

**Zur Beziehung zwischen Struktur und
Lösungsmiteleigenschaften von ionischen Flüssigkeiten
mittels Headspace-Gaschromatographie**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Rat der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät der
Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Diplom-Chemiker (Umweltchemie) Oliver Braun

geboren am 05.10.1978 in Erfurt

Gutachter:

1. Prof. Dr. Bernd Ondruschka

2. Prof. Dr. Karl-Ludwig Oehme

Tag der öffentlichen Verteidigung: 28.11.2007

Zur Beziehung zwischen Struktur und Lösungsmittleigenschaften von ionischen Flüssigkeiten mittels Headspace-Gaschromatographie

Der Einfluss der drei strukturbildenden Elemente von ionischen Flüssigkeiten - Anion, Kationseitenkette und Kationaminbase - auf die Lösungsmittleigenschaften von ionischen Flüssigkeiten wurde untersucht. Durch die Kombination von ausgewählten Analyten mit der Headspacegaschromatographie konnten Aussagen über einzelne Interaktionskräfte, z. B.: Dipolwechselwirkung und Wasserstoffbrückenausbildung, in ionischen Flüssigkeiten getroffen werden. Dank des systematischen Aufbaus der Untersuchungen war es möglich für einzelne Anwendungsprobleme einen Strukturvorschlag für eine optimierte ionische Flüssigkeiten zu liefern.

102 Seiten, 27 Abbildungen, 26 Tabellen

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Einführung in die Lösungsmittelproblematik und die ionischen Flüssigkeiten	2
2.1	Nachteile der klassischen Lösungsmittel	2
2.2	Ersatzmöglichkeiten für die klassischen Lösungsmittel	3
2.3	Lösungsmittel, Lösung und Solvataion	5
2.3.1	Grundlagen der Solvataion	5
2.3.2	Mikroskopische molekulare Wechselwirkungen: Lösungsmittelstruktur und Lösungsmittleigenschaften	7
2.3.3	Bestimmungsmethoden von Lösungsmittleigenschaften	11
2.4	Ionische Flüssigkeiten	17
2.4.1	Definition, Strukturen, Nomenklatur, Synthese und Besonderheiten	17
2.4.2	Chemisch-physikalische Eigenschaften und Toxikologie	20
2.4.3	Anwendungen aus der Forschung	21
2.4.4	Bestimmung der Lösungsmittleigenschaften von ionischen Flüssigkeiten	23
2.5	Methode zur Beurteilung der Struktur-Eigenschaftsbeziehung von ionischen Flüssigkeiten: Headspace-Gaschromatographie	27
2.5.1	Grundlagen der Headspace-Gaschromatographie	28
2.5.2	Bedeutung und Aussage von Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung	32
2.5.3	Auswahl der Analyten	33
2.5.4	Auswahl der ionischen Flüssigkeiten	36
3	Ergebnisse und Diskussion	37
3.1	Beurteilung der HS-GC-Methode zur Bestimmung der Struktur-Eigenschaftsbeziehung von ionischen Flüssigkeiten	37
3.1.1	Zusammenhang zwischen dem Dampfdruck eines Analyten und dem Messsignal	37
3.1.2	Einfluss von Verunreinigungen auf das Messsignal eines Analyten	39
3.1.3	Analyten und die Struktur-Eigenschaftsbeziehung von ionischen Flüssigkeiten	41
3.1.3.1	Strukturhomologe Analyten für n-Elektronen-Dispersionswechselwirkungen	42

3.1.3.2	Strukturhomologe Analyten für π -Elektronen-Dispersionswechselwirkungen	43
3.1.3.3	Vergleich von Analyten für Dispersionswechselwirkungen	44
3.1.3.4	Vergleich von Analyten für Wasserstoffbrückenakzeptorwechselwirkung	46
3.2	Berechnung von Dampfdrücken und Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung	47
3.3	Vergleich der Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung mit Literaturdaten	54
3.4	Beurteilung der Strukturmerkmale von ionischen Flüssigkeiten bezüglich ihrer Wechselwirkung mit den Analyten	60
3.4.1	Einfluss der Seitenkette am Kation	61
3.4.2	Einfluss des Anions	63
3.4.3	Einfluss des heterocyclischen Amingrundkörpers des Kations	65
3.5	Unterschiede in den Lösungsmitelegenschaften von 1-Hexyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat gegenüber 1-Hexyl-2,3-dimethylimidazoliumtetrafluoroborat	66
3.6	Pyridin als Analyt für Elektronenpaar-Donorwechselwirkungen	68
3.7	Ausgewählte Beispiele für Anwendbarkeit der HS-GC-Methode zur Beurteilung der Struktur-Eigenschaftsbeziehung von ionischen Flüssigkeiten	69
4	Praktische Arbeiten und durchgeführte Experimente	73
4.1	Verwendete Chemikalien	73
4.2	Verwendete Geräte	74
4.3	Vorarbeiten	75
4.3.1	Darstellung von ionischen Flüssigkeiten	75
4.3.2	Analytik von ionischen Flüssigkeiten	76
4.3.2.1	Bestimmung des Wassergehalts	76
4.3.2.2	Bestimmung von Halogenidrückständen	77
4.3.2.3	HPLC-UV-DAD-Umkehrphasen-Methode zur Quantifizierung von aromatischen Aminrückständen und zur Gehaltsbestimmung	77
4.3.2.4	UV-VIS-spektroskopische Quantifizierungsmethode für nichtaromatische Aminrückstände	80
4.3.3	Extraktion von aromatischen Aminbasenrückständen aus ionischen Flüssigkeiten und ternäres Phasenverhalten	82
4.4	Probenbereitung für die HS-GC-Untersuchungen	84

