10^{-5}$	89,87	$5,21 \cdot 10^{-5}$	113,90
$9,23 \cdot 10^{-7}$	14,86	$4,99 \cdot 10^{-6}$	48,22	$1,61 \cdot 10^{-5}$	90,79	$5,39 \cdot 10^{-5}$	114,82
$9,89 \cdot 10^{-7}$	15,79	$5,16 \cdot 10^{-6}$	49,15	$1,66 \cdot 10^{-5}$	91,72	$5,58 \cdot 10^{-5}$	115,74
$1,07 \cdot 10^{-6}$	16,72	$5,34 \cdot 10^{-6}$	50,08	$1,72 \cdot 10^{-5}$	92,64	$5,78 \cdot 10^{-5}$	116,67
$1,15 \cdot 10^{-6}$	17,64	$5,51 \cdot 10^{-6}$	51,01	$1,78 \cdot 10^{-5}$	93,56	$5,99 \cdot 10^{-5}$	117,59
$1,23 \cdot 10^{-6}$	18,57	$5,70 \cdot 10^{-6}$	51,93	$1,84 \cdot 10^{-5}$	94,49	$6,20 \cdot 10^{-5}$	118,51
$1,31 \cdot 10^{-6}$	19,49	$5,89 \cdot 10^{-6}$	52,86	$1,90 \cdot 10^{-5}$	95,41	$6,43 \cdot 10^{-5}$	119,44
$1,39 \cdot 10^{-6}$	20,42	$6,08 \cdot 10^{-6}$	53,79	$1,96 \cdot 10^{-5}$	96,34	$6,65 \cdot 10^{-5}$	120,36
$1,48 \cdot 10^{-6}$	21,35	$6,29 \cdot 10^{-6}$	54,71	$2,02 \cdot 10^{-5}$	97,27	$6,90 \cdot 10^{-5}$	121,29
$1,57 \cdot 10^{-6}$	22,27	$6,50 \cdot 10^{-6}$	55,64	$2,09 \cdot 10^{-5}$	98,19	$7,15 \cdot 10^{-5}$	122,21
$1,66 \cdot 10^{-6}$	23,20	$6,72 \cdot 10^{-6}$	56,57	$2,16 \cdot 10^{-5}$	99,12	$7,40 \cdot 10^{-5}$	123,14
$1,75 \cdot 10^{-6}$	24,13	$6,92 \cdot 10^{-6}$	57,49	$2,24 \cdot 10^{-5}$	100,04	$7,68 \cdot 10^{-5}$	124,06
$1,84 \cdot 10^{-6}$	25,05	$7,16 \cdot 10^{-6}$	58,42	$2,31 \cdot 10^{-5}$	76,92	$7,96 \cdot 10^{-5}$	124,99
$1,95 \cdot 10^{-6}$	25,98	$7,40 \cdot 10^{-6}$	59,35	$2,39 \cdot 10^{-5}$	77,85	$8,25 \cdot 10^{-5}$	125,91
$2,05 \cdot 10^{-6}$	26,91	$7,65 \cdot 10^{-6}$	60,27	$2,47 \cdot 10^{-5}$	78,77	$8,55 \cdot 10^{-5}$	126,83
$2,14 \cdot 10^{-6}$	27,83	$7,89 \cdot 10^{-6}$	61,19	$2,55 \cdot 10^{-5}$	79,69	$8,87 \cdot 10^{-5}$	127,75
$2,24 \cdot 10^{-6}$	28,76	$8,15 \cdot 10^{-6}$	62,11	$2,64 \cdot 10^{-5}$	80,61	$9,20 \cdot 10^{-5}$	128,67
$2,33 \cdot 10^{-6}$	29,69	$8,42 \cdot 10^{-6}$	63,04	$2,73 \cdot 10^{-5}$	81,54	$9,55 \cdot 10^{-5}$	129,60
$2,45 \cdot 10^{-6}$	30,62	$8,70 \cdot 10^{-6}$	63,96	$2,82 \cdot 10^{-5}$	82,46	$9,90 \cdot 10^{-5}$	130,52
$2,55 \cdot 10^{-6}$	31,54	$8,99 \cdot 10^{-6}$	64,88	$2,92 \cdot 10^{-5}$	83,39	$1,03 \cdot 10^{-4}$	131,44
$2,67 \cdot 10^{-6}$	32,47	$9,27 \cdot 10^{-6}$	65,81	$3,02 \cdot 10^{-5}$	84,31	$1,07 \cdot 10^{-4}$	132,36
$2,79 \cdot 10^{-6}$	33,39	$9,58 \cdot 10^{-6}$	66,74	$3,12 \cdot 10^{-5}$	85,24	$1,11 \cdot 10^{-4}$	133,27

Adsorption 1032		Adsorption 1032		Adsorption 1032		Desorption 1032	
$p/p^0$	$V_{\text{ads}}$ [cm <sup>3</sup> /g]						
1,15·10 <sup>-4</sup>	134,20	5,96·10 <sup>-4</sup>	168,62	8,39·10 <sup>-1</sup>	350,13	9,92·10 <sup>-1</sup>	576,21
1,19·10 <sup>-4</sup>	135,12	6,26·10 <sup>-4</sup>	169,50	8,78·10 <sup>-1</sup>	363,94	9,57·10 <sup>-1</sup>	570,65
1,24·10 <sup>-4</sup>	136,04	6,58·10 <sup>-4</sup>	170,37	9,16·10 <sup>-1</sup>	388,48	9,25·10 <sup>-1</sup>	446,19
1,29·10 <sup>-4</sup>	136,97	6,91·10 <sup>-4</sup>	171,24	9,54·10 <sup>-1</sup>	455,25	8,80·10 <sup>-1</sup>	376,15
1,34·10 <sup>-4</sup>	137,89	7,27·10 <sup>-4</sup>	172,11	9,69·10 <sup>-1</sup>	515,23	8,36·10 <sup>-1</sup>	354,82
1,39·10 <sup>-4</sup>	138,80	7,64·10 <sup>-4</sup>	172,96	9,92·10 <sup>-1</sup>	576,21	7,92·10 <sup>-1</sup>	343,03
1,45·10 <sup>-4</sup>	139,71	8,03·10 <sup>-4</sup>	173,82			7,00·10 <sup>-1</sup>	327,62
1,51·10 <sup>-4</sup>	140,63	8,45·10 <sup>-4</sup>	174,67			6,02·10 <sup>-1</sup>	315,62
1,57·10 <sup>-4</sup>	141,54	8,88·10 <sup>-4</sup>	175,51			5,01·10 <sup>-1</sup>	304,76
1,63·10 <sup>-4</sup>	142,46	9,35·10 <sup>-4</sup>	176,36			4,01·10 <sup>-1</sup>	293,75
1,70·10 <sup>-4</sup>	143,37	9,83·10 <sup>-4</sup>	177,19			3,00·10 <sup>-1</sup>	283,00
1,77·10 <sup>-4</sup>	144,28	2,05·10 <sup>-3</sup>	188,81			2,00·10 <sup>-1</sup>	271,49
1,84·10 <sup>-4</sup>	145,21	2,97·10 <sup>-3</sup>	194,53			1,00·10 <sup>-1</sup>	257,02
1,92·10 <sup>-4</sup>	146,12	3,92·10 <sup>-3</sup>	198,81			7,01·10 <sup>-2</sup>	250,35
2,00·10 <sup>-4</sup>	147,04	5,23·10 <sup>-3</sup>	203,31			4,02·10 <sup>-2</sup>	239,92
2,08·10 <sup>-4</sup>	147,95	5,90·10 <sup>-3</sup>	205,20			1,04·10 <sup>-2</sup>	214,96
2,17·10 <sup>-4</sup>	148,87	6,96·10 <sup>-3</sup>	207,84				
2,27·10 <sup>-4</sup>	149,79	7,97·10 <sup>-3</sup>	210,03				
2,37·10 <sup>-4</sup>	150,70	8,96·10 <sup>-3</sup>	211,96				
2,47·10 <sup>-4</sup>	151,61	9,96·10 <sup>-3</sup>	213,72				
2,58·10 <sup>-4</sup>	152,53	1,98·10 <sup>-2</sup>	226,09				
2,70·10 <sup>-4</sup>	153,43	3,01·10 <sup>-2</sup>	233,81				
2,82·10 <sup>-4</sup>	154,34	3,88·10 <sup>-2</sup>	238,66				
2,95·10 <sup>-4</sup>	155,26	5,53·10 <sup>-2</sup>	245,33				
3,08·10 <sup>-4</sup>	156,16	5,98·10 <sup>-2</sup>	246,83				
3,22·10 <sup>-4</sup>	157,06	7,03·10 <sup>-2</sup>	249,85				
3,37·10 <sup>-4</sup>	157,97	8,01·10 <sup>-2</sup>	252,27				
3,53·10 <sup>-4</sup>	158,86	9,05·10 <sup>-2</sup>	254,53				
3,70·10 <sup>-4</sup>	159,77	1,00·10 <sup>-1</sup>	256,47				
3,87·10 <sup>-4</sup>	160,66	1,49·10 <sup>-1</sup>	264,28				
4,06·10 <sup>-4</sup>	161,56	2,01·10 <sup>-1</sup>	271,09				
4,25·10 <sup>-4</sup>	162,45	2,51·10 <sup>-1</sup>	277,03				
4,46·10 <sup>-4</sup>	163,33	3,01·10 <sup>-1</sup>	282,59				
4,67·10 <sup>-4</sup>	164,22	4,00·10 <sup>-1</sup>	293,08				
4,90·10 <sup>-4</sup>	165,10	5,00·10 <sup>-1</sup>	303,37				
5,15·10 <sup>-4</sup>	165,99	5,99·10 <sup>-1</sup>	313,88				
5,40·10 <sup>-4</sup>	166,87	7,00·10 <sup>-1</sup>	325,64				
5,67·10 <sup>-4</sup>	167,75	7,99·10 <sup>-1</sup>	341,02				

**Tab. A4:** Adsorbiertes Volumen  $V_{\text{ads}}$  von Stickstoff am KMS Carboxen 1034.

Adsorption 1034		Adsorption 1034		Adsorption 1034		Adsorption 1034	
$p/p^0$	$V_{\text{ads}}$ [cm <sup>3</sup> /g]						
4,28·10 <sup>-8</sup>	0,93	2,16·10 <sup>-6</sup>	34,44	1,22·10 <sup>-5</sup>	77,27	2,46·10 <sup>-5</sup>	101,43
6,95·10 <sup>-8</sup>	1,86	2,27·10 <sup>-6</sup>	35,37	1,25·10 <sup>-5</sup>	78,20	2,52·10 <sup>-5</sup>	102,35
9,81·10 <sup>-8</sup>	2,79	2,38·10 <sup>-6</sup>	36,31	1,29·10 <sup>-5</sup>	79,13	2,59·10 <sup>-5</sup>	103,28
1,30·10 <sup>-7</sup>	3,72	2,48·10 <sup>-6</sup>	37,24	1,33·10 <sup>-5</sup>	80,06	2,65·10 <sup>-5</sup>	104,20
1,66·10 <sup>-7</sup>	4,64	2,60·10 <sup>-6</sup>	38,17	1,37·10 <sup>-5</sup>	80,99	2,71·10 <sup>-5</sup>	105,13
2,01·10 <sup>-7</sup>	5,57	2,72·10 <sup>-6</sup>	39,11	1,41·10 <sup>-5</sup>	81,92	2,78·10 <sup>-5</sup>	106,06
2,38·10 <sup>-7</sup>	6,51	2,84·10 <sup>-6</sup>	40,04	1,45·10 <sup>-5</sup>	82,85	2,85·10 <sup>-5</sup>	106,99
2,79·10 <sup>-7</sup>	7,44	2,96·10 <sup>-6</sup>	40,97	1,49·10 <sup>-5</sup>	83,78	2,91·10 <sup>-5</sup>	107,91
3,19·10 <sup>-7</sup>	8,37	3,10·10 <sup>-6</sup>	41,89	1,53·10 <sup>-5</sup>	84,71	2,98·10 <sup>-5</sup>	108,84
3,61·10 <sup>-7</sup>	9,31	3,23·10 <sup>-6</sup>	42,82	1,58·10 <sup>-5</sup>	85,64	3,05·10 <sup>-5</sup>	109,77
4,04·10 <sup>-7</sup>	10,24	3,38·10 <sup>-6</sup>	43,76	1,62·10 <sup>-5</sup>	86,57	3,13·10 <sup>-5</sup>	110,70
4,46·10 <sup>-7</sup>	11,17	3,52·10 <sup>-6</sup>	44,69	1,66·10 <sup>-5</sup>	87,50	3,20·10 <sup>-5</sup>	111,63
4,92·10 <sup>-7</sup>	12,11	3,66·10 <sup>-6</sup>	45,62	1,71·10 <sup>-5</sup>	88,43	3,27·10 <sup>-5</sup>	112,56
5,40·10 <sup>-7</sup>	13,04	3,83·10 <sup>-6</sup>	46,55	1,76·10 <sup>-5</sup>	89,36	3,35·10 <sup>-5</sup>	113,49
5,86·10 <sup>-7</sup>	13,97	3,98·10 <sup>-6</sup>	47,48	1,81·10 <sup>-5</sup>	90,28	3,43·10 <sup>-5</sup>	114,41
6,40·10 <sup>-7</sup>	14,91	4,15·10 <sup>-6</sup>	48,42	1,86·10 <sup>-5</sup>	91,20	3,51·10 <sup>-5</sup>	115,34
6,90·10 <sup>-7</sup>	15,84	4,31·10 <sup>-6</sup>	49,35	1,90·10 <sup>-5</sup>	92,13	3,59·10 <sup>-5</sup>	116,27
7,45·10 <sup>-7</sup>	16,76	4,49·10 <sup>-6</sup>	50,28	1,96·10 <sup>-5</sup>	93,05	3,67·10 <sup>-5</sup>	117,19
8,04·10 <sup>-7</sup>	17,69	4,67·10 <sup>-6</sup>	51,21	2,01·10 <sup>-5</sup>	93,98	3,75·10 <sup>-5</sup>	118,12
8,59·10 <sup>-7</sup>	18,62	4,85·10 <sup>-6</sup>	52,15	2,06·10 <sup>-5</sup>	94,92	3,84·10 <sup>-5</sup>	119,05
9,15·10 <sup>-7</sup>	19,55	5,05·10 <sup>-6</sup>	53,08	2,11·10 <sup>-5</sup>	95,85	3,92·10 <sup>-5</sup>	119,98
9,77·10 <sup>-7</sup>	20,48	5,24·10 <sup>-6</sup>	54,01	2,17·10 <sup>-5</sup>	96,78	4,01·10 <sup>-5</sup>	120,91
1,04·10 <sup>-6</sup>	21,41	5,42·10 <sup>-6</sup>	54,94	2,22·10 <sup>-5</sup>	97,70	4,10·10 <sup>-5</sup>	121,84
1,10·10 <sup>-6</sup>	22,34	5,64·10 <sup>-6</sup>	55,87	2,28·10 <sup>-5</sup>	98,64	4,20·10 <sup>-5</sup>	122,77
1,17·10 <sup>-6</sup>	23,27	5,85·10 <sup>-6</sup>	56,79	2,34·10 <sup>-5</sup>	99,56	4,29·10 <sup>-5</sup>	123,70
1,24·10 <sup>-6</sup>	24,21	6,07·10 <sup>-6</sup>	57,72	2,40·10 <sup>-5</sup>	100,49	4,38·10 <sup>-5</sup>	124,63
1,31·10 <sup>-6</sup>	25,13	6,30·10 <sup>-6</sup>	58,65	1,22·10 <sup>-5</sup>	77,27	4,48·10 <sup>-5</sup>	125,55
1,38·10 <sup>-6</sup>	26,06	6,53·10 <sup>-6</sup>	59,58	1,25·10 <sup>-5</sup>	78,20	4,58·10 <sup>-5</sup>	126,48
1,45·10 <sup>-6</sup>	26,99	6,77·10 <sup>-6</sup>	60,51	1,29·10 <sup>-5</sup>	79,13	4,67·10 <sup>-5</sup>	127,42
1,53·10 <sup>-6</sup>	27,92	7,00·10 <sup>-6</sup>	61,44	1,33·10 <sup>-5</sup>	80,06	4,78·10 <sup>-5</sup>	128,34
1,62·10 <sup>-6</sup>	28,85	7,25·10 <sup>-6</sup>	62,37	1,37·10 <sup>-5</sup>	80,99	4,88·10 <sup>-5</sup>	129,27
1,70·10 <sup>-6</sup>	29,78	7,51·10 <sup>-6</sup>	63,30	1,41·10 <sup>-5</sup>	81,92	4,99·10 <sup>-5</sup>	130,20
1,78·10 <sup>-6</sup>	30,72	7,76·10 <sup>-6</sup>	64,24	1,45·10 <sup>-5</sup>	82,85	5,09·10 <sup>-5</sup>	131,13
1,88·10 <sup>-6</sup>	31,65	8,05·10 <sup>-6</sup>	65,17	1,49·10 <sup>-5</sup>	83,78	5,20·10 <sup>-5</sup>	132,06
1,98·10 <sup>-6</sup>	32,57	8,31·10 <sup>-6</sup>	66,10	1,53·10 <sup>-5</sup>	84,71	5,31·10 <sup>-5</sup>	132,99
2,06·10 <sup>-6</sup>	33,50	8,59·10 <sup>-6</sup>	67,03	1,58·10 <sup>-5</sup>	85,64	5,42·10 <sup>-5</sup>	133,91