4.4.1	Messungen zur Bestimmung der Lösungsmittleigenschaften von ionischen Flüssigkeiten nach 2.5.1	85
4.4.2	Bestimmung des Responsefaktor eines Analyten und der Beleg für den linearen Zusammenhang von Dampfdruck und Messsignal	87
4.4.3	Einfluss der Verunreinigungen Wasser und Methylimidazol in [C ₆ mim]Cl auf das Messsignal von Toluol	87
4.5	Messbedingungen für die HS-GC-Untersuchungen	89
4.5.1	HS-GC-Einstellungen für die Analytsubstanzen	89
5	Zusammenfassung	93
6	Literaturverzeichnis	96

Anhang

Danksagung

Lebenslauf

Selbstständigkeitserklärung

Abkürzungen und Symbole

a	Regressionskoeffizient oder Blindwert
A	Peakfläche
A_p	stoffabhängige Konstante zur Dampfdruckermittlung
a_A	Parameter aus Abraham-Modell
A_L	Oberfläche des Flüssigkeitsfilms in der Gaschromatographie
A_S	Oberfläche des Trägers in der Gaschromatographie
b	Regressionskoeffizient oder Anstieg
b_A	Parameter aus Abraham-Modell
B_p	stoffabhängige Konstante zur Dampfdruckermittlung
c	Lichtgeschwindigkeit
c_A	Modellkonstante aus Abraham-Modell
c_i	Konzentration
c_K	Kohäsionsdruck
E_T	Übergangsenergie des ersten angeregten Zustandes
$\Delta G^{\circ}_{\text{latt}}$	Gitterenergie
$\Delta G^{\circ}_{\text{soln}}$	Gibbs-Energie der Lösung
$\Delta G^{\circ}_{\text{solv}}$	molare Standardsolvatations-Gibbs-Energie
h	Planck-Konstante
H	Henry-Konstante
$h^{\text{E}\infty}$	Lösungsenthalpie bei unendlicher Verdünnung
k	Geschwindigkeitskonstante einer chemischen Reaktion
k^{∞}	Kapazität bei der Rektifikation
k_0	Geschwindigkeitskonstante einer chemischen Reaktion in einem Referenzlösungsmittel
K_A	Adsorptionskoeffizient des Flüssigkeitsfilms in der Gaschromatographie
K_L	Gas-Flüssigkeit-Verteilungskoeffizient in der Gaschromatographie
$K_{o/w}$	Verteilungskoeffizient in n-Octanol und Wasser
K_p	Kondensationspunkt
k_R	Retentionsfaktor in der Gaschromatographie
K_S	Adsorptionskoeffizient des Trägers in der Gaschromatographie
l	Abstand der beiden entgegengesetzten Ladungen eines Dipols

L^{16}	Verteilungskoeffizient eines Stoffes zwischen Gasphase und Hexadecanphase
l_A	Parameter aus Abraham-Modell
m	Masse
m_L	Masse des Flüssigkeitsfilms in der Gaschromatographie
M_r	molare Masse
M_w	Mittelwert
n	Refraktionsindex
N_A	Avogadro-Konstante
n_i	Stoffmenge
p	Dampfdruck
p^0	Dampfdruck der Reinsubstanzen
p_k	kritischer Dampfdruck
$P_{o/w}$	Verteilungskoeffizient in n-Octanol und Wasser
p^s	Sättigungsdampfdruck
q	Betrag der beiden entgegengesetzten Ladungen eines Dipols
R	allgemeine Gaskonstante
R_2	Lösungsmitteldescriptor für Dispersion nach Abraham
r_A	Parameter aus Abraham-Modell
RF	Responsefaktor in der Gaschromatographie
RT	Retentionszeit
s	Standardabweichung
S_{12}^∞	Selektivität bei der Rektifikation
s_A	Parameter aus Abraham-Modell
t	Zeit
T	absolute Temperatur
T_k	kritische Temperatur
V	Volumen
V_L	Volumen der Flüssigphase in der Gaschromatographie
V_N^*	Nettoretentionsvolumen in der Gaschromatographie
x	Molenbruch
Y	Ionisierungsparameter
Z	Polaritätsparameter nach Kosower

α	Kamlet-Taft-Parameter für Wasserstoffbrücken-Donoreigenschaft
α_2^H	Lösungsmitteldescriptor für Wasserstoffbrücken-Donoreigenschaft nach Abraham
β	Kamlet-Taft-Parameter für Wasserstoffbrücken-Akzeptoreigenschaft
β_2^H	Lösungsmitteldescriptor für Wasserstoffbrücken-Akzeptoreigenschaft nach Abraham
γ	Aktivitätskoeffizient
γ^∞	Aktivitätskoeffizient bei unendlicher Verdünnung
δ	Hildebrand-Parameter
ε	Dielektrizitätskonstante
μ	permanentes Dipolmoment
μ_w	Lösungsmittelweichheit nach Marcus
ν	Wellenzahl
π^*	Kamlet-Taft-Parameter der Lösungsmittelpolarität
π_2^H	Lösungsmitteldescriptor für Polarität nach Abraham
φ^s	Fugazitätskoeffizient bei Sättigung
CT	Charge-Transfer
EPD	Elektronenpaardonor
EPA	Elektronenpaarakzeptor
DAD	Dioden-Array-Detector
DMF	N,N-Dimethylformamid
glc	Gas-Liquid-Chromatography
HBD	Wasserstoffbrückendonor
HBA	Wasserstoffbrückenakzeptor
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
HS-GC	Headspace-Gaschromatographie
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
IR	Infrarot
LLE	Liquid-Liquid-Equilibrium
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
PEG	Polyethylenglycol
UV	Ultraviolett

VIS	Visible
VLL	Vapour-Liquid-Equilibrium
VOC	Volatile Organic Compounds
WW	Wechselwirkung

1 Einleitung

Ionische Flüssigkeiten gewannen in den letzten 15 Jahren eine große Bedeutung in den Forschungslaboren, wie die nach wie vor wachsende Anzahl an Veröffentlichungen pro Jahr belegt^[1]. Hinzu kommen über 800 bis 2004 registrierte Patente, die Anwendungen mit ionischen Flüssigkeiten beinhalten^[2]. In diesen Arbeiten geht es um so verschiedene Felder wie die Analytik, die Separation, die Synthese, die Elektrochemie und die Ingenieurstechnik. Gleichfalls sind bereits eine große Anzahl von Übersichtsartikeln^[1;3;4] und Monographien sowie Bücher^[5-7] erschienen, die die bisher geleistete Arbeit auf dem Gebiet der ionischen Flüssigkeiten zusammenfassen.

Nur ein kleiner Teil der Veröffentlichungen beinhaltet Untersuchungen zu physikalischen oder gar chemisch/physikalischen Eigenschaften von ionischen Flüssigkeiten^[8]. Um aber das volle Potential von ionischen Flüssigkeiten als Lösungsmittel ausnutzen zu können, sind Forschungen auf diesem Gebiet unabdingbar. Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Beziehung zwischen der Struktur einer ionischen Flüssigkeit und ihren Lösungsmiteleigenschaften. Es ist seit längerem bekannt, dass der Austausch einzelner Strukturelemente zu mitunter drastischen Eigenschaftsveränderungen des Lösungsmittelverhaltens führt^[9;10]. Nur wenige veröffentlichte Arbeiten haben sich dieser Thematik mit sehr unterschiedlichen Untersuchungsmethoden genähert und keine umfassenden Ergebnisse geliefert^[11;12].

Ziel dieser Arbeit ist es, eine Messmethode zu finden, die eine systematische Untersuchung von ionischen Flüssigkeiten als alternatives Lösungsmittel zulässt. Die Systematik hierbei soll sich nicht nur auf die Strukturelemente, sondern auch auf verschiedene Lösungsmittelinteraktionen beziehen. Es soll dem Chemiker so ermöglicht werden, für eine Laboranwendung, die ein Lösungsmittel beinhaltet, die ionische Flüssigkeit zu finden, die ein optimales Eigenschaftsprofil besitzt. Mit der Methode soll dem Anwender ein Werkzeug in die Hand gegeben werden, dass das Kreieren eines Lösungsmittels erleichtert („designer solvents“)^[13].

Mit Hilfe der Headspace-Gaschromatographie soll eine große Anzahl an ionischen Flüssigkeiten auf verschiedene Solvatationskräfte hin untersucht werden. Die Unterteilung der Solvatationskräfte erfolgt hierbei nach Reichardt^[14]. Die gewonnenen Daten sollen dazu in die Lage versetzen, auch geringste Unterschiede in den Eigenschaften einzelner ionischer Flüssigkeiten sicher aufzudecken und ihre Relevanz für Anwendungen beurteilen zu können.

2 Einführung in die Lösungsmittelproblematik und die ionischen Flüssigkeiten

2.1 Nachteile der klassischen Lösungsmittel

Organische Lösungsmittel werden im großen Umfang während der Weiterverarbeitung von Produkten der chemischen Industrie zu Konsumgütern für den Endverbraucher eingesetzt. Sie weisen oft eine hohe Toxizität gegenüber Mensch und Umwelt auf, können sehr wirksame Brandbeschleuniger sein und werden als leicht verdampfbare organische Verbindungen (VOCs) in hohem Maß an die Atmosphäre abgegeben. Im Durchschnitt werden durch die chemische Industrie in Deutschland eine Milliarde Tonnen VOCs jährlich freigesetzt. Dies entspricht cirka der Hälfte der deutschen Gesamtemission^[15]. Die Industrieprozesse, die als Hauptemittenten genannt werden, sind die Oberflächenbehandlung und die Herstellung von Druckfarben.

Die VOCs gehören mit zu den Verursachern des troposphärischen, also des bodennahen Ozons. Die verstärkte Bildung des bodennahen Ozons während der Sommermonate ist auch als Sommersmog bekannt^[15].