Adsorption 1034		Adsorption 1034		Adsorption 1034		Adsorption 1034	
$p/p^0$	$V_{\text{ads}}$ [cm <sup>3</sup> /g]						
5,54·10 <sup>-5</sup>	134,84	1,17·10 <sup>-4</sup>	170,06	2,43·10 <sup>-4</sup>	205,16	5,28·10 <sup>-4</sup>	239,77
5,65·10 <sup>-5</sup>	135,77	1,20·10 <sup>-4</sup>	170,99	2,48·10 <sup>-4</sup>	206,09	5,39·10 <sup>-4</sup>	240,67
5,77·10 <sup>-5</sup>	136,70	1,22·10 <sup>-4</sup>	171,91	2,53·10 <sup>-4</sup>	207,01	5,51·10 <sup>-4</sup>	241,57
5,89·10 <sup>-5</sup>	137,63	1,24·10 <sup>-4</sup>	172,83	2,58·10 <sup>-4</sup>	207,93	5,63·10 <sup>-4</sup>	242,46
6,01·10 <sup>-5</sup>	138,55	1,27·10 <sup>-4</sup>	173,76	2,63·10 <sup>-4</sup>	208,85	5,75·10 <sup>-4</sup>	243,34
6,14·10 <sup>-5</sup>	139,48	1,29·10 <sup>-4</sup>	174,68	2,68·10 <sup>-4</sup>	209,77	5,88·10 <sup>-4</sup>	244,24
6,27·10 <sup>-5</sup>	140,41	1,32·10 <sup>-4</sup>	175,61	2,74·10 <sup>-4</sup>	210,69	6,01·10 <sup>-4</sup>	245,13
6,39·10 <sup>-5</sup>	141,34	1,34·10 <sup>-4</sup>	176,53	2,79·10 <sup>-4</sup>	211,61	6,14·10 <sup>-4</sup>	246,02
6,52·10 <sup>-5</sup>	142,27	1,37·10 <sup>-4</sup>	177,46	2,85·10 <sup>-4</sup>	212,53	6,27·10 <sup>-4</sup>	246,92
6,66·10 <sup>-5</sup>	143,19	1,39·10 <sup>-4</sup>	178,38	2,91·10 <sup>-4</sup>	213,45	6,41·10 <sup>-4</sup>	247,81
6,80·10 <sup>-5</sup>	144,12	1,42·10 <sup>-4</sup>	179,31	2,97·10 <sup>-4</sup>	214,37	6,56·10 <sup>-4</sup>	248,68
6,93·10 <sup>-5</sup>	145,05	1,45·10 <sup>-4</sup>	180,23	3,03·10 <sup>-4</sup>	215,29	6,70·10 <sup>-4</sup>	249,56
7,07·10 <sup>-5</sup>	145,98	1,48·10 <sup>-4</sup>	181,15	3,09·10 <sup>-4</sup>	216,20	6,84·10 <sup>-4</sup>	250,44
7,22·10 <sup>-5</sup>	146,91	1,50·10 <sup>-4</sup>	182,08	3,15·10 <sup>-4</sup>	217,11	7,00·10 <sup>-4</sup>	251,31
7,36·10 <sup>-5</sup>	147,84	1,53·10 <sup>-4</sup>	183,00	3,21·10 <sup>-4</sup>	218,03	7,15·10 <sup>-4</sup>	252,19
7,51·10 <sup>-5</sup>	148,76	1,56·10 <sup>-4</sup>	183,93	3,28·10 <sup>-4</sup>	218,94	7,31·10 <sup>-4</sup>	253,08
7,66·10 <sup>-5</sup>	149,69	1,59·10 <sup>-4</sup>	184,85	3,34·10 <sup>-4</sup>	219,85	7,48·10 <sup>-4</sup>	253,96
7,81·10 <sup>-5</sup>	150,61	1,62·10 <sup>-4</sup>	185,78	3,41·10 <sup>-4</sup>	220,77	7,65·10 <sup>-4</sup>	254,83
7,97·10 <sup>-5</sup>	151,55	1,66·10 <sup>-4</sup>	186,70	3,48·10 <sup>-4</sup>	221,68	7,82·10 <sup>-4</sup>	255,70
8,13·10 <sup>-5</sup>	152,48	1,69·10 <sup>-4</sup>	187,63	3,55·10 <sup>-4</sup>	222,59	7,99·10 <sup>-4</sup>	256,57
8,29·10 <sup>-5</sup>	153,40	1,72·10 <sup>-4</sup>	188,55	3,63·10 <sup>-4</sup>	223,50	8,17·10 <sup>-4</sup>	257,43
8,45·10 <sup>-5</sup>	154,33	1,75·10 <sup>-4</sup>	189,48	3,70·10 <sup>-4</sup>	224,40	8,35·10 <sup>-4</sup>	258,30
8,62·10 <sup>-5</sup>	155,26	1,79·10 <sup>-4</sup>	190,40	3,78·10 <sup>-4</sup>	225,32	8,54·10 <sup>-4</sup>	259,16
8,79·10 <sup>-5</sup>	156,18	1,82·10 <sup>-4</sup>	191,33	3,86·10 <sup>-4</sup>	226,23	8,73·10 <sup>-4</sup>	260,02
8,96·10 <sup>-5</sup>	157,11	1,86·10 <sup>-4</sup>	192,25	3,94·10 <sup>-4</sup>	227,14	8,93·10 <sup>-4</sup>	260,88
9,14·10 <sup>-5</sup>	158,04	1,89·10 <sup>-4</sup>	193,17	4,02·10 <sup>-4</sup>	228,05	9,14·10 <sup>-4</sup>	261,75
9,32·10 <sup>-5</sup>	158,97	1,93·10 <sup>-4</sup>	194,09	4,10·10 <sup>-4</sup>	228,95	9,34·10 <sup>-4</sup>	262,62
9,50·10 <sup>-5</sup>	159,89	1,97·10 <sup>-4</sup>	195,02	4,19·10 <sup>-4</sup>	229,86	9,56·10 <sup>-4</sup>	263,48
9,68·10 <sup>-5</sup>	160,82	2,00·10 <sup>-4</sup>	195,94	4,28·10 <sup>-4</sup>	230,77	2,09·10 <sup>-3</sup>	291,48
9,87·10 <sup>-5</sup>	161,74	2,04·10 <sup>-4</sup>	196,87	4,36·10 <sup>-4</sup>	231,67	3,03·10 <sup>-3</sup>	304,06
1,01·10 <sup>-4</sup>	162,66	2,08·10 <sup>-4</sup>	197,79	4,46·10 <sup>-4</sup>	232,57	4,13·10 <sup>-3</sup>	314,54
1,03·10 <sup>-4</sup>	163,59	2,12·10 <sup>-4</sup>	198,71	4,55·10 <sup>-4</sup>	233,47	5,11·10 <sup>-3</sup>	321,84
1,05·10 <sup>-4</sup>	164,51	2,17·10 <sup>-4</sup>	199,63	4,65·10 <sup>-4</sup>	234,37	5,89·10 <sup>-3</sup>	326,78
1,07·10 <sup>-4</sup>	165,43	2,21·10 <sup>-4</sup>	200,56	4,75·10 <sup>-4</sup>	235,28	6,98·10 <sup>-3</sup>	332,81
1,09·10 <sup>-4</sup>	166,36	2,25·10 <sup>-4</sup>	201,48	4,85·10 <sup>-4</sup>	236,18	7,95·10 <sup>-3</sup>	337,56
1,11·10 <sup>-4</sup>	167,28	2,30·10 <sup>-4</sup>	202,40	4,95·10 <sup>-4</sup>	237,08	8,95·10 <sup>-3</sup>	341,98
1,13·10 <sup>-4</sup>	168,21	2,34·10 <sup>-4</sup>	203,32	5,06·10 <sup>-4</sup>	237,98	9,97·10 <sup>-3</sup>	346,07
1,15·10 <sup>-4</sup>	169,13	2,39·10 <sup>-4</sup>	204,24	5,17·10 <sup>-4</sup>	238,87	2,05·10 <sup>-2</sup>	378,00

Adsorption 1034		Desorption 1034	
$p/p^0$	$V_{\text{ads}}$ [cm <sup>3</sup> /g]	$p/p^0$	$V_{\text{ads}}$ [cm <sup>3</sup> /g]
$2,97 \cdot 10^{-2}$	397,23	$9,98 \cdot 10^{-1}$	955,674
$3,89 \cdot 10^{-2}$	413,40	$9,75 \cdot 10^{-1}$	953,878
$4,97 \cdot 10^{-2}$	429,52	$9,46 \cdot 10^{-1}$	951,874
$6,23 \cdot 10^{-2}$	445,98	$9,24 \cdot 10^{-1}$	832,193
$6,81 \cdot 10^{-2}$	452,87	$8,83 \cdot 10^{-1}$	675,247
$7,96 \cdot 10^{-2}$	465,13	$8,39 \cdot 10^{-1}$	637,307
$8,96 \cdot 10^{-2}$	474,68	$7,93 \cdot 10^{-1}$	618,516
$9,96 \cdot 10^{-2}$	483,18	$7,01 \cdot 10^{-1}$	598,376
$1,50 \cdot 10^{-1}$	514,63	$6,02 \cdot 10^{-1}$	585,013
$2,02 \cdot 10^{-1}$	532,45	$5,01 \cdot 10^{-1}$	573,698
$2,55 \cdot 10^{-1}$	543,11	$4,01 \cdot 10^{-1}$	561,794
$3,06 \cdot 10^{-1}$	550,45	$3,00 \cdot 10^{-1}$	549,836
$3,99 \cdot 10^{-1}$	561,31	$2,01 \cdot 10^{-1}$	532,343
$4,99 \cdot 10^{-1}$	571,93	$1,05 \cdot 10^{-1}$	487,353
$5,99 \cdot 10^{-1}$	582,67	$7,08 \cdot 10^{-2}$	456,094
$6,99 \cdot 10^{-1}$	595,23	$4,14 \cdot 10^{-2}$	417,623
$7,99 \cdot 10^{-1}$	614,22	$1,03 \cdot 10^{-2}$	347,485
$8,39 \cdot 10^{-1}$	626,98		
$8,78 \cdot 10^{-1}$	647,97		
$9,16 \cdot 10^{-1}$	687,58		
$9,55 \cdot 10^{-1}$	801,55		
$9,70 \cdot 10^{-1}$	897,35		
$9,98 \cdot 10^{-1}$	955,67		