Die Emissionen haben aber nicht nur direkte Wirkung auf die Umwelt, mit ihnen ist auch ein großer ökonomischer Verlust verbunden. Die Produktion zum Ausgleich der Verluste an Lösungsmitteln durch Emission zieht die gesamte Kette an chemischen Prozessen von der Petrochemie über Grundchemikalienbereitstellung bis hin zur verarbeitenden chemischen Industrie nach sich. Damit verbunden ist ein hoher Energieaufwand und Rohstoffverbrauch.

Das Ersetzen solcher organischen Lösungsmittel ist ein wesentlicher Bestandteil, den die Chemie für eine umwelt- und ressourcenschonende, mithin nachhaltige Entwicklung leisten kann.

Hierin aber liegt eine große Herausforderung. Ein alternatives Lösungsmittel sollte den folgenden oder wenigstens den meisten der folgenden Punkte entsprechen^[16]:

- im Prozess verbleiben und aus diesem nicht entfernt werden (recycling-fähig)
- leicht und ressourcenschonend herstellbar bzw. zugänglich sein
- eine geringe Human- und Ökotoxizität aufweisen
- einen sicheren Arbeitsumgang gewährleisten (etwa eine niedrige Entflammbarkeit)
- bei potentiell auftretenden Emissionen nicht zu schwerwiegenden Belastungen in Biosphäre, Hydrosphäre, Lithosphäre und Atmosphäre führen
- über die gewohnten Lösungsmiteleigenschaften verfügen oder diese übertreffen

- bei Einbinden in einen Prozess nicht mit einem völligen konzeptionellen Neuanfang verbunden sein.

Neben den nachhaltigen Aspekten können neue Lösungsmittel aber auch Verfahren und Prozesse ermöglichen, die mit dem beschränkten Portfolio an klassischen organischen Lösungsmitteln nicht zugänglich sind. So ist es denkbar, dass für schwierige Fragen aus der Synthese oder Extraktion gezielt Lösungsmittel geschaffen werden, die diesen besonderen Anforderungen Rechnung tragen. Die Entwicklung von „Designer Solvents“ wird als ein solcher Gedankenansatz genannt^[13].

2.2 Ersatzmöglichkeiten für die klassischen Lösungsmittel

Um die derzeit verwendeten Lösungsmittel vollständig oder zumindest teilweise zu substituieren, gibt es folgende Ansätze, die Verwendung von

- superkritischen Lösungsmitteln (vor allem Kohlendioxid)
- Wasser
- ionischen Flüssigkeiten
- fluorigen Phasen
- Polyethylenglycol (PEG)
- lösungsmittelfreien Systemen

Da sich diese Arbeit mit den ionischen Flüssigkeiten befasst, werden diese in einem gesonderten Abschnitt (2.4) eingeführt. Die restlichen Lösungsmöglichkeiten werden im Folgenden kurz beschrieben.

Bei den superkritischen Lösungsmitteln handelt sich um Verbindungen die bei Normalbedingungen als Gase oder Flüssigkeiten vorliegen (z.B. Kohlenstoffdioxid und Wasser), die dann durch Druck- und Temperaturerhöhung über ihren kritischen Punkt gebracht werden. Für Kohlenstoffdioxid liegen diese kritischen Werte für Temperatur und Druck bei $T_k = 31,1^\circ\text{C}$ und $p_k = 7142 \text{ kPa}$. Durch Variation der Temperatur und des Drucks über dem kritischen Punkt werden die Viskosität, Dichte und das Lösungsvermögen auf eine spezielle zu lösende Komponente abgestimmt^[17]. Zudem ist superkritisches Kohlenstoffdioxid nicht entzündlich, nicht toxisch, leicht zurückzuführen, und da es durch Luftkondensation gewonnen wird, trägt seine Freisetzung nicht zusätzlich zum Treibhauseffekt bei. Eine weitere

bemerkenswerte Eigenschaft ist das hohe Lösungsvermögen gegenüber molekularem Wasserstoff^[18]. Die großen Nachteile der überkritischen Prozessführung sind der Energieaufwand und die aufwendige Apparateauslegung. Das bekannteste Beispiel für den Einsatz von überkritischen Medien ist die Entkoffeinierung von Kaffee.

Mit seiner großen Polarität und dem Bestreben, Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden, ist Wasser unter normalen Bedingungen alles andere als ein Universallösungsmittel. Es ist nur sehr eingeschränkt für organische Reaktionen und homogene Katalyse geeignet. So führt seine hohe Polarität zu einer weitestgehenden Unlöslichkeit von organischen Substraten und zur Inhibierung der meisten Katalysatoren. Potentielle Katalysatoren müssen mit wasserlöslichen Liganden versehen werden^[19;20]. Der größte Nachteil für das Lösungsmittel Wasser ist seine hohe Verdampfungsenergie. Als Lösungsmittel interessant machen es: seine Verfügbarkeit, seine Ungiftigkeit, sein niedriger Preis und die durch etablierte Klärsysteme gewährleistete Rückführbarkeit. Ein industrieller Prozess, in dem Wasser als Lösungsmittel eingesetzt wird, ist die Hydroformylierung nach dem Ruhrchemie/Rhône-Poulenc-Verfahren^[21].

Die sogenannten fluorigen Phasen wurden erstmals eingesetzt, um katalytische Oxidationen mit molekularem Sauerstoff in einer homogenen apolaren Phase durchzuführen^[22]. Nach erfolgter Katalyse fallen die gebildeten polaren Produkte als separate Phase an. Zur Ausbildung solch einer fluorigen Phase werden Perfluoralkane, Perfluoralkylether und Perfluortrialkylamine eingesetzt. Als herausragender Vorteil ist die hohe Löslichkeit der Gase Sauerstoff und Kohlenstoffdioxid zu nennen (O_2 -Löslichkeit bei 25 °C in Perfluorheptan 54,8 Vol.-%; Ethanol 22,5 Vol.-%^[23]). Nebenbei sind diese perfluorierten Lösungsmittel nicht entzündbar, thermisch stabil und weisen keine akute Toxizität auf. Nachteilig wirkt sich ihre Anwendung auf die eingesetzten Katalysatorsysteme aus, die zur Löslichkeit und zum Oxidationsschutz ebenfalls mit perfluorierten Liganden versehen werden müssen, was den Preis des Lösungsmittelsystems in die Höhe treibt^[22]. Ein weiterer Nachteil ist die Entstehung von flüchtigen polyfluorierten Verbindungen, die bekanntlich zum Abbau der natürlichen atmosphärischen Ozon-Schicht beitragen.

Polyethylenglycol findet als Lösungsmittel hauptsächlich in der Pharmazie und der Biochemie Anwendung. Es ist nicht toxisch und seine Derivate (Ether) werden zur Aufreinigung von Proteinen und Nukleinsäuren, als Medium für die Enzymkatalyse und zur gesteuerten Wirkstoffabgabe (Medikamentierung) genutzt^[24]. Durch die hohe molare Masse und die strukturelle Verzweigung besitzt es nur einen geringen Dampfdruck, ist recycelbar und die gelösten Biomoleküle werden nicht denaturiert. Einige wenige Beispiele aus der

klassischen organischen Synthese sind in der Literatur zu finden, wie die erfolgreiche Durchführung der Heck-Reaktion in Polyethylenglycol^[25].

Für lösungsmittelfreie Synthesen bzw. Synthesen unter Verwendung von minimalen Mengen an Lösungsmittel gibt es die Möglichkeit kristalline organische Substanzen durch Vermengen in einem Mahlgefäß zur Reaktion zu bringen (Festkörperreaktion)^[26]. Die heterogene Reaktionsführung wird ebenfalls zu den lösungsmittelfreien Methoden gezählt. Hier werden flüssige oder gasförmige Substrate über einen geträgerten Katalysator geleitet. Auch kann ein alternativer Energieeintrag die Verwendung von Lösungsmitteln erübrigen. So wurde eine Hetero-Diels-Alder-Reaktion von 1,2-Diaza-1,3-butadienen mit Diethylazodicarboxylat, die in Benzen sehr langsam verläuft (30 Tage), in einen Mikrowellenreaktor lösungsmittelfrei übertragen, wodurch eine Beschleunigung der Reaktion auf sechs Stunden erzielt wurde^[27]. Das Hauptproblem bei allen lösungsmittelfreien Ansätzen ist die Übertragung von Laborversuchen auf den technischen Maßstab. Für den Transport, die Dosierung und vor allem für die Aufreinigungsschritte von Edukten und Produkten sind Lösungsmittel in der Industrie unabdingbar.

2.3 Lösungsmittel, Lösung und Solvation

Bevor auf den eigentlichen Gegenstand dieser Arbeit, die ionischen Flüssigkeiten, eingegangen wird, werden in diesem Abschnitt die wichtigsten Grundlagen über Lösungsmittel, Solvation- bzw. Lösungsvorgänge näher erläutert. Die ionischen Flüssigkeiten werden später aufbauend auf den Erkenntnissen zur Lösungsmitteltheorie betrachtet.

2.3.1 Grundlagen der Solvation

Lösungsmittel dienen in der chemischen Industrie als Transport- und Mischmedien für Edukte und Produkte. Während der Reaktion werden sie genutzt, um den Reaktionspartnern Wärmeenergie zuzuführen bzw. entstehende Wärme abzuführen und so für homogene Reaktionsbedingungen über die Zeit und im Volumen zu sorgen. Sie dienen somit dem Wärme- und Stofftransport. Durch Solvation erniedrigen Lösungsmittel die Energie von Übergangszuständen und die innere Energie von Verbindungen gegenüber der im Gaszustand.

Dadurch beeinflusst die Wahl des Lösungsmittels die Geschwindigkeit und auch die Gleichgewichtslage von Reaktionen^[28].

Als Lösung wird eine homogene flüssige Phase definiert, die aus mehr als einer Substanz in variablen Verhältnissen besteht. Die im Überschuss vorliegende Substanz wird im Allgemeinen als Lösungsmittel bezeichnet und die restlichen werden als die gelösten Stoffe angesehen^[29].