**Tab. A5:**  $V_{\text{ads}}$  (STP) von Argon an Carboxen 563.

Adsorption 563		Adsorption 563		Adsorption 563		Desorption 563	
$p/p^0$	$V_{\text{ads}}$ [cm <sup>3</sup> /g]						
9,99·10 <sup>-7</sup>	1,72	8,15·10 <sup>-5</sup>	64,77	9,99·10 <sup>-2</sup>	145,79	1,00·10 <sup>0</sup>	489,476
2,22·10 <sup>-6</sup>	3,43	8,87·10 <sup>-5</sup>	66,46	1,49·10 <sup>-1</sup>	151,69	9,79·10 <sup>-1</sup>	488,169
2,92·10 <sup>-6</sup>	5,15	9,72·10 <sup>-5</sup>	68,15	2,01·10 <sup>-1</sup>	156,73	9,53·10 <sup>-1</sup>	486,893
3,96·10 <sup>-6</sup>	6,87	1,08·10 <sup>-4</sup>	69,82	2,51·10 <sup>-1</sup>	160,86	9,43·10 <sup>-1</sup>	455,779
4,95·10 <sup>-6</sup>	8,58	1,22·10 <sup>-4</sup>	71,48	3,00·10 <sup>-1</sup>	164,56	9,40·10 <sup>-1</sup>	409,999
5,71·10 <sup>-6</sup>	10,30	1,36·10 <sup>-4</sup>	73,15	3,50·10 <sup>-1</sup>	167,97	9,36·10 <sup>-1</sup>	347,429
6,47·10 <sup>-6</sup>	12,00	1,56·10 <sup>-4</sup>	74,80	3,99·10 <sup>-1</sup>	171,22	9,23·10 <sup>-1</sup>	290,431
7,59·10 <sup>-6</sup>	13,71	1,76·10 <sup>-4</sup>	76,45	4,50·10 <sup>-1</sup>	174,33	9,15·10 <sup>-1</sup>	270,567
8,80·10 <sup>-6</sup>	15,42	2,03·10 <sup>-4</sup>	78,08	4,99·10 <sup>-1</sup>	177,28	9,08·10 <sup>-1</sup>	260,024
9,78·10 <sup>-6</sup>	17,12	2,34·10 <sup>-4</sup>	79,70	5,49·10 <sup>-1</sup>	180,43	9,02·10 <sup>-1</sup>	251,276
1,10·10 <sup>-5</sup>	18,84	2,71·10 <sup>-4</sup>	81,31	5,99·10 <sup>-1</sup>	183,64	8,79·10 <sup>-1</sup>	231,288
1,23·10 <sup>-5</sup>	20,55	3,14·10 <sup>-4</sup>	82,90	6,50·10 <sup>-1</sup>	186,87	8,51·10 <sup>-1</sup>	218,195
1,31·10 <sup>-5</sup>	22,27	3,64·10 <sup>-4</sup>	84,48	7,00·10 <sup>-1</sup>	190,64	8,28·10 <sup>-1</sup>	211,485
1,41·10 <sup>-5</sup>	23,98	4,24·10 <sup>-4</sup>	86,04	7,49·10 <sup>-1</sup>	194,81	8,01·10 <sup>-1</sup>	206,018
1,54·10 <sup>-5</sup>	25,68	4,91·10 <sup>-4</sup>	87,58	7,99·10 <sup>-1</sup>	200,41	7,01·10 <sup>-1</sup>	194,593
1,73·10 <sup>-5</sup>	27,37	5,70·10 <sup>-4</sup>	89,10	8,09·10 <sup>-1</sup>	202,19	6,02·10 <sup>-1</sup>	187,679
1,84·10 <sup>-5</sup>	29,08	6,61·10 <sup>-4</sup>	90,59	8,20·10 <sup>-1</sup>	203,88	5,01·10 <sup>-1</sup>	181,753
1,88·10 <sup>-5</sup>	30,79	7,65·10 <sup>-4</sup>	92,03	8,30·10 <sup>-1</sup>	205,86	4,00·10 <sup>-1</sup>	175,648
2,05·10 <sup>-5</sup>	32,51	8,83·10 <sup>-4</sup>	93,46	8,40·10 <sup>-1</sup>	207,91		
2,20·10 <sup>-5</sup>	34,21	1,02·10 <sup>-3</sup>	94,84	8,50·10 <sup>-1</sup>	210,16		
2,30·10 <sup>-5</sup>	35,91	2,02·10 <sup>-3</sup>	101,30	8,59·10 <sup>-1</sup>	212,71		
2,56·10 <sup>-5</sup>	37,62	2,94·10 <sup>-3</sup>	105,02	8,69·10 <sup>-1</sup>	215,71		
2,75·10 <sup>-5</sup>	39,32	4,10·10 <sup>-3</sup>	108,39	8,79·10 <sup>-1</sup>	219,22		
2,86·10 <sup>-5</sup>	41,02	4,84·10 <sup>-3</sup>	110,06	8,89·10 <sup>-1</sup>	223,60		
3,11·10 <sup>-5</sup>	42,72	5,90·10 <sup>-3</sup>	112,15	8,99·10 <sup>-1</sup>	228,71		
3,22·10 <sup>-5</sup>	44,41	6,95·10 <sup>-3</sup>	113,86	9,09·10 <sup>-1</sup>	235,68		
3,50·10 <sup>-5</sup>	46,13	7,92·10 <sup>-3</sup>	115,22	9,19·10 <sup>-1</sup>	244,11		
3,69·10 <sup>-5</sup>	47,83	8,92·10 <sup>-3</sup>	116,48	9,28·10 <sup>-1</sup>	255,34		
3,97·10 <sup>-5</sup>	49,53	9,97·10 <sup>-3</sup>	117,71	9,38·10 <sup>-1</sup>	269,87		
4,33·10 <sup>-5</sup>	51,23	1,98·10 <sup>-2</sup>	125,16	9,44·10 <sup>-1</sup>	281,54		
4,50·10 <sup>-5</sup>	52,93	2,97·10 <sup>-2</sup>	129,89	9,52·10 <sup>-1</sup>	303,09		
4,84·10 <sup>-5</sup>	54,63	3,93·10 <sup>-2</sup>	133,34	9,58·10 <sup>-1</sup>	325,00		
5,33·10 <sup>-5</sup>	56,31	5,36·10 <sup>-2</sup>	137,22	9,63·10 <sup>-1</sup>	349,69		
5,72·10 <sup>-5</sup>	58,02	5,97·10 <sup>-2</sup>	138,67	9,68·10 <sup>-1</sup>	379,98		
6,04·10 <sup>-5</sup>	59,71	7,02·10 <sup>-2</sup>	140,82	9,74·10 <sup>-1</sup>	415,88		
6,61·10 <sup>-5</sup>	61,41	7,98·10 <sup>-2</sup>	142,61	9,80·10 <sup>-1</sup>	464,25		
7,41·10 <sup>-5</sup>	63,09	9,02·10 <sup>-2</sup>	144,29	1,00·10 <sup>0</sup>	489,48		

**Tab. A6:**  $V_{\text{ads}}$  von Argon an Carboxen 572

Adsorption 572		Adsorption 572		Adsorption 572		Adsorption 572	
$p/p^0$	$V_{\text{ads}}$ [cm <sup>3</sup> /g]						
1,49·10 <sup>-7</sup>	1,73	2,11·10 <sup>-5</sup>	64,18	1,98·10 <sup>-4</sup>	126,29	9,92·10 <sup>-3</sup>	220,62
2,83·10 <sup>-7</sup>	3,47	2,27·10 <sup>-5</sup>	65,91	2,09·10 <sup>-4</sup>	128,02	1,97·10 <sup>-2</sup>	234,30
4,22·10 <sup>-7</sup>	5,21	2,44·10 <sup>-5</sup>	67,63	2,21·10 <sup>-4</sup>	129,73	2,96·10 <sup>-2</sup>	242,15
5,65·10 <sup>-7</sup>	6,95	2,63·10 <sup>-5</sup>	69,36	2,33·10 <sup>-4</sup>	131,45	3,88·10 <sup>-2</sup>	247,21
7,15·10 <sup>-7</sup>	8,69	2,82·10 <sup>-5</sup>	71,08	2,47·10 <sup>-4</sup>	133,17	5,50·10 <sup>-2</sup>	253,32
8,82·10 <sup>-7</sup>	10,42	3,03·10 <sup>-5</sup>	72,82	2,61·10 <sup>-4</sup>	134,89	5,98·10 <sup>-2</sup>	254,75
1,06·10 <sup>-6</sup>	12,16	3,26·10 <sup>-5</sup>	74,54	2,76·10 <sup>-4</sup>	136,60	7,03·10 <sup>-2</sup>	257,31
1,25·10 <sup>-6</sup>	13,90	3,49·10 <sup>-5</sup>	76,28	2,92·10 <sup>-4</sup>	138,31	8,01·10 <sup>-2</sup>	259,33
1,48·10 <sup>-6</sup>	15,63	3,74·10 <sup>-5</sup>	78,01	3,08·10 <sup>-4</sup>	140,02	9,06·10 <sup>-2</sup>	261,13
1,72·10 <sup>-6</sup>	17,36	4,01·10 <sup>-5</sup>	79,74	3,26·10 <sup>-4</sup>	141,72	1,00·10 <sup>-1</sup>	262,61
1,99·10 <sup>-6</sup>	19,11	4,29·10 <sup>-5</sup>	81,47	3,46·10 <sup>-4</sup>	143,42	1,49·10 <sup>-1</sup>	268,23
2,25·10 <sup>-6</sup>	20,84	4,58·10 <sup>-5</sup>	83,19	3,66·10 <sup>-4</sup>	145,12	2,01·10 <sup>-1</sup>	272,76
2,54·10 <sup>-6</sup>	22,58	4,89·10 <sup>-5</sup>	84,92	3,88·10 <sup>-4</sup>	146,82	2,51·10 <sup>-1</sup>	276,52
2,85·10 <sup>-6</sup>	24,33	5,23·10 <sup>-5</sup>	86,66	4,12·10 <sup>-4</sup>	148,53	3,00·10 <sup>-1</sup>	279,87
3,19·10 <sup>-6</sup>	26,05	5,58·10 <sup>-5</sup>	88,38	4,37·10 <sup>-4</sup>	150,24	3,50·10 <sup>-1</sup>	283,02
3,56·10 <sup>-6</sup>	27,78	5,94·10 <sup>-5</sup>	90,11	4,64·10 <sup>-4</sup>	151,94	3,99·10 <sup>-1</sup>	286,14
3,94·10 <sup>-6</sup>	29,51	6,32·10 <sup>-5</sup>	91,84	4,93·10 <sup>-4</sup>	153,63	4,50·10 <sup>-1</sup>	289,28
4,35·10 <sup>-6</sup>	31,24	6,72·10 <sup>-5</sup>	93,57	5,24·10 <sup>-4</sup>	155,32	4,99·10 <sup>-1</sup>	292,36
4,78·10 <sup>-6</sup>	32,97	7,15·10 <sup>-5</sup>	95,29	5,58·10 <sup>-4</sup>	157,02	5,49·10 <sup>-1</sup>	295,57
5,26·10 <sup>-6</sup>	34,71	7,59·10 <sup>-5</sup>	97,02	5,94·10 <sup>-4</sup>	158,71	6,00·10 <sup>-1</sup>	298,88
5,76·10 <sup>-6</sup>	36,44	8,05·10 <sup>-5</sup>	98,74	6,33·10 <sup>-4</sup>	160,40	6,50·10 <sup>-1</sup>	302,48
6,28·10 <sup>-6</sup>	38,17	8,54·10 <sup>-5</sup>	100,46	6,74·10 <sup>-4</sup>	162,08	6,99·10 <sup>-1</sup>	306,54
6,86·10 <sup>-6</sup>	39,91	9,05·10 <sup>-5</sup>	102,18	7,19·10 <sup>-4</sup>	163,75	7,49·10 <sup>-1</sup>	311,63
7,48·10 <sup>-6</sup>	41,65	9,58·10 <sup>-5</sup>	103,89	7,67·10 <sup>-4</sup>	165,41	7,99·10 <sup>-1</sup>	318,74
8,15·10 <sup>-6</sup>	43,38	1,02·10 <sup>-4</sup>	105,62	8,20·10 <sup>-4</sup>	167,08	8,25·10 <sup>-1</sup>	323,73
8,85·10 <sup>-6</sup>	45,11	1,08·10 <sup>-4</sup>	107,33	8,76·10 <sup>-4</sup>	168,73	8,49·10 <sup>-1</sup>	329,84
9,62·10 <sup>-6</sup>	46,85	1,14·10 <sup>-4</sup>	109,06	9,36·10 <sup>-4</sup>	170,38	8,73·10 <sup>-1</sup>	338,91
1,04·10 <sup>-5</sup>	48,59	1,20·10 <sup>-4</sup>	110,78	1,00·10 <sup>-3</sup>	172,02	8,97·10 <sup>-1</sup>	352,53
1,13·10 <sup>-5</sup>	50,33	1,27·10 <sup>-4</sup>	112,51	1,94·10 <sup>-3</sup>	187,07	9,04·10 <sup>-1</sup>	357,76
1,23·10 <sup>-5</sup>	52,07	1,35·10 <sup>-4</sup>	114,22	2,91·10 <sup>-3</sup>	195,67	9,14·10 <sup>-1</sup>	366,99
1,33·10 <sup>-5</sup>	53,80	1,42·10 <sup>-4</sup>	115,94	4,01·10 <sup>-3</sup>	202,32	9,23·10 <sup>-1</sup>	377,85
1,44·10 <sup>-5</sup>	55,53	1,50·10 <sup>-4</sup>	117,66	5,09·10 <sup>-3</sup>	207,17	9,29·10 <sup>-1</sup>	385,92
1,55·10 <sup>-5</sup>	57,27	1,59·10 <sup>-4</sup>	119,37	5,85·10 <sup>-3</sup>	210,00	9,38·10 <sup>-1</sup>	402,86
1,68·10 <sup>-5</sup>	58,98	1,68·10 <sup>-4</sup>	121,11	6,95·10 <sup>-3</sup>	213,47	9,44·10 <sup>-1</sup>	417,16
1,81·10 <sup>-5</sup>	60,71	1,77·10 <sup>-4</sup>	122,85	7,92·10 <sup>-3</sup>	216,10	9,52·10 <sup>-1</sup>	441,87
1,95·10 <sup>-5</sup>	62,44	1,87·10 <sup>-4</sup>	124,57	8,93·10 <sup>-3</sup>	218,50	9,58·10 <sup>-1</sup>	466,79

---

Adsorption 572		Desorption 572	
$p/p^0$	$V_{\text{ads}}$ [cm <sup>3</sup> /g]	$p/p^0$	$V_{\text{ads}}$ [cm <sup>3</sup> /g]
$9,64 \cdot 10^{-1}$	493,94	$1,01 \cdot 10^0$	598,34
$9,70 \cdot 10^{-1}$	534,19	$9,75 \cdot 10^{-1}$	596,99
$9,79 \cdot 10^{-1}$	582,56	$9,46 \cdot 10^{-1}$	595,40
$1,01 \cdot 10^0$	598,34	$9,35 \cdot 10^{-1}$	559,04
		$9,31 \cdot 10^{-1}$	507,94
		$9,24 \cdot 10^{-1}$	443,75
		$9,14 \cdot 10^{-1}$	408,23
		$9,02 \cdot 10^{-1}$	382,93
		$8,75 \cdot 10^{-1}$	353,14
		$8,55 \cdot 10^{-1}$	341,19
		$8,27 \cdot 10^{-1}$	330,17
		$8,02 \cdot 10^{-1}$	323,81
		$7,00 \cdot 10^{-1}$	308,69
		$6,02 \cdot 10^{-1}$	300,45
		$5,02 \cdot 10^{-1}$	293,60
		$4,01 \cdot 10^{-1}$	286,65