Aus thermodynamischer Sicht werden solche Lösungen ideal genannt, die dem Gesetz von Raoult folgen. Es besagt, dass das Verhältnis des Partialdampfdruckes (p_A) einer Komponente (A) zu ihrem Dampfdruck als Reinsubstanz (p_A^0) ihrer Molfraktion in der Lösung (x_A) entspricht^[29].

$$x_A = \frac{p_A}{p_A^0} \quad (2.3-1)$$

Solvatation liegt dann vor, wenn ein Molekül vollständig von einer Hülle aus Lösungsmittelmolekülen umgeben ist, wodurch alle assoziativen Wechselwirkungen zu anderen Molekülen der gleichen Art aufgehoben sind. Diese Lösungsmittelhülle wird durch intermolekulare Kräfte aufrechtgehalten. Die bei diesem Vorgang freiwerdende Energie wird als Solvationsenergie bezeichnet. Sie ist der Unterschied in der freien Gibbs-Energie, wenn ein Molekül aus der Gasphase (oder Vakuum) in ein Lösungsmittel überführt wird. Hieraus ergibt sich die molare Standardsolvations-Gibbs-Energie $\Delta G_{\text{solv}}^\circ$ ^[30].

$$\Delta G_{\text{solv}}^\circ = \Delta G_{\text{soln}}^\circ - \Delta G_{\text{latt}}^\circ \quad (2.3-2)$$

mit $\Delta G_{\text{soln}}^\circ$ – Gibbs-Energie der Lösung
 $\Delta G_{\text{latt}}^\circ$ – Gitterenergie oder auch Assoziationsenergie

Der Vorgang der Solvatation kann nach folgendem Modell beschrieben werden^[30;31]:

- I. Bildung einer Höhle im Verbund der Lösungsmittelmoleküle, um ein Molekül des gelösten Stoffes aufzunehmen (endergonischer Vorgang)
- II. Ausrichtung bzw. Neuorientierung der Lösungsmittelmoleküle im Nahbereich um das zu lösende Molekül (endergonischer Vorgang)

III. Aufnahme („Binden“) des Moleküls in die Lösungsmittelhöhle durch intermolekulare Wechselwirkungen (exergonischer Vorgang)

2.3.2 Mikroskopische molekulare Wechselwirkungen: Lösungsmittelstruktur und Lösungsmittleigenschaften

Ob die Moleküle einer zu lösenden Substanz von einem bestimmten Lösungsmittel solvatisiert werden oder nicht und in welchem Ausmaß, darüber entscheiden die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Molekülen. Die einfachste Orientierungshilfe ist die Regel, dass sich Gleiches in Gleichem löst. Hierbei werden vor allem die strukturellen Eigenschaften vergleichend herangezogen. In Wasser zum Beispiel sind kurzkettige Alkohole und Amine gut löslich. Aber es gibt Ausnahmen. Obwohl das polare und aprotische Acetonitril unbegrenzt mit Wasser mischbar ist, kann es im Gegensatz zu diesem auch Kohlenwasserstoffe (zum Beispiel Benzen) lösen.

Die intermolekularen Kräfte, die bei der Solvatisierung eine Rolle spielen, werden auch Van-der-Waals-Kräfte genannt und unterteilen sich in zwei Gruppen: Gerichtete nicht spezifisch wirkende Induktions- und Dispersionskräfte und die spezifischen gerichteten Kräfte^[14].

Die *nicht spezifisch wirkenden induktiven Dispersionskräfte* werden auch als Coulomb- oder Pol/Dipol-Kräfte bezeichnet. Zu ihnen zählen die Ion-Dipol-Wechselwirkung, die Dipol-Dipol-Wechselwirkung, die dipolinduzierte Dipol-Wechselwirkung und die spontane dipolinduzierte Dipol-Wechselwirkung^[14].

Alle elektrisch neutralen Moleküle mit einer unsymmetrischen Ladungsverteilung besitzen ein permanentes Dipolmoment μ . Der Betrag der beiden entgegengesetzten Ladungen ist q und ihr Abstand zueinander ist durch l gegeben.

$$\mu = q \cdot l \quad (2.3-3)$$

Die sehr starke Ion-Dipol-Wechselwirkung tritt auf, wenn Ionen in ein dipolares Lösungsmittel gebracht werden. Die Lösungsmittelmoleküle richten sich zum Beispiel so aus, dass ihr positiver Ladungsschwerpunkt dem Anion zugewandt ist. In Wasser bilden sich Hydrathüllen um die dissoziierten Ionen eines Salzes auf Grund der Ionen-Dipol-Kräfte. An die Hydrathülle eines Ions lagern sich weitere Ionen, die wiederum mit Wassermolekülen interagieren. So entstehen in wässrigen Salzlösungen Bereiche mit einer ausgeprägten Nahordnung.

Bei den Dipol-Dipol-Wechselwirkungen handelt es sich um schwächere Kräfte. Bringt man eine dipolare Substanz in ein dipolares Lösungsmittelmedium, richten sich die Moleküle der beiden Stoffe so zueinander aus, dass sie entweder als lineare Kette oder als antiparalleler Cluster vorliegen. Eine einfache Modellvorstellung hierzu ist in Abbildung 2-1 visualisiert.