---

**Tab. A7:**  $V_{\text{ads}}$  (STP) von Argon an Carboxen 1032.

Adsorption 1032		Adsorption 1032		Adsorption 1032		Adsorption 1032	
$p/p^0$	$V_{\text{ads}}$ [cm <sup>3</sup> /g]						
2,05·10 <sup>-7</sup>	1,72	4,75·10 <sup>-5</sup>	63,53	3,70·10 <sup>-4</sup>	124,90	9,01·10 <sup>-2</sup>	271,65
4,03·10 <sup>-7</sup>	3,44	5,13·10 <sup>-5</sup>	65,24	3,89·10 <sup>-4</sup>	126,59	1,00·10 <sup>-1</sup>	273,81
6,10·10 <sup>-7</sup>	5,18	5,52·10 <sup>-5</sup>	66,95	4,09·10 <sup>-4</sup>	128,28	1,48·10 <sup>-1</sup>	281,16
8,35·10 <sup>-7</sup>	6,89	5,93·10 <sup>-5</sup>	68,65	4,31·10 <sup>-4</sup>	129,98	2,02·10 <sup>-1</sup>	286,90
1,08·10 <sup>-6</sup>	8,61	6,36·10 <sup>-5</sup>	70,36	4,53·10 <sup>-4</sup>	131,68	2,53·10 <sup>-1</sup>	291,49
1,35·10 <sup>-6</sup>	10,33	6,81·10 <sup>-5</sup>	72,06	4,77·10 <sup>-4</sup>	133,37	3,02·10 <sup>-1</sup>	295,51
1,66·10 <sup>-6</sup>	12,06	7,28·10 <sup>-5</sup>	73,76	5,01·10 <sup>-4</sup>	135,06	3,51·10 <sup>-1</sup>	299,22
2,00·10 <sup>-6</sup>	13,79	7,77·10 <sup>-5</sup>	75,47	5,28·10 <sup>-4</sup>	136,75	3,99·10 <sup>-1</sup>	302,83
2,38·10 <sup>-6</sup>	15,51	8,29·10 <sup>-5</sup>	77,18	5,56·10 <sup>-4</sup>	138,45	4,49·10 <sup>-1</sup>	306,48
2,79·10 <sup>-6</sup>	17,21	8,82·10 <sup>-5</sup>	78,88	5,85·10 <sup>-4</sup>	140,14	4,99·10 <sup>-1</sup>	310,02
3,24·10 <sup>-6</sup>	18,95	9,38·10 <sup>-5</sup>	80,60	6,17·10 <sup>-4</sup>	141,82	5,49·10 <sup>-1</sup>	313,53
3,73·10 <sup>-6</sup>	20,66	9,97·10 <sup>-5</sup>	82,31	6,50·10 <sup>-4</sup>	143,49	5,99·10 <sup>-1</sup>	317,32
4,28·10 <sup>-6</sup>	22,38	1,06·10 <sup>-4</sup>	84,01	6,85·10 <sup>-4</sup>	145,17	6,49·10 <sup>-1</sup>	321,41
4,88·10 <sup>-6</sup>	24,11	1,12·10 <sup>-4</sup>	85,73	7,23·10 <sup>-4</sup>	146,85	6,99·10 <sup>-1</sup>	325,90
5,53·10 <sup>-6</sup>	25,82	1,19·10 <sup>-4</sup>	87,43	7,63·10 <sup>-4</sup>	148,51	7,49·10 <sup>-1</sup>	331,32
6,25·10 <sup>-6</sup>	27,55	1,26·10 <sup>-4</sup>	89,13	8,04·10 <sup>-4</sup>	150,17	7,99·10 <sup>-1</sup>	338,50
7,04·10 <sup>-6</sup>	29,28	1,33·10 <sup>-4</sup>	90,83	8,49·10 <sup>-4</sup>	151,83	8,24·10 <sup>-1</sup>	343,48
7,89·10 <sup>-6</sup>	31,00	1,40·10 <sup>-4</sup>	92,54	8,96·10 <sup>-4</sup>	153,48	8,49·10 <sup>-1</sup>	350,05
8,83·10 <sup>-6</sup>	32,72	1,48·10 <sup>-4</sup>	94,26	9,47·10 <sup>-4</sup>	155,13	8,73·10 <sup>-1</sup>	358,73
9,87·10 <sup>-6</sup>	34,44	1,57·10 <sup>-4</sup>	95,96	1,00·10 <sup>-3</sup>	156,78	8,97·10 <sup>-1</sup>	372,03
1,10·10 <sup>-5</sup>	36,17	1,65·10 <sup>-4</sup>	97,68	2,05·10 <sup>-3</sup>	176,91	9,04·10 <sup>-1</sup>	377,10
1,22·10 <sup>-5</sup>	37,88	1,74·10 <sup>-4</sup>	99,38	2,97·10 <sup>-3</sup>	186,69	9,14·10 <sup>-1</sup>	386,27
1,36·10 <sup>-5</sup>	39,61	1,83·10 <sup>-4</sup>	101,09	3,89·10 <sup>-3</sup>	193,57	9,23·10 <sup>-1</sup>	397,11
1,50·10 <sup>-5</sup>	41,32	1,93·10 <sup>-4</sup>	102,79	4,88·10 <sup>-3</sup>	199,20	9,33·10 <sup>-1</sup>	411,56
1,66·10 <sup>-5</sup>	43,04	2,03·10 <sup>-4</sup>	104,49	5,89·10 <sup>-3</sup>	203,93	9,43·10 <sup>-1</sup>	431,09
1,83·10 <sup>-5</sup>	44,74	2,14·10 <sup>-4</sup>	106,19	6,90·10 <sup>-3</sup>	207,86	9,48·10 <sup>-1</sup>	447,19
2,01·10 <sup>-5</sup>	46,44	2,25·10 <sup>-4</sup>	107,90	7,88·10 <sup>-3</sup>	211,14	9,56·10 <sup>-1</sup>	475,38
2,21·10 <sup>-5</sup>	48,14	2,37·10 <sup>-4</sup>	109,60	8,93·10 <sup>-3</sup>	214,23	9,63·10 <sup>-1</sup>	505,87
2,43·10 <sup>-5</sup>	49,85	2,49·10 <sup>-4</sup>	111,31	9,91·10 <sup>-3</sup>	216,81	9,69·10 <sup>-1</sup>	536,47
2,65·10 <sup>-5</sup>	51,55	2,61·10 <sup>-4</sup>	113,00	1,91·10 <sup>-2</sup>	233,31	9,76·10 <sup>-1</sup>	578,59
2,90·10 <sup>-5</sup>	53,27	2,75·10 <sup>-4</sup>	114,69	2,97·10 <sup>-2</sup>	244,69	9,91·10 <sup>-1</sup>	607,01
3,17·10 <sup>-5</sup>	54,98	2,88·10 <sup>-4</sup>	116,39	3,84·10 <sup>-2</sup>	251,30	1,01·10 <sup>0</sup>	629,14
3,45·10 <sup>-5</sup>	56,69	3,04·10 <sup>-4</sup>	118,10	5,36·10 <sup>-2</sup>	259,71		
3,75·10 <sup>-5</sup>	58,42	3,19·10 <sup>-4</sup>	119,80	5,94·10 <sup>-2</sup>	262,27		
4,07·10 <sup>-5</sup>	60,12	3,35·10 <sup>-4</sup>	121,50	6,98·10 <sup>-2</sup>	266,07		
4,40·10 <sup>-5</sup>	61,82	3,52·10 <sup>-4</sup>	123,20	8,01·10 <sup>-2</sup>	269,11		

---

Adsorption 1032	
$p/p^0$	$V_{\text{ads}}$ [cm <sup>3</sup> /g]
$1,01 \cdot 10^0$	629,14
$9,82 \cdot 10^{-1}$	610,89
$9,57 \cdot 10^{-1}$	609,40
$9,35 \cdot 10^{-1}$	602,38
$9,29 \cdot 10^{-1}$	562,64
$9,25 \cdot 10^{-1}$	509,97
$9,15 \cdot 10^{-1}$	452,73
$9,11 \cdot 10^{-1}$	434,07
$9,01 \cdot 10^{-1}$	411,56
$8,78 \cdot 10^{-1}$	379,88
$8,53 \cdot 10^{-1}$	362,16
$8,29 \cdot 10^{-1}$	351,82
$8,02 \cdot 10^{-1}$	343,80
$7,01 \cdot 10^{-1}$	327,97
$6,03 \cdot 10^{-1}$	318,90
$5,01 \cdot 10^{-1}$	311,18
$4,01 \cdot 10^{-1}$	303,32

---

**Tab. A8:**  $V_{\text{ads}}$  (STP) von Argon Carboxen 1034.

Adsorption 1034		Adsorption 1034		Adsorption 1034		Adsorption 1034	
$p/p^0$	$V_{\text{ads}}$ [cm <sup>3</sup> /g]						
$2,83 \cdot 10^{-7}$	1,73	$6,33 \cdot 10^{-5}$	64,26	$2,99 \cdot 10^{-4}$	126,70	$8,64 \cdot 10^{-4}$	189,30
$5,20 \cdot 10^{-7}$	3,47	$6,74 \cdot 10^{-5}$	65,98	$3,08 \cdot 10^{-4}$	128,44	$8,89 \cdot 10^{-4}$	191,03
$7,89 \cdot 10^{-7}$	5,21	$7,17 \cdot 10^{-5}$	67,72	$3,18 \cdot 10^{-4}$	130,18	$9,15 \cdot 10^{-4}$	192,77
$1,09 \cdot 10^{-6}$	6,95	$7,61 \cdot 10^{-5}$	69,44	$3,29 \cdot 10^{-4}$	131,93	$9,40 \cdot 10^{-4}$	194,50
$1,44 \cdot 10^{-6}$	8,70	$8,05 \cdot 10^{-5}$	71,18	$3,39 \cdot 10^{-4}$	133,68	$9,68 \cdot 10^{-4}$	196,23
$1,84 \cdot 10^{-6}$	10,43	$8,51 \cdot 10^{-5}$	72,91	$3,50 \cdot 10^{-4}$	135,41	$2,02 \cdot 10^{-3}$	240,60
$2,29 \cdot 10^{-6}$	12,17	$8,98 \cdot 10^{-5}$	74,64	$3,61 \cdot 10^{-4}$	137,15	$2,90 \cdot 10^{-3}$	261,51
$2,80 \cdot 10^{-6}$	13,92	$9,46 \cdot 10^{-5}$	76,37	$3,73 \cdot 10^{-4}$	138,89	$3,93 \cdot 10^{-3}$	278,55
$3,36 \cdot 10^{-6}$	15,66	$9,96 \cdot 10^{-5}$	78,10	$3,84 \cdot 10^{-4}$	140,62	$4,91 \cdot 10^{-3}$	290,58
$3,97 \cdot 10^{-6}$	17,40	$1,05 \cdot 10^{-4}$	79,83	$3,96 \cdot 10^{-4}$	142,36	$5,85 \cdot 10^{-3}$	300,04
$4,66 \cdot 10^{-6}$	19,14	$1,10 \cdot 10^{-4}$	81,56	$4,08 \cdot 10^{-4}$	144,11	$6,95 \cdot 10^{-3}$	309,18
$5,42 \cdot 10^{-6}$	20,87	$1,15 \cdot 10^{-4}$	83,28	$4,21 \cdot 10^{-4}$	145,84	$7,75 \cdot 10^{-3}$	314,90
$6,25 \cdot 10^{-6}$	22,61	$1,21 \cdot 10^{-4}$	85,02	$4,33 \cdot 10^{-4}$	147,58	$8,77 \cdot 10^{-3}$	321,42
$7,17 \cdot 10^{-6}$	24,34	$1,26 \cdot 10^{-4}$	86,75	$4,46 \cdot 10^{-4}$	149,32	$9,87 \cdot 10^{-3}$	327,66
$8,17 \cdot 10^{-6}$	26,08	$1,32 \cdot 10^{-4}$	88,48	$4,60 \cdot 10^{-4}$	151,06	$2,02 \cdot 10^{-2}$	367,22
$9,26 \cdot 10^{-6}$	27,82	$1,38 \cdot 10^{-4}$	90,20	$4,73 \cdot 10^{-4}$	152,81	$3,13 \cdot 10^{-2}$	394,95
$1,05 \cdot 10^{-5}$	29,56	$1,44 \cdot 10^{-4}$	91,93	$4,88 \cdot 10^{-4}$	154,54	$4,20 \cdot 10^{-2}$	416,46
$1,18 \cdot 10^{-5}$	31,29	$1,50 \cdot 10^{-4}$	93,67	$5,02 \cdot 10^{-4}$	156,30	$5,04 \cdot 10^{-2}$	431,38
$1,32 \cdot 10^{-5}$	33,03	$1,57 \cdot 10^{-4}$	95,41	$5,17 \cdot 10^{-4}$	158,03	$6,36 \cdot 10^{-2}$	452,59
$1,47 \cdot 10^{-5}$	34,76	$1,63 \cdot 10^{-4}$	97,15	$5,33 \cdot 10^{-4}$	159,78	$6,94 \cdot 10^{-2}$	461,19
$1,64 \cdot 10^{-5}$	36,49	$1,70 \cdot 10^{-4}$	98,87	$5,48 \cdot 10^{-4}$	161,53	$7,90 \cdot 10^{-2}$	474,55
$1,82 \cdot 10^{-5}$	38,22	$1,76 \cdot 10^{-4}$	100,62	$5,64 \cdot 10^{-4}$	163,27	$8,88 \cdot 10^{-2}$	487,26
$2,02 \cdot 10^{-5}$	39,95	$1,83 \cdot 10^{-4}$	102,37	$5,81 \cdot 10^{-4}$	165,02	$9,89 \cdot 10^{-2}$	499,31
$2,23 \cdot 10^{-5}$	41,69	$1,90 \cdot 10^{-4}$	104,12	$5,98 \cdot 10^{-4}$	166,75	$1,50 \cdot 10^{-1}$	545,89
$2,46 \cdot 10^{-5}$	43,42	$1,97 \cdot 10^{-4}$	105,85	$6,15 \cdot 10^{-4}$	168,49	$2,05 \cdot 10^{-1}$	574,65
$2,71 \cdot 10^{-5}$	45,16	$2,05 \cdot 10^{-4}$	107,58	$6,33 \cdot 10^{-4}$	170,23	$2,61 \cdot 10^{-1}$	589,67
$2,96 \cdot 10^{-5}$	46,90	$2,13 \cdot 10^{-4}$	109,30	$6,51 \cdot 10^{-4}$	171,96	$3,14 \cdot 10^{-1}$	598,60
$3,24 \cdot 10^{-5}$	48,65	$2,20 \cdot 10^{-4}$	111,03	$6,70 \cdot 10^{-4}$	173,70	$3,57 \cdot 10^{-1}$	604,57
$3,52 \cdot 10^{-5}$	50,38	$2,28 \cdot 10^{-4}$	112,78	$6,90 \cdot 10^{-4}$	175,42	$3,99 \cdot 10^{-1}$	610,06
$3,82 \cdot 10^{-5}$	52,11	$2,36 \cdot 10^{-4}$	114,52	$7,09 \cdot 10^{-4}$	177,15	$4,49 \cdot 10^{-1}$	616,29
$4,14 \cdot 10^{-5}$	53,85	$2,45 \cdot 10^{-4}$	116,26	$7,30 \cdot 10^{-4}$	178,88	$4,99 \cdot 10^{-1}$	622,51
$4,47 \cdot 10^{-5}$	55,57	$2,53 \cdot 10^{-4}$	118,00	$7,50 \cdot 10^{-4}$	180,62	$5,49 \cdot 10^{-1}$	628,60
$4,81 \cdot 10^{-5}$	57,31	$2,62 \cdot 10^{-4}$	119,74	$7,72 \cdot 10^{-4}$	182,35	$5,99 \cdot 10^{-1}$	634,88
$5,17 \cdot 10^{-5}$	59,04	$2,71 \cdot 10^{-4}$	121,48	$7,94 \cdot 10^{-4}$	184,09	$6,49 \cdot 10^{-1}$	641,49
$5,54 \cdot 10^{-5}$	60,78	$2,80 \cdot 10^{-4}$	123,23	$8,17 \cdot 10^{-4}$	185,83	$6,99 \cdot 10^{-1}$	649,02
$5,93 \cdot 10^{-5}$	62,52	$2,89 \cdot 10^{-4}$	124,96	$8,40 \cdot 10^{-4}$	187,56	$7,49 \cdot 10^{-1}$	658,21