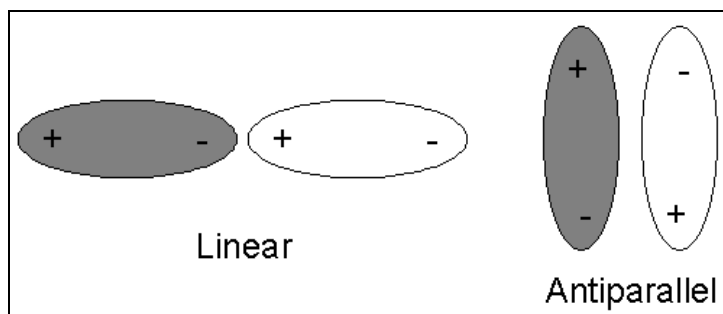


Abbildung 2-1 Mögliche Anordnung für Moleküle bei Dipol-Dipol-Wechselwirkung

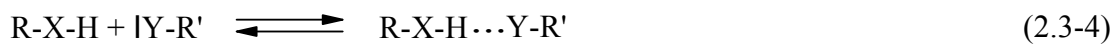
Die antiparallele Anordnung ist stabiler und wird von Molekülen bevorzugt, deren Ladungen in etwa gleichweit entfernt sind. Dipol-Dipol-Wechselwirkungen sind der Hauptteil der assoziativen Kräfte zwischen dipolaren organischen Lösungsmitteln, wie Dimethylsulfoxid und *N,N*-Dimethylformamid.

Wird ein Ion oder Dipol in ein Medium aus einem unpolaren Lösungsmittel gebracht, bilden sich ebenfalls schwache dipolinduzierte Dipol-Wechselwirkungen aus. Im Nahbereich um das Ion wird eine Ladungsaufspaltung in den Lösungsmittelmolekülen induziert. Diese ermöglicht es dem unpolaren Lösungsmittel, das Ion ähnlich zu solvatisieren, wie bei der Ion-Dipol-Wechselwirkung.

Die wichtigste Dipol-Wechselwirkung, die für alle organischen Lösungsmittel gilt, ist die spontane dipolinduzierte Dipol-Wechselwirkung. Durch die kontinuierliche Bewegung der Elektronen in ihren Orbitalen wird immer auch ein kleines Dipolmoment verursacht. Hierdurch kommt es zu einer fluktuierenden Polarisierung des Elektronensystems im Nachbarmolekül. Die Bewegungen der Elektronen können sich der Art synchronisieren, dass eine schwache anziehende Kraft auch zwischen zwei gänzlich unpolaren Molekülen resultiert. Diese auch Dispersions- oder London-Wechselwirkung genannte Kraft wirkt nur auf sehr kurze Distanzen. Sie ist am stärksten in großen Molekülen mit leicht zu polarisierendem Elektronensystem (π -Elektronensystem) und erklärt die Löslichkeit von zum Beispiel Anthracen in Benzen. Die Dispersionskräfte sind von ihrer Größenordnung her mit den Dipol-Dipol-Wechselwirkungen vergleichbar.

Im Gegensatz zu den unspezifischen gerichteten Induktions- und Dispersionskräften sind die *spezifisch gerichteten Kräfte* immer stöchiometrisch exakt beschreibbar. Untergliedert werden sie in die Wasserstoffbrückenbindung und die Elektronenpaardonor/Elektronenpaarakzeptor Wechselwirkung (EPD/EPA WW)^[14].

Um zwischen zwei Molekülen eine Wasserstoffbrückenbindung ausbilden zu können, muss in einem Molekül ein Wasserstoffbrückendonator (HBD) R–X–H vorhanden sein und im anderen Molekül eine Gruppe als Wasserstoffbrückenakzeptor (HBA) |Y–R' befähigt sein. X und Y sind hierbei Elemente mit einer höheren Elektronegativität als Wasserstoff und Y verfügt zusätzlich über ein freies Elektronenpaar.



Neben dieser, in Gleichung 2.3-4 wiedergegebenen intermolekularen Wasserstoffbrücke gibt es auch intramolekulare Wasserstoffbrücken.

Im Allgemeinen kann gesagt werden: Wenn ein kovalent gebundenes Wasserstoffatom eine zweite Bindung mit einem weiteren Atom eingeht, dann spricht man bei der zweiten Bindung von einer Wasserstoffbrückenbindung.

Verschiedene Heteroatomfunktionen sind dazu in der Lage, Wasserstoffbrücken auszubilden. Es folgt eine Auflistung in Tabelle 2.1.

Tabelle 2.1 Möglichkeiten der Wasserstoffbrückenausbildung

Wasserstoffbrückenstärke	Beispiel
Stark	O–H \cdots O; O–H \cdots N; N–H \cdots O
Schwach	N–H \cdots N
Sehr schwach	Cl ₂ C–H \cdots O

Die Bindungsdissoziationsenthalpien für Wasserstoffbrückenbindungen liegen zwischen 13 und 42 kJ/mol. Damit sind sie zehnmal schwächer als eine kovalente Einfachbindung, aber auch zehnmal stärker als die zuvor behandelten unspezifischen Dipol- und Dispersionswechselwirkungen.