Adsorption 1034		Desorption 1034	
$p/p^0$	$V_{\text{ads}}$ [cm <sup>3</sup> /g]	$p/p^0$	$V_{\text{ads}}$ [cm <sup>3</sup> /g]
$7,98 \cdot 10^{-1}$	670,39	$1,01 \cdot 10^0$	1077,2
$8,24 \cdot 10^{-1}$	679,35	$9,65 \cdot 10^{-1}$	1064,1
$8,49 \cdot 10^{-1}$	690,40	$9,37 \cdot 10^{-1}$	1061,1
$8,72 \cdot 10^{-1}$	705,02	$9,28 \cdot 10^{-1}$	1029,7
$8,96 \cdot 10^{-1}$	728,24	$9,25 \cdot 10^{-1}$	986,28
$9,04 \cdot 10^{-1}$	738,52	$9,21 \cdot 10^{-1}$	925,94
$9,14 \cdot 10^{-1}$	753,44	$9,15 \cdot 10^{-1}$	857,23
$9,22 \cdot 10^{-1}$	771,84	$9,05 \cdot 10^{-1}$	803,44
$9,29 \cdot 10^{-1}$	789,02	$8,75 \cdot 10^{-1}$	734,83
$9,37 \cdot 10^{-1}$	814,16	$8,47 \cdot 10^{-1}$	704,85
$9,44 \cdot 10^{-1}$	838,77	$8,15 \cdot 10^{-1}$	685,84
$9,51 \cdot 10^{-1}$	873,98	$8,02 \cdot 10^{-1}$	679,61
$9,57 \cdot 10^{-1}$	917,73	$7,01 \cdot 10^{-1}$	652,96
$9,64 \cdot 10^{-1}$	963,14	$6,04 \cdot 10^{-1}$	637,72
$9,71 \cdot 10^{-1}$	1022,0	$5,04 \cdot 10^{-1}$	624,82
$9,87 \cdot 10^{-1}$	1064,6	$4,02 \cdot 10^{-1}$	611,00
$1,01 \cdot 10^0$	1077,2		

**Tab. A9:**  $V_{\text{ads}}$  (STP) von CO<sub>2</sub> an Carboxen 563 bei 273 K, 283 K und 293 K.

273 K		283 K		293 K		293 K	
$p/p^0$	$V_{\text{ads}}$ [cm <sup>3</sup> /g]						
10,46	3,20	494,14	37,04	14,64	2,08	751,90	39,41
22,27	6,14	513,97	37,80	30,21	3,94	772,62	39,99
34,72	8,67	533,85	38,59	46,89	5,72	794,57	40,63
47,79	11,01	553,74	39,31	63,30	7,32	816,48	41,31
61,34	13,17	573,61	40,05	80,61	8,92	838,66	41,91
75,31	15,19	593,43	40,72	98,54	10,39	860,70	42,49
89,72	17,07	613,38	41,44	116,61	11,80		
104,96	18,89	633,47	42,11	134,82	13,10		
120,61	20,62	653,33	42,81	153,46	14,38		
136,55	22,27	673,28	43,49	172,15	15,59		
152,68	23,83	693,52	44,15	190,99	16,73		
169,00	25,30	494,14	37,04	210,11	17,90		
186,37	26,77	513,97	37,80	229,37	18,96		
203,84	28,21	533,85	38,59	248,55	20,02		
221,50	29,53	553,74	39,31	267,88	21,06		
239,43	30,84	573,61	40,05	287,20	22,03		
257,48	32,04	593,43	40,72	306,74	23,01		
275,65	33,23	613,38	41,44	326,32	23,91		
294,10	34,36	633,47	42,11	345,87	24,85		
312,35	35,49	653,33	42,81	365,61	25,75		
330,91	36,54	673,28	43,49	385,50	26,57		
349,61	37,59	693,52	44,15	405,38	27,47		
368,50	38,58	494,14	37,04	425,28	28,30		
387,26	39,54	513,97	37,80	445,35	29,08		
406,16	40,48	533,85	38,59	465,51	29,88		
425,24	41,37	553,74	39,31	485,58	30,64		
444,29	42,29	573,61	40,05	506,87	31,43		
463,40	43,22	593,43	40,72	527,03	32,14		
482,87	44,05	613,38	41,44	547,24	32,84		
502,05	44,84	633,47	42,11	567,41	33,53		
521,45	45,67	653,33	42,81	587,85	34,30		
540,70	46,47	673,28	43,49	608,14	35,01		
		693,52	44,15	628,52	35,66		
		494,14	37,04	648,95	36,34		
		513,97	37,80	669,32	36,97		
		533,85	38,59	689,76	37,58		
		553,74	39,31	710,48	38,22		
		573,61	40,05	731,23	38,79		
		593,43	40,72	14,64	2,08		
		613,38	41,44	30,21	3,94		
		633,47	42,11	46,89	5,72		
		653,33	42,81	63,30	7,32		
		673,28	43,49	80,61	8,92		
		693,52	44,15	98,54	10,39		

**Tab. A10:**  $V_{\text{ads}}$  (STP) von CO<sub>2</sub> an Carboxen 572 bei 273 K, 283 K und 293 K.

273 K		273 K	
$p/p^0$	$V_{\text{ads}}$ [cm <sup>3</sup> /g]	$p/p^0$	$V_{\text{ads}}$ [cm <sup>3</sup> /g]
4,64	3,10	251,80	63,01
9,12	5,66	257,70	63,90
13,92	8,06	263,79	64,87
18,58	10,24	269,80	65,84
23,65	12,24	275,84	66,69
28,85	14,18	282,03	67,59
33,93	16,02	288,15	68,41
39,15	17,79	294,76	69,32
44,36	19,58	300,87	70,20
49,65	21,34	306,88	71,10
55,07	22,99	312,97	71,99
60,49	24,62	319,08	72,97
66,00	26,17	325,76	73,83
71,46	27,59	332,35	74,70
76,97	29,02	338,55	75,56
82,53	30,46	344,67	76,41
88,10	31,89	351,34	77,19
93,72	33,25	357,59	77,89
99,35	34,60	364,27	78,71
104,97	35,84	370,39	79,50
110,63	37,10	376,64	80,23
116,24	38,32	383,52	80,99
121,87	39,61	389,71	81,80
127,75	40,82	396,45	82,64
133,57	42,05	402,77	83,36
139,32	43,22	409,03	84,09
145,10	44,41	415,33	84,76
151,00	45,54	422,24	85,60
156,92	46,72	429,13	86,38
162,82	47,80	435,38	87,14
168,73	48,92	442,19	87,94
174,63	49,99	448,52	88,68
180,61	51,06	456,13	89,52
186,51	52,11	462,84	90,34
192,43	53,14	469,03	91,07
198,34	54,18	475,74	91,90
204,17	55,17	483,39	92,81
210,09	56,25	490,23	93,50
216,13	57,18	497,81	94,39
221,97	58,19	505,31	95,36
228,02	59,20	512,15	96,12
234,00	60,08	518,45	96,85
239,98	61,09	525,96	97,63
245,84	62,06		

283 K		283 K		293 K	
$p/p^0$	$V_{\text{ads}}$ [cm <sup>3</sup> /g]	$p/p^0$	$V_{\text{ads}}$ [cm <sup>3</sup> /g]	$p/p^0$	$V_{\text{ads}}$ [cm <sup>3</sup> /g]
11,30	4,59	9,19	2,73	509,87	65,11
23,05	8,46	18,89	5,22	521,52	66,14
35,49	11,81	28,81	7,55	533,14	67,07
47,93	15,02	38,89	9,56	544,73	68,00
60,72	17,94	49,25	11,56	557,52	69,09
73,88	20,75	59,82	13,48	569,46	70,03
87,14	23,39	70,45	15,36	581,45	71,17
101,22	26,01	81,09	17,16	594,38	72,22
115,57	28,49	91,79	18,83	606,05	73,11
129,75	30,90	102,50	20,46	617,74	74,10
143,93	33,42	113,25	22,09	630,74	75,10
158,11	35,63	124,16	23,74	642,88	76,13
173,54	37,97	135,10	25,31	655,00	77,11
188,28	40,19	145,95	26,82	667,79	78,10
203,85	42,37	156,93	28,36	679,25	79,11
219,50	44,56	167,91	29,86	692,20	80,22
235,00	46,63	179,03	31,33		
250,57	48,76	190,14	32,74		
266,56	50,66	201,07	34,18		
282,54	52,61	212,20	35,52		
298,46	54,56	223,46	36,82		
314,45	56,60	234,69	38,18		
330,58	58,38	245,90	39,50		
346,46	60,19	257,03	40,89		
362,57	62,03	268,36	42,17		
378,89	63,71	279,76	43,41		
395,28	65,40	291,23	44,56		
411,70	67,07	302,63	45,84		
428,02	68,73	314,03	47,09		
444,23	70,40	325,22	48,26		
460,50	71,98	336,64	49,49		
476,77	73,56	347,88	50,64		
493,18	75,18	359,28	51,85		
509,44	76,78	370,55	53,02		
525,77	78,18	381,88	54,12		
542,18	79,70	393,21	55,10		
558,58	81,13	404,69	56,22		
574,99	82,55	416,10	57,21		
591,61	83,94	427,76	58,17		
608,14	85,21	439,36	59,18		
624,58	86,78	450,83	60,22		
641,03	88,17	462,24	61,24		
657,78	89,41	475,00	62,24		
674,33	90,80	486,63	63,20		
690,80	92,24	498,31	64,10		

**Tab. A11:**  $V_{\text{ads}}$  (STP) von CO<sub>2</sub> an Carboxen 1032 bei 273 K, 283 K und 293 K.

273 K		283 K		283 K	
$p/p^0$	$V_{\text{ads}}$ [cm <sup>3</sup> /g]	$p/p^0$	$V_{\text{ads}}$ [cm <sup>3</sup> /g]	$p/p^0$	$V_{\text{ads}}$ [cm <sup>3</sup> /g]
10,30	4,79	8,16	2,76	451,25	52,67
22,17	8,68	15,95	4,83	462,23	53,48
35,21	12,12	24,15	6,73	473,35	54,32
48,87	15,24	33,21	8,62	484,48	55,17
62,84	18,16	41,81	10,30	495,48	55,96
77,16	20,90	51,20	11,95	506,51	56,70
91,83	23,52	60,79	13,52	517,61	57,42
106,75	26,00	69,75	14,93	528,68	58,23
122,48	28,40	79,58	16,40	540,02	58,97
138,19	30,62	89,50	17,83	551,00	59,73
154,32	32,88	99,58	19,22	562,26	60,46
171,44	35,13	109,66	20,55	573,38	61,22
188,66	37,29	119,87	21,86	584,40	61,98
206,00	39,43	130,02	23,11	595,55	62,71
223,45	41,41	140,17	24,39	606,40	63,51
241,14	43,40	149,97	25,56	616,90	64,36
258,80	45,36	160,33	26,76	627,81	65,12
276,73	47,20	170,69	27,89	638,80	65,89
294,67	49,10	181,05	29,05	649,64	66,66
312,67	50,88	191,54	30,22	660,49	67,32
330,89	52,57	202,18	31,29	671,31	68,01
349,03	54,33	212,58	32,37	682,31	68,71
367,17	55,95	223,17	33,46		
385,45	57,53	233,60	34,47		
403,94	59,11	244,37	35,48		
422,37	60,64	255,22	36,41		
440,54	62,15	265,75	37,47		
459,06	63,57	276,16	38,50		
477,49	65,13	287,06	39,45		
496,12	66,58	297,83	40,34		
514,89	68,01	308,54	41,30		
533,52	69,42	319,45	42,20		
		330,29	43,13		
		341,42	44,04		
		352,27	44,96		
		363,17	45,89		
		374,16	46,80		
		385,07	47,66		
		395,98	48,46		
		407,04	49,32		
		418,16	50,22		
		429,27	51,02		
		440,24	51,85		

293 K		293 K	
$p/p^0$	$V_{\text{ads}}$ [cm <sup>3</sup> /g]	$p/p^0$	$V_{\text{ads}}$ [cm <sup>3</sup> /g]
8,67	2,00	476,61	44,58
17,91	3,79	487,97	45,31
27,44	5,36	499,44	46,04
37,32	6,87	510,82	46,75
47,44	8,27	522,08	47,47
57,40	9,66	533,36	48,23
67,62	10,95	544,69	48,94
77,83	12,21	556,07	49,63
88,19	13,38	567,35	50,31
98,69	14,56	579,99	51,02
109,25	15,75	591,34	51,75
120,03	16,82	602,87	52,45
130,79	17,90	614,34	53,14
141,40	18,99	625,67	53,75
152,40	20,04	637,08	54,39
163,10	21,06	649,80	55,16
173,83	22,09	662,44	55,84
184,47	23,08	675,04	56,55
195,31	24,09	686,36	57,20
206,15	25,05	698,82	58,00
217,12	25,94	711,46	58,66
228,12	26,84	724,06	59,36
239,18	27,73		
250,30	28,63		
262,13	29,61		
273,38	30,49		
284,60	31,40		
295,88	32,22		
306,95	33,08		
318,07	33,91		
329,13	34,78		
340,32	35,62		
351,58	36,37		
362,77	37,21		
374,24	37,91		
385,64	38,66		
396,92	39,43		
408,30	40,17		
419,77	40,92		
431,17	41,67		
442,71	42,41		
453,97	43,17		
465,31	43,89		

**Tab. A12:**  $V_{\text{ads}}$  (STP) von CO<sub>2</sub> an Carboxen 1034 bei 273 K, 283 K und 293 K.

273 K		273 K		283 K		283 K	
$p/p^0$	$V_{\text{ads}}$ [cm <sup>3</sup> /g]						
9,27	2,55	483,42	65,16	13,26	2,41	643,96	63,47
19,01	4,81	494,60	66,24	26,53	4,42	659,11	64,89
29,02	6,87	505,61	67,34	39,54	6,31	674,41	66,16
39,17	8,83	516,73	68,46	53,23	8,08	689,47	67,60
49,39	10,75	527,85	69,62	66,99	9,83		
59,67	12,62			80,76	11,51		
70,03	14,43			94,53	13,16		
80,39	16,19			108,63	14,76		
91,02	17,81			122,81	16,35		
101,38	19,36			136,85	17,96		
112,09	20,95			151,03	19,51		
122,71	22,48			165,22	20,92		
133,36	23,94			179,33	22,44		
143,99	25,45			193,51	23,85		
154,75	26,87			207,69	25,37		
165,54	28,29			222,08	26,73		
176,39	29,66			236,40	28,08		
187,09	31,10			250,67	29,45		
197,92	32,53			264,97	30,83		
208,73	34,04			279,22	32,25		
219,42	35,42			294,30	33,58		
230,27	36,75			309,46	34,92		
241,07	38,06			324,60	36,21		
251,89	39,47			339,83	37,62		
262,93	40,73			354,29	38,88		
273,64	42,06			369,57	40,16		
284,55	43,37			384,88	41,45		
295,40	44,71			399,48	42,68		
306,43	45,96			414,91	43,93		
317,36	47,20			430,27	45,21		
328,34	48,49			445,77	46,49		
339,33	49,70			460,94	47,87		
350,17	50,97			476,29	49,27		
361,16	52,26			491,59	50,58		
372,13	53,52			506,89	51,90		
383,05	54,78			522,24	53,25		
394,04	56,02			537,46	54,59		
405,09	57,16			552,71	55,93		
416,35	58,31			567,90	57,15		
427,61	59,43			583,21	58,43		
438,90	60,58			598,45	59,67		
450,00	61,72			613,65	61,01		
461,05	62,92			628,80	62,27		

293 K		293 K	
$p/p^0$	$V_{\text{ads}}$ [cm <sup>3</sup> /g]	$p/p^0$	$V_{\text{ads}}$ [cm <sup>3</sup> /g]
13,98	1,87	675,06	54,86
28,02	3,48	690,91	55,74
42,28	5,08	706,57	56,83
56,57	6,53	722,47	57,89
70,92	7,99	738,20	58,86
85,93	9,47	753,88	59,97
100,25	10,93	769,69	60,98
115,61	12,35	785,31	62,12
130,00	13,75	800,95	63,06
145,36	15,20	816,59	64,10
160,59	16,52	832,26	65,17
176,09	17,80		
191,59	19,07		
207,09	20,34		
221,76	21,49		
237,40	22,79		
252,83	23,98		
267,51	25,27		
283,13	26,45		
298,64	27,77		
314,22	29,01		
329,72	30,23		
345,43	31,44		
360,93	32,51		
376,36	33,81		
391,86	35,13		
407,36	36,31		
423,00	37,50		
438,58	38,61		
454,10	39,77		
469,72	40,93		
485,15	42,12		
500,65	43,27		
516,71	44,20		
532,56	45,34		
548,62	46,47		
564,48	47,57		
580,24	48,56		
596,02	49,59		
611,81	50,67		
627,58	51,81		
643,23	52,85		
659,01	53,92		

**Tab. A13:**  $V_{\text{ads}}$  (STP) von H<sub>2</sub>O an KMS bei 298,15 K.

Adsorption 563		Desorption 563		Adsorption 572		Desorption 572	
$p/p^0$	$V_{\text{ads}}$ [cm <sup>3</sup> /g]	$p/p^0$	$V_{\text{ads}}$ [cm <sup>3</sup> /g]	$p/p^0$	$V_{\text{ads}}$ [cm <sup>3</sup> /g]	$p/p^0$	$V_{\text{ads}}$ [cm <sup>3</sup> /g]
2,6·10 <sup>-5</sup>	0,007	0,944	88,89	3,9E-03	0,185	0,933	343,8
0,009	1,401	0,860	77,31	0,131	2,194	0,885	333,7
0,069	4,638	0,792	66,80	0,272	5,006	0,811	324,4
0,162	8,471	0,728	57,23	0,343	7,726	0,724	316,2
0,245	11,95	0,668	48,53	0,441	17,79	0,633	306,6
0,374	18,17	0,576	38,38	0,475	27,35	0,584	297,9
0,465	23,64	0,469	30,15	0,494	36,58	0,570	289,4
0,529	28,60	0,350	23,98	0,507	45,50	0,566	281,1
0,620	37,45	0,273	20,53	0,515	54,34	0,560	270,8
0,688	47,08	0,171	16,64	0,524	63,14	0,558	260,5
0,722	52,20	0,088	13,65	0,532	71,72	0,557	252,2
0,779	61,35	0,044	11,98	0,534	80,33	0,556	242,0
0,810	66,65			0,538	88,80	0,555	231,8
0,864	75,71			0,543	97,23	0,552	221,6
0,908	82,15			0,546	105,5	0,550	211,4
0,953	89,25			0,547	113,8	0,549	201,3
0,976	93,13			0,552	122,0	0,547	191,2
0,991	97,39			0,556	130,2	0,546	181,1
				0,557	138,3	0,543	171,1
				0,561	146,4	0,541	161,1
				0,566	156,4	0,539	151,2
				0,567	166,4	0,535	141,3
				0,571	176,4	0,933	343,8
				0,574	186,3	0,885	333,7
				0,579	196,1	0,811	324,4
				0,583	205,9	0,724	316,2
				0,583	215,6	0,633	306,6
				0,591	225,2		
				0,594	234,6		
				0,601	243,9		
				0,610	253,1		
				0,615	262,2		
				0,626	271,1		
				0,637	279,8		
				0,650	288,3		
				0,670	296,6		
				0,702	305,8		
				0,747	313,9		
				0,814	320,7		
				0,914	328,8		
				0,953	333,6		
				0,973	341,6		
				0,974	344,1		
				0,979	346,1		
				0,982	354,4		

Adsorption 1032		Adsorption 1032		Desorption 1032	
$p/p^0$	$V_{\text{ads}}$ [cm <sup>3</sup> /g]	$p/p^0$	$V_{\text{ads}}$ [cm <sup>3</sup> /g]	$p/p^0$	$V_{\text{ads}}$ [cm <sup>3</sup> /g]
0,020	2,723	0,866	416,8	0,954	891,9
0,105	12,39	0,903	424,9	0,945	865,7
0,169	23,31	0,919	433,5	0,941	839,7
0,208	33,77	0,930	442,0	0,939	813,7
0,232	43,96	0,936	450,2	0,936	787,8
0,256	53,79	0,942	458,5	0,935	761,9
0,266	63,54	0,946	468,9	0,934	736,1
0,282	73,10	0,948	479,1	0,932	710,3
0,290	82,53	0,951	489,3	0,928	684,6
0,302	91,81	0,953	499,5	0,928	658,9
0,313	101,0	0,955	509,9	0,926	633,3
0,318	110,1	0,957	520,2	0,923	607,7
0,326	119,1	0,958	530,3	0,919	582,2
0,335	128,0	0,958	540,4	0,916	556,9
0,341	136,7	0,958	550,9	0,912	531,8
0,349	145,5	0,962	561,0	0,900	503,2
0,354	154,2	0,962	571,4	0,881	475,3
0,359	162,7	0,962	581,7	0,831	448,5
0,366	171,2	0,962	592,1	0,723	430,7
0,374	179,6	0,963	602,5	0,616	418,2
0,378	188,0	0,962	613,0	0,531	407,6
0,383	196,3	0,963	623,3	0,448	393,2
0,388	204,5	0,964	633,4	0,409	367,6
0,393	212,7	0,964	648,5	0,394	341,7
0,399	220,8	0,967	663,9	0,385	316,7
0,403	228,8	0,968	679,3	0,374	290,8
0,409	239,5	0,969	694,5	0,367	264,2
0,417	250,0	0,971	709,7	0,356	238,2
0,426	260,4	0,971	724,9	0,347	212,9
0,432	270,7	0,971	740,3	0,335	187,1
0,442	280,8	0,972	755,5	0,319	161,3
0,449	290,8	0,973	770,8	0,294	136,0
0,457	300,7	0,971	786,1	0,259	109,9
0,467	310,4	0,976	801,3	0,206	84,44
0,476	319,9	0,975	811,4	0,182	77,21
0,486	329,4	0,975	821,6		
0,498	338,6	0,973	831,7		
0,510	347,7	0,973	841,8		
0,526	356,5	0,973	851,8		
0,544	365,0	0,973	861,8		
0,568	373,1	0,975	872,0		
0,605	382,8	0,975	882,1		
0,662	391,4	0,973	892,1		
0,710	397,4	0,973	902,1		
0,789	406,2	0,977	912,4		
0,805	408,4	0,975	914,6		

Adsorption 1034		Adsorption 1034		Desorption 1034		Desorption 1034	
$p/p^0$	$V_{\text{ads}}$ [cm <sup>3</sup> /g]						
0,056	0,971	0,721	401,3	0,947	818,2	0,600	138,6
0,316	3,472	0,722	409,8	0,888	803,9	0,595	121,1
0,453	6,395	0,725	418,2	0,824	790,8	0,591	103,9
0,546	12,23	0,723	426,8	0,762	778,8	0,574	87,07
0,587	20,62	0,727	435,2	0,711	767,8	0,537	71,20
0,609	28,59	0,727	443,7	0,673	757,5	0,406	60,25
0,624	39,10	0,730	452,2	0,644	744,4	0,366	58,53
0,638	49,22	0,731	460,6	0,629	731,6	0,252	56,13
0,646	59,23	0,731	469,1	0,624	719,0	0,192	55,41
0,651	69,11	0,732	477,5	0,619	706,6	0,073	54,40
0,658	78,87	0,735	485,8	0,617	694,2		
0,662	88,55	0,735	496,2	0,617	681,9		
0,664	98,17	0,736	506,5	0,615	669,5		
0,671	107,7	0,738	516,9	0,614	657,2		
0,673	117,1	0,739	527,2	0,614	644,9		
0,676	126,5	0,740	537,5	0,614	632,6		
0,677	135,8	0,743	547,7	0,613	620,4		
0,681	145,0	0,745	558,0	0,613	608,1		
0,682	154,2	0,745	568,1	0,614	595,9		
0,686	163,3	0,748	578,2	0,613	583,6		
0,689	172,5	0,750	590,2	0,613	571,4		
0,691	181,6	0,754	602,3	0,614	559,2		
0,690	190,8	0,754	614,2	0,611	547,0		
0,691	199,8	0,758	626,0	0,614	534,8		
0,695	208,7	0,762	637,8	0,613	522,7		
0,698	217,8	0,765	649,5	0,611	510,5		
0,696	226,8	0,767	661,1	0,611	498,3		
0,699	235,7	0,770	672,6	0,611	486,2		
0,702	244,6	0,772	684,1	0,613	471,0		
0,700	253,5	0,776	695,4	0,611	455,8		
0,703	262,4	0,780	706,7	0,611	440,7		
0,703	271,2	0,786	717,8	0,611	425,5		
0,707	280,0	0,789	728,8	0,611	410,4		
0,707	288,8	0,795	739,6	0,611	395,3		
0,709	297,6	0,801	750,2	0,611	380,2		
0,708	306,3	0,812	762,1	0,611	365,1		
0,711	314,9	0,826	773,5	0,609	350,1		
0,711	323,6	0,848	784,2	0,610	335,0		
0,713	332,3	0,885	795,2	0,610	317,0		
0,713	340,9	0,907	800,0	0,610	299,0		
0,714	349,6	0,952	810,0	0,610	281,0		
0,716	358,3	0,978	819,0	0,609	263,1		
0,716	366,9	0,991	828,3	0,609	245,2		
0,720	375,5			0,609	227,2		
0,720	384,1			0,609	209,4		
0,721	392,7			0,605	191,6		

**Tab. A14:**  $V_{\text{ads}}$  (STP) von Ethanol an KMS bei 298,15 K.

Adsorption 563		Desorption 563		Adsorption 572		Adsorption 572	
$p/p^0$	$V_{\text{ads}}$ [cm <sup>3</sup> /g]	$p/p^0$	$V_{\text{ads}}$ [cm <sup>3</sup> /g]	$p/p^0$	$V_{\text{ads}}$ [cm <sup>3</sup> /g]	$p/p^0$	$V_{\text{ads}}$ [cm <sup>3</sup> /g]
0,001	4,864	0,966	130,9	$4,2 \cdot 10^{-4}$	5,478	0,982	235,1
0,002	11,11	0,957	125,5	$7,4 \cdot 10^{-4}$	10,89	0,980	240,2
0,004	16,92	0,948	120,3	$1,1 \cdot 10^{-3}$	16,22	0,982	245,5
0,006	22,54	0,937	115,0	$1,6 \cdot 10^{-3}$	21,43	0,982	250,6
0,011	28,23	0,926	109,9	$2,0 \cdot 10^{-3}$	26,62	0,985	254,5
0,021	34,04	0,906	102,9	$2,6 \cdot 10^{-3}$	31,77	0,988	259,6
0,038	39,37	0,885	98,10	$3,1 \cdot 10^{-3}$	36,88	0,999	264,7
0,063	43,89	0,843	91,90	$3,7 \cdot 10^{-3}$	41,97		
0,104	49,06	0,780	87,14	$4,4 \cdot 10^{-3}$	47,02		
0,171	54,66	0,677	82,39	$5,3 \cdot 10^{-3}$	53,25		
0,232	58,75	0,565	78,10	$6,3 \cdot 10^{-3}$	58,46		
0,315	63,50	0,463	73,99	$7,4 \cdot 10^{-3}$	63,62		
0,414	68,38	0,369	70,02	$8,6 \cdot 10^{-3}$	68,64		
0,523	73,15	0,256	64,20	0,010	74,62		
0,635	77,71	0,184	59,64	0,014	82,58		
0,738	82,23	0,118	54,43	0,018	90,27		
0,820	87,68	0,089	51,50	0,026	97,75		
0,881	93,27	0,051	46,19	0,039	104,5		
0,907	98,96	0,045	45,15	0,061	110,4		
0,922	104,0			0,112	116,7		
0,933	109,3			0,198	123,4		
0,945	114,7			0,236	125,7		
0,952	120,4			0,340	131,0		
0,961	125,5			0,462	135,7		
0,975	133,0			0,537	138,1		
0,980	138,2			0,625	140,7		
				0,760	145,3		
				0,826	149,2		
				0,881	155,1		
				0,906	159,9		
				0,923	165,8		
				0,928	167,5		
				0,940	173,0		
				0,945	178,6		
				0,954	183,6		
				0,961	188,1		
				0,967	193,3		
				0,969	198,6		
				0,972	204,0		
				0,974	209,1		
				0,975	214,2		
				0,977	219,6		
				0,979	224,7		
				0,979	230,0		