Die zweite Art der spezifischen gerichteten Solvatationsinteraktionen ist die Elektronenpaardonor/Elektronenpaarakzeptorwechselwirkung (EPD/EPA WW). Die gebildeten Molekülverbände werden auch charge-transfer Komplexe genannt. Ein Molekül

kann als EPD fungieren, wenn es über ein besetztes, energetisch hohes Molekülorbital verfügt (siehe Tabelle 2.2).

Tabelle 2.2 Voraussetzungen für Elektronenpaardonoreigenschaft (EPD) im Molekül

Art des EPD	Beschreibung
n-EPD	„einsames“ Elektronenpaar von Heteroatomen (R_2O , R_3N , R_2SO)
σ -EPD	eine σ -Bindung (R-Halogen, Cyclopropan)
π -EPD	Elektronenpaar von ungesättigten und aromatischen Verbindungen

Ein EPA braucht seinerseits ein unbesetztes, energetisch niedriges Orbital (siehe Tabelle 2.3).

Tabelle 2.3 Voraussetzungen für Elektronenpaarakzeptoreigenschaft (EPA) im Molekül

Art des EPA	Beschreibung
v-EPA	leeres Valenzorbital von Metalatomen
σ -EPA	ein nicht bindendes σ -Orbital
π -EPA	durch elektronenziehende Gruppen geschwächte π -Bindungen

Im Durchschnitt liegen die freien Bildungsenthalpien für EPD/EPA-Wechselwirkungen zwischen denen von Wasserstoffbrücken und denen von unspezifischen Interaktionen. Einen π -EPD/ π -EPA Komplex bilden unter anderem Hexamethylbenzen und Chloranil. π -EPD/ σ -EPA Komplexe werden beispielsweise von Aromaten und Halogenalkenen ausgebildet.

Zu den Solvatationswechselwirkungen können noch die sogenannten solvophoben Wechselwirkungen gezählt werden^[14]. Derartige Phänomene sind nur bei Interaktionen zwischen dem sehr polaren und Wasserstoffbrücken ausbildenden Wasser und gänzlich unpolaren Verbindungen bekannt. Obwohl Wasser gesättigte Kohlenwasserstoffe abstößt, lösen sie sich zu einem gewissen Maße exergonisch. Erklärt wird dies durch eine dichtere Packung der Wassermoleküle im Nahbereich um das Kohlenwasserstoffmolekül, wodurch eine Strukturhöhung innerhalb der Wassercluster erreicht wird, die auch als lokale „Eisberge“ bekannt sind. Als ein Beleg für diesen Effekt wird die Bildung von Gashydraten, sogenannte Clathrate, angesehen.

2.3.3 Bestimmungsmethoden von Lösungsmittleigenschaften

Mit Hilfe von makroskopischen physikalischen Größen, wie der Dielektrizitätskonstante, lässt sich auf das Solvatationsvermögen von Lösungsmitteln gegenüber anderen organischen Substanzen schließen.

Wichtige physikalische Größen zur Lösungsmittelbeschreibung sind in Tabelle 2.4 aufgeführt.

Tabelle 2.4 Physikalische Konstanten zur makroskopischen Beschreibung von Lösungsmittleigenschaften^[32]

Physikalische Konstante	Beschreibung
Kohäsionsdruck c_K (auch kohäsive Energiedichte)	Gibt die totale molekulare Kohäsion pro Volumen Lösungsmittel an. c ist für polare Verbindungen hoch ($c_{K \text{ Wasser}} = 2294 \text{ MPa}$; $c_{K \text{ Formamid}} = 1568 \text{ MPa}$) und für unpolare klein ($c_{K \text{ Cyclohexan}} = 285 \text{ MPa}$; $c_{K \text{ Perflouro-}n\text{-heptan}} = 151 \text{ MPa}$). Intermolekulare Wasserstoffbrücken erhöhen c zusätzlich. Der Kohäsionsdruck spiegelt Dispersionskräfte, Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen wider.
Löslichkeitsparameter oder Hildebrand-Parameter δ	Ist die Quadratwurzel aus dem Kohäsionsdruck c und dient zur Vorhersage der Löslichkeit einer Substanz in einem Lösungsmittel. Die Löslichkeit erhöht sich, wenn sich die Werte für δ der beiden Substanzen annähern. Wenn die Differenz $\Delta\delta \leq 3 \text{ MPa}^{1/2}$ ist, sind zwei Flüssigkeiten mischbar.
Permanentes Dipolmoment μ	Wird als Maß zur Lösungsmittelpolaritätseinteilung genutzt ohne dabei spezifische Lösungsmittelinteraktionen zu berücksichtigen ($\mu_{\text{Tetrachlormethan}} = 0,0 \text{ Cm}$; $\mu_{\text{Nitrobenzen}} = 14,0 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$).
Dielektrizitätskonstante ε	Liefert wie das Dipolmoment einen Richtwert zur Polaritätsbestimmung. Darüber hinaus wird aber auch die Befähigung eines Moleküls zur Bildung eines induzierten Dipols wiedergegeben.

Tabelle 2.4 (fortgesetzt) Physikalische Konstanten zur makroskopischen Beschreibung von Lösungsmittleigenschaften^[32]

Physikalische Konstante	Beschreibung
Refraktionsindex n	Lösungsmittel mit einem gut polarisierbaren Elektronensystem weisen