Desorption 572		Adsorption 1032		Desorption 1032	
$p/p^0$	$V_{\text{ads}}$ [cm <sup>3</sup> /g]	$p/p^0$	$V_{\text{ads}}$ [cm <sup>3</sup> /g]	$p/p^0$	$V_{\text{ads}}$ [cm <sup>3</sup> /g]
0,985	258,1	$5,2 \cdot 10^{-4}$	15,92	0,939	308,5
0,982	251,6	$1,0 \cdot 10^{-3}$	21,05	0,930	290,3
0,979	239,1	$2,1 \cdot 10^{-3}$	28,14	0,927	272,3
0,976	226,8	$2,6 \cdot 10^{-3}$	35,43	0,924	254,5
0,970	214,9	$4,6 \cdot 10^{-3}$	42,50	0,919	239,4
0,965	204,8	0,005	49,65	0,911	220,9
0,956	192,2	0,007	56,75	0,895	203,0
0,943	180,3	0,009	63,77	0,862	186,4
0,916	168,0	0,012	70,93	0,767	172,3
0,874	159,5	0,015	79,56	0,652	165,9
0,762	150,5	0,020	87,94	0,514	160,4
0,635	146,0	0,026	95,99	0,451	157,9
0,562	143,7	0,037	104,6	0,350	153,7
0,437	139,4	0,054	113,3	0,259	148,9
0,373	137,1	0,080	121,9	0,180	143,1
0,269	132,3	0,115	128,5	0,090	131,6
0,176	126,9	0,224	139,4	0,054	121,4
0,087	119,4	0,315	144,7	0,046	117,1
		0,431	149,9		
		0,522	153,3		
		0,618	157,0		
		0,707	160,7		
		0,814	168,0		
		0,876	178,2		
		0,902	188,3		
		0,917	198,4		
		0,925	204,0		
		0,934	214,1		
		0,942	224,5		
		0,947	234,7		
		0,948	241,2		
		0,956	256,5		
		0,960	271,6		
		0,966	286,8		
		0,970	301,9		
		0,973	306,5		
		0,974	307,4		
		0,989	315,0		

Adsorption 1034		Adsorption 1034		Desorption 1034	
$p/p^0$	$V_{\text{ads}}$ [cm <sup>3</sup> /g]	$p/p^0$	$V_{\text{ads}}$ [cm <sup>3</sup> /g]	$p/p^0$	$V_{\text{ads}}$ [cm <sup>3</sup> /g]
6,4·10 <sup>-5</sup>	0,414	0,924	380,4	0,934	529,6
9,5·10 <sup>-5</sup>	0,624	0,931	390,5	0,931	511,9
1,4·10 <sup>-3</sup>	7,049	0,936	400,8	0,928	494,3
2,9·10 <sup>-3</sup>	14,19	0,941	411,1	0,926	476,8
4,5·10 <sup>-3</sup>	21,48	0,946	426,2	0,924	459,6
6,2·10 <sup>-3</sup>	28,77	0,950	437,5	0,921	440,8
7,9·10 <sup>-3</sup>	36,02	0,955	453,1	0,917	422,2
0,010	43,29	0,959	468,3	0,911	404,0
0,011	50,51	0,961	483,8	0,902	386,3
0,014	59,19	0,966	499,1	0,888	369,6
0,016	67,75	0,970	514,3	0,866	353,2
0,018	76,08	0,974	525,8	0,804	333,9
0,021	84,25	0,989	533,4	0,755	326,4
0,024	93,88			0,667	318,4
0,027	103,1			0,557	310,8
0,030	112,0			0,458	303,4
0,033	120,6			0,370	296,4
0,037	128,9			0,270	285,5
0,040	137,0			0,188	269,7
0,044	146,0			0,137	253,7
0,048	154,5			0,109	237,7
0,053	162,7			0,092	223,7
0,058	172,1			0,081	213,1
0,063	181,2			0,073	202,4
0,069	189,9			0,065	192,1
0,075	198,2			0,059	181,8
0,083	207,3			0,053	171,6
0,091	215,7				
0,101	224,6				
0,116	234,9				
0,139	247,5				
0,170	258,5				
0,211	269,3				
0,279	280,8				
0,313	284,9				
0,419	294,6				
0,518	301,7				
0,624	308,7				
0,721	315,7				
0,815	326,8				
0,863	338,6				
0,888	349,4				
0,904	359,9				
0,916	370,2				

**Tab. A15:**  $V_{\text{ads}}$  (STP) von *n*-Propanol an KMS bei 298,15 K.

Adsorption 563		Desorption 563		Adsorption 572		Adsorption 572	
$p/p^0$	$V_{\text{ads}}$ [cm <sup>3</sup> /g]	$p/p^0$	$V_{\text{ads}}$ [cm <sup>3</sup> /g]	$p/p^0$	$V_{\text{ads}}$ [cm <sup>3</sup> /g]	$p/p^0$	$V_{\text{ads}}$ [cm <sup>3</sup> /g]
1,3·10 <sup>-4</sup>	4,436	0,913	73,77	7,410 <sup>-5</sup>	11,89	0,927	137,9
4,8·10 <sup>-4</sup>	11,41	0,882	69,15	9,410 <sup>-5</sup>	16,41	0,902	132,8
1,8·10 <sup>-3</sup>	14,62	0,842	64,28	1,510 <sup>-4</sup>	21,54	0,875	127,4
8,7·10 <sup>-3</sup>	21,25	0,779	59,52	3,910 <sup>-4</sup>	31,07	0,851	123,3
0,010	21,27	0,729	57,31	7,910 <sup>-4</sup>	39,64	0,786	116,2
0,016	22,99	0,624	54,27	3,110 <sup>-3</sup>	54,23	0,756	114,2
0,021	24,83	0,529	52,10	3,610 <sup>-3</sup>	57,25	0,657	110,1
0,026	25,18	0,442	49,99	4,510 <sup>-3</sup>	62,28	0,562	107,8
0,030	26,68	0,338	47,21	6,010 <sup>-3</sup>	67,31	0,460	105,9
0,040	28,44	0,258	44,78	8,910 <sup>-3</sup>	72,32	0,369	103,5
0,054	29,82	0,168	41,36	0,011	75,05	0,279	100,9
0,075	31,73	0,086	37,04	0,022	80,34	0,179	97,28
0,093	33,46	0,052	34,45	0,047	85,42	0,086	92,22
0,097	33,73	0,041	33,14	0,050	85,88	0,046	88,56
0,135	35,68			0,100	90,23		
0,175	37,56			0,207	95,75		
0,202	38,66			0,299	98,97		
0,247	40,48			0,398	101,6		
0,299	42,26			0,502	103,7		
0,352	44,00			0,590	105,9		
0,391	45,17			0,680	108,2		
0,465	47,15			0,776	111,8		
0,485	47,68			0,864	118,9		
0,579	49,69			0,891	123,1		
0,597	50,23			0,911	128,2		
0,675	52,19			0,931	135,4		
0,694	52,72			0,935	135,9		
0,756	54,46			0,948	142,9		
0,789	55,65						
0,833	57,59						
0,867	61,27						
0,880	62,99						
0,888	63,98						
0,900	65,79						
0,910	67,55						
0,918	69,35						
0,925	71,13						
0,934	74,24						
0,941	78,56						

Adsorption 1032		Desorption 1032		Adsorption 1034	
$p/p^0$	$V_{\text{ads}}$ [cm <sup>3</sup> /g]	$p/p^0$	$V_{\text{ads}}$ [cm <sup>3</sup> /g]	$p/p^0$	$V_{\text{ads}}$ [cm <sup>3</sup> /g]
1,1·10 <sup>-4</sup>	8,107	0,924	175,2	9,6·10 <sup>-5</sup>	2,597
1,6·10 <sup>-4</sup>	12,12	0,894	164,0	3,7·10 <sup>-4</sup>	8,858
2,3·10 <sup>-4</sup>	16,13	0,867	153,0	7,5·10 <sup>-4</sup>	19,27
3,2·10 <sup>-4</sup>	20,14	0,833	144,3	1,1·10 <sup>-3</sup>	25,30
4,6·10 <sup>-4</sup>	24,14	0,721	133,5	1,6·10 <sup>-3</sup>	29,82
6,2·10 <sup>-4</sup>	28,15	0,637	129,9	5,4·10 <sup>-3</sup>	65,17
8,2·10 <sup>-4</sup>	32,16	0,528	126,5	6,9·10 <sup>-3</sup>	70,22
1,1·10 <sup>-3</sup>	36,18	0,408	123,6	0,011	96,61
1,5·10 <sup>-3</sup>	41,24	0,319	120,7	0,017	122,5
2,0·10 <sup>-3</sup>	46,27	0,250	118,3	0,020	127,8
2,7·10 <sup>-3</sup>	51,33	0,171	114,8	0,022	138,1
3,5·10 <sup>-3</sup>	56,35	0,086	108,5	0,027	143,2
4,4·10 <sup>-3</sup>	61,39	0,044	101,9	0,028	148,4
5,6·10 <sup>-3</sup>	66,42			0,034	155,6
7,4·10 <sup>-3</sup>	71,44			0,038	162,9
0,010	76,50			0,045	170,0
0,014	81,76			0,054	177,8
0,020	87,04			0,067	185,3
0,029	92,36			0,079	192,4
0,046	97,68			0,105	199,7
0,054	99,44			0,156	210,3
0,092	104,7			0,246	219,3
0,103	105,8			0,337	225,3
0,183	111,1			0,435	230,7
0,210	112,5			0,528	235,2
0,304	115,8			0,603	238,9
0,394	118,6			0,692	244,2
0,500	121,3			0,781	252,3
0,597	124,0			0,834	262,5
0,683	127,0			0,868	272,5
0,781	132,0			0,887	282,6
0,833	137,1			0,898	292,7
0,861	142,5			0,910	302,8
0,884	147,4			0,915	312,9
0,887	149,4			0,921	323,0
0,906	156,5			0,928	333,0
0,913	159,0			0,932	343,0
0,922	166,3			0,934	345,9
0,932	173,3				
0,933	175,3				
0,940	182,4				

**Tab. A16:**  $V_{\text{ads}}$  (STP) von *n*-Butanol an KMS bei 298,15 K.

Adsorption 563		Adsorption 563		Desorption 563	
$p/p^0$	$V_{\text{ads}}$ [cm <sup>3</sup> /g]	$p/p^0$	$V_{\text{ads}}$ [cm <sup>3</sup> /g]	$p/p^0$	$V_{\text{ads}}$ [cm <sup>3</sup> /g]
9,4·10 <sup>-6</sup>	4,0345	0,6126	30,741	0,9761	44,392
6,9·10 <sup>-5</sup>	8,0690	0,6126	30,746	0,9317	40,749
3,9·10 <sup>-4</sup>	10,086	0,6126	30,751	0,8683	37,346
9,4·10 <sup>-4</sup>	12,328	0,6126	30,756	0,7488	34,372
0,0174	15,690	0,6128	30,761	0,6594	33,133
0,0114	15,217	0,6128	30,766	0,5659	32,088
0,0179	16,268	0,6979	31,792	0,5659	32,088
0,0280	17,319	0,7147	32,176		
0,0409	18,339	0,7148	32,197		
0,0502	19,112	0,7147	32,214		
0,0729	20,143	0,7147	32,223		
0,0963	21,155	0,7149	32,228		
0,1003	21,434	0,7148	32,234		
0,1402	22,510	0,7148	32,239		
0,1832	23,551	0,7150	32,244		
0,2003	24,135	0,7866	33,283		
0,2606	25,225	0,8167	34,152		
0,3000	26,035	0,8168	34,182		
0,3000	26,049	0,8169	34,193		
0,3003	26,061	0,8169	34,202		
0,3003	26,067	0,8388	34,647		
0,3003	26,073	0,9233	37,722		
0,3002	26,079	0,9533	39,800		
0,3004	26,085	0,9768	42,148		
0,3719	27,117	0,9977	45,183		
0,4083	27,690	1,0141	48,205		
0,4083	27,704				
0,4084	27,710				
0,4084	27,716				
0,4087	27,723				
0,4910	28,760				
0,5103	29,290				
0,5105	29,316				
0,5105	29,335				
0,5105	29,341				
0,5106	29,347				
0,5107	29,352				
0,5106	29,358				
0,5107	29,363				
0,5108	29,369				
0,5985	30,405				
0,6126	30,735				

Adsorption 572		Desorption 572		Adsorption 1032		Desorption 1032	
$p/p^0$	$V_{\text{ads}}$ [cm <sup>3</sup> /g]	$p/p^0$	$V_{\text{ads}}$ [cm <sup>3</sup> /g]	$p/p^0$	$V_{\text{ads}}$ [cm <sup>3</sup> /g]	$p/p^0$	$V_{\text{ads}}$ [cm <sup>3</sup> /g]
2,5·10 <sup>-5</sup>	13,31	0,945	103,9	1,1·10 <sup>-5</sup>	7,143	0,947	119,1
3,2·10 <sup>-5</sup>	17,47	0,887	98,72	2,2·10 <sup>-5</sup>	15,72	0,878	111,7
9,0·10 <sup>-5</sup>	25,20	0,797	93,35	4,2·10 <sup>-5</sup>	18,64	0,755	104,6
2,3·10 <sup>-4</sup>	32,14	0,657	89,31	1,9·10 <sup>-4</sup>	24,59	0,636	101,2
9,3·10 <sup>-4</sup>	39,50	0,547	87,28	4,5·10 <sup>-4</sup>	39,22	0,533	99,14
3,9·10 <sup>-5</sup>	52,50	0,455	85,93	0,005	62,76	0,449	97,70
0,009	56,56	0,357	84,29	0,015	74,04	0,360	96,05
0,015	59,29			0,020	76,05	0,286	94,35
0,032	63,37			0,040	78,05	0,178	91,88
0,088	66,66			0,040	80,08	0,084	88,01
0,100	67,15			0,060	83,07	0,040	84,39
0,126	69,68			0,094	86,13	0,020	81,11
0,192	74,42			0,119	86,80		
0,246	76,81			0,203	90,00		
0,358	80,00			0,237	90,80		
0,464	82,25			0,341	93,14		
0,568	84,10			0,434	94,90		
0,659	85,60			0,538	96,69		
0,755	87,24			0,651	98,70		
0,850	89,24			0,735	101,0		
0,945	93,79			0,829	104,7		
0,965	98,80			0,903	109,8		
0,976	103,8			0,927	111,4		
0,985	108,8			0,947	115,1		
0,987	109,5			0,967	118,7		
				0,967	119,8		
				0,967	120,3		
				0,962	120,3		
				0,982	120,3		
				0,996	123,7		
				0,996	126,4		
				1,006	126,4		

Adsorption 1034		Adsorption 1034		Desorption 1034	
$p/p^0$	$V_{\text{ads}}$ [cm <sup>3</sup> /g]	$p/p^0$	$V_{\text{ads}}$ [cm <sup>3</sup> /g]	$p/p^0$	$V_{\text{ads}}$ [cm <sup>3</sup> /g]
1,8·10 <sup>-5</sup>	6,024	0,551	185,1	0,957	224,0
3,4·10 <sup>-5</sup>	11,51	0,654	188,6	0,920	216,8
8,2·10 <sup>-5</sup>	14,34	0,741	192,0	0,875	209,0
1,6·10 <sup>-4</sup>	20,36	0,837	197,5	0,813	201,7
2,8·10 <sup>-4</sup>	24,41	0,904	204,6	0,705	194,5
1,1·10 <sup>-3</sup>	37,54	0,931	209,4	0,556	188,7
1,2·10 <sup>-3</sup>	39,55	0,955	215,1	0,469	185,8
1,2·10 <sup>-3</sup>	41,57	0,979	220,8	0,374	182,8
1,3·10 <sup>-3</sup>	43,59	0,996	227,9	0,277	178,9
1,5·10 <sup>-3</sup>	45,61	1,004	231,5	0,186	174,8
1,7·10 <sup>-3</sup>	47,64			0,098	167,7
1,8·10 <sup>-3</sup>	49,67				
2,0·10 <sup>-3</sup>	51,70				
2,1·10 <sup>-3</sup>	53,71				
2,3·10 <sup>-3</sup>	55,76				
2,7·10 <sup>-3</sup>	58,83				
3,1·10 <sup>-3</sup>	61,85				
3,8·10 <sup>-3</sup>	65,14				
4,5·10 <sup>-3</sup>	68,33				
5,1·10 <sup>-3</sup>	71,51				
5,8·10 <sup>-3</sup>	74,69				
6,5·10 <sup>-3</sup>	77,86				
7,2·10 <sup>-3</sup>	81,03				
7,9·10 <sup>-3</sup>	84,18				
8,6·10 <sup>-3</sup>	87,33				
9,4·10 <sup>-3</sup>	90,47				
0,012	95,54				
0,014	100,7				
0,016	105,9				
0,018	111,1				
0,021	116,2				
0,024	121,3				
0,028	126,4				
0,032	131,5				
0,037	136,6				
0,043	141,7				
0,051	146,7				
0,063	152,6				
0,081	158,4				
0,111	164,1				
0,193	171,3				
0,271	175,3				
0,361	178,8				
0,469	182,5				

**Tab. A17:**  $V_{\text{ads}}$  von *n*-Octan an KMS bei 298,15 K.

Adsorption 563		Desorption 563		Adsorption 572		Desorption 572	
$p/p^0$	$V_{\text{ads}}$ [cm <sup>3</sup> /g]	$p/p^0$	$V_{\text{ads}}$ [cm <sup>3</sup> /g]	$p/p^0$	$V_{\text{ads}}$ [cm <sup>3</sup> /g]	$p/p^0$	$V_{\text{ads}}$ [cm <sup>3</sup> /g]
1,5·10 <sup>-6</sup>	7,064	0,863	80,01	2,5·10 <sup>-7</sup>	16,09	0,846	95,42
6,8·10 <sup>-6</sup>	8,990	0,854	74,05	6,6·10 <sup>-7</sup>	20,86	0,842	90,06
7,3·10 <sup>-5</sup>	11,40	0,850	68,11	1,8·10 <sup>-6</sup>	27,42	0,833	84,76
1,4·10 <sup>-3</sup>	14,49	0,843	62,19	6,7·10 <sup>-6</sup>	26,86	0,826	79,48
2,2·10 <sup>-3</sup>	13,60	0,837	56,34	4,7·10 <sup>-5</sup>	31,81	0,820	74,25
4,1·10 <sup>-3</sup>	15,13	0,819	50,59	7,2·10 <sup>-5</sup>	33,83	0,804	69,12
0,011	18,64	0,793	45,00	1,6·10 <sup>-4</sup>	35,83	0,776	64,18
0,013	18,21	0,740	39,76	4,0·10 <sup>-4</sup>	37,63	0,702	58,05
0,039	21,76	0,636	35,13	1,5·10 <sup>-3</sup>	39,81	0,612	54,06
0,039	21,81	0,531	32,92	0,011	42,52	0,517	51,94
0,044	21,85	0,445	31,75	0,020	44,85	0,460	51,08
0,072	23,05	0,365	30,83	0,060	44,68	0,346	49,76
0,102	23,98			0,092	45,30		
0,203	25,89			0,113	45,62		
0,214	27,97			0,367	48,28		
0,298	27,32			0,463	49,35		
0,302	27,35			0,584	51,21		
0,410	28,65			0,652	52,80		
0,511	29,86			0,725	54,80		
0,552	29,02			0,806	59,95		
0,608	31,26			0,850	65,34		
0,708	33,84			0,877	70,72		
0,773	36,99			0,894	75,78		
0,813	40,11			0,910	80,36		
0,839	43,15			0,921	85,39		
0,863	46,35			0,934	90,50		
0,874	49,37			0,951	95,68		
0,887	52,40			0,995	96,73		
0,894	55,47						
0,905	58,48						
0,909	61,54						
0,918	64,59						
0,924	67,68						
0,931	70,76						
0,935	73,84						
0,946	78,95						
0,953	80,30						
0,994	81,12						

Adsorption 1032		Desorption 1032		Adsorption 1034		Desorption 1034	
$p/p^0$	$V_{\text{ads}}$ [cm <sup>3</sup> /g]	$p/p^0$	$V_{\text{ads}}$ [cm <sup>3</sup> /g]	$p/p^0$	$V_{\text{ads}}$ [cm <sup>3</sup> /g]	$p/p^0$	$V_{\text{ads}}$ [cm <sup>3</sup> /g]
1,9·10 <sup>-7</sup>	11,87	0,905	112,2	1,9·10 <sup>-7</sup>	10,11	0,877	193,8
5,0·10 <sup>-7</sup>	17,27	0,838	104,8	2,3·10 <sup>-7</sup>	13,57	0,820	186,1
7,1·10 <sup>-7</sup>	18,81	0,831	97,63	5,8·10 <sup>-7</sup>	15,37	0,811	178,7
3,0·10 <sup>-6</sup>	25,22	0,824	90,59	7,9·10 <sup>-7</sup>	19,14	0,806	171,4
1,4·10 <sup>-5</sup>	32,18	0,809	82,79	1,1·10 <sup>-6</sup>	21,25	0,800	164,2
5,1·10 <sup>-5</sup>	37,05	0,769	74,92	2,9·10 <sup>-6</sup>	26,05	0,789	155,7
2,3·10 <sup>-4</sup>	39,86	0,682	67,17	4,0·10 <sup>-6</sup>	30,34	0,771	147,6
2,2·10 <sup>-3</sup>	49,34	0,554	62,76	2,2·10 <sup>-5</sup>	38,60	0,747	140,2
3,3·10 <sup>-3</sup>	47,42	0,466	61,14	2,5·10 <sup>-5</sup>	40,65	0,699	132,6
4,4·10 <sup>-3</sup>	49,17	0,374	59,76	2,9·10 <sup>-5</sup>	42,70	0,599	124,5
0,007	50,57	0,249	58,34	3,3·10 <sup>-5</sup>	44,74	0,457	119,0
0,007	50,72	0,174	57,39	3,9·10 <sup>-5</sup>	46,80	0,378	117,0
0,009	49,94	0,082	55,96	4,7·10 <sup>-5</sup>	48,84	0,256	114,4
0,011	51,30	0,057	55,48	7,5·10 <sup>-5</sup>	52,01	0,176	112,6
0,051	54,04	0,031	54,75	1,0·10 <sup>-4</sup>	55,12	0,089	110,1
0,086	54,85			1,3·10 <sup>-4</sup>	58,23	0,063	109,0
0,110	55,41			1,8·10 <sup>-4</sup>	61,33	0,036	107,3
0,284	57,84			2,4·10 <sup>-4</sup>	64,43	0,012	102,3
0,352	58,53			3,4·10 <sup>-4</sup>	67,53		
0,477	60,26			4,8·10 <sup>-4</sup>	70,62		
0,576	61,96			6,9·10 <sup>-4</sup>	73,81		
0,649	63,62			9,8·10 <sup>-4</sup>	76,85		
0,742	67,21			1,8·10 <sup>-3</sup>	81,98		
0,824	74,29			3,1·10 <sup>-3</sup>	87,15		
0,871	81,31			0,005	92,27		
0,896	88,57			0,009	97,33		
0,914	95,65			0,013	100,2		
0,927	100,7			0,034	105,4		
0,943	108,0			0,049	106,7		
0,974	111,5			0,081	108,5		
1,016	112,9			0,108	109,6		
				0,231	112,9		
				0,328	114,9		
				0,427	116,9		
				0,549	120,0		
				0,635	123,5		
				0,729	129,5		
				0,791	137,3		
				0,820	142,2		
				0,848	150,0		
				0,868	157,1		
				0,883	164,5		
				0,894	172,0		
				0,905	178,9		
				0,923	186,3		
				0,949	193,6		
				0,986	194,2		

**Tab. A18:** pH-Werte und Henry-Konstanten  $k_H$  der Wasseradsorption an KMS.

pH-Wert	Henry-Konstante [mmol/g bar]
3,4	0,181
4,3	0,088
6,3	0,026
7,3	0,017

**Tab. A19:** Gemessene Immersionsenthalpien  $\Delta_{im}H$  von reinen Flüssigkeiten und Sättigungsbeladungen  $q$  aus Dampfadsorption an KMS bei 298,15 K.

Flüssigkeit	563		572		1032		1034	
	$\Delta_{im}H$ [J/g]	$q$ [cm <sup>3</sup> /g]						
H <sub>2</sub> O	-2.42	97,4	-19.26	354,4	-68.72	912,4	-37.23	828,3
Ethanol	-59.64	138,2	-105.3	264,7	-113.1	315,0	-160.0	533,4
<i>n</i> -Propanol	-56.67	78,6	-103.0	142,9	-111.9	182,4	-161.3	345,9
<i>n</i> -Butanol	-58,84	48,2	-109.8	109,5	-114,5	126,4	-163,5	231,5
<i>n</i> -Octan	-61,55	81,1	-118,6	96,7	-111,7	112,9	-180,1	194,2

**Tab. A20:**  $\Gamma_1^{(n)}$  für das System Ethanol(1) + Wasser(2)/KMS bei 298,15 K.

563		572		1032		1034	
$x_1^l$	$\Gamma_1^{(n)}$ [mmol/g]	$x_1^l$	$\Gamma_1^{(n)}$ [mmol/g]	$x_1^l$	$\Gamma_1^{(n)}$ [mmol/g]	$x_1^l$	$\Gamma_1^{(n)}$ [mmol/g]
0,045	1,695	0,032	3,551	0,020	1,886	0,031	5,776
0,045	1,644	0,036	3,477	0,042	2,273	0,076	7,055
0,045	1,656	0,044	3,652	0,044	2,277	0,123	7,582
0,046	1,285	0,085	4,179	0,088	3,438	0,167	7,248
0,055	1,508	0,133	4,483	0,142	3,712	0,176	6,622
0,091	2,699	0,158	4,176	0,162	3,456	0,225	5,940
0,139	2,784	0,185	3,756	0,185	3,220	0,274	5,383
0,188	2,273	0,212	3,475	0,214	2,790	0,335	4,709
0,240	1,914	0,235	3,403	0,237	2,998	0,378	4,393
0,293	1,737	0,236	3,136	0,289	2,312	0,478	3,310
0,349	1,725	0,336	2,772	0,344	2,084	0,537	2,665
0,388	1,716	0,382	2,604	0,389	1,954	0,585	2,202
0,442	1,471	0,438	2,357	0,485	1,620	0,692	1,337
0,444	1,312	0,483	2,056	0,545	0,944	0,752	1,074
0,487	1,387	0,590	1,350	0,596	0,700	0,798	0,837
0,594	0,946	0,687	0,885	0,649	0,376	0,894	0,566
0,699	0,658	0,795	0,636	0,697	0,332		
0,799	0,569	0,887	0,539	0,797	0,233		
0,852	0,328	0,929	0,271	0,896	0,088		
0,893	0,262	0,958	0,165				
0,953	0,275						

**Tab. A21:**  $\Gamma_1^{(n)}$  für das System *n*-Propanol(1) + Wasser(2)/KMS bei 298,15 K.

563		572		1032		1034	
$x_1^l$	$\Gamma_1^{(n)}$ [mmol/g]	$x_1^l$	$\Gamma_1^{(n)}$ [mmol/g]	$x_1^l$	$\Gamma_1^{(n)}$ [mmol/g]	$x_1^l$	$\Gamma_1^{(n)}$ [mmol/g]
0,042	2,201	0,038	3,536	0,038	3,329	0,028	6,434
0,091	2,413	0,085	3,971	0,085	3,918	0,070	7,954
0,143	1,514	0,155	3,054	0,138	2,950	0,122	6,555
0,191	1,657	0,184	3,345	0,187	2,484	0,190	5,723
0,193	1,430	0,236	2,773	0,188	2,594	0,273	4,820
0,242	1,363	0,276	2,505	0,237	2,467	0,325	4,090
0,289	1,609	0,334	2,387	0,285	2,181	0,378	3,587
0,393	1,192	0,390	1,905	0,392	1,495	0,486	2,328
0,495	0,647	0,494	1,289	0,494	0,712	0,588	1,403
0,597	0,203	0,593	0,750	0,594	0,129	0,704	0,761
0,702	0,050	0,697	0,478	0,701	-0,149	0,793	0,546
0,799	0,088	0,791	0,376	0,802	-0,101	0,893	0,394
0,908	0,131	0,898	0,299	0,904	-0,021		

**Tab. A22:** Parameter der angepassten Kind-Funktion [94].

System	KMS	$a_1$	$a_2$	$b_1$ [mmol/g]	$b_2$ [mmol/g]	$s$ [mmol/g] <sup>a</sup>
Ethanol(1) + Wasser(2)	563	17,421	0,0035071	3,2634	431,68	0,205
	572	36,066	0,0032845	5,1734	846,03	0,162
	1032	18,809	0,029980	5,1595	184,96	0,194
	1034	32,478	0,021516	9,3900	312,84	0,191
n-Propanol(1) + Wasser(2)	563	85,387	1,1960	2,4559	2,6625	0,210
	572	47,791	0,011474	4,6194	350,82	0,151
	1032	48,417	0,56202	4,4369	12,460	0,188
	1034	54,431	0,0036521	8,9035	2397,8	0,203

<sup>a</sup>Standardabweichung:  $s = \left( \frac{1}{(i-1)} \cdot \sum \left( \Gamma_{1,\text{exptl}}^{(n)} - \Gamma_{1,\text{model}}^{(n)} \right)^2 \right)^{1/2}$ , mit der Anzahl an Datenpunkten  $i$

**Tab. A23:** Parameter der angepassten Bi-Langmuir-Funktion [95].

System	KMS	$A$ [mmol/g]	$h_1$	$h_2$	$K_1$	$K_2$	$s$ [mmol/g] <sup>a</sup>
Ethanol(1) + Wasser(2)	563	0,54851	81,839	-80,839	6,9045	5,6779	0,207
	572	2,0819	-5,6652	6,6652	7,0374	20,785	0,156
	1032	0,068932	-524,18	525,18	6,6903	9,7148	0,257
	1034	0,11846	145,17	-144,17	23,920	3,7283	0,181
n-Propanol(1) + Wasser(2)	563	0,010457	-347,31	348,31	4,2566	77,398	0,229
	572	0,14829	-50,940	51,940	4,2684	38,636	0,168
	1032	0,13699	-140,02	141,02	10,403	22,410	0,314
	1034	0,047190	345,80	-344,80	38,606	5,1003	0,253

<sup>a</sup>Standardabweichung:  $s = \left( \frac{1}{(i-1)} \cdot \sum \left( \Gamma_{1,\text{exptl}}^{(n)} - \Gamma_{1,\text{model}}^{(n)} \right)^2 \right)^{1/2}$ , mit der Anzahl an Datenpunkten  $i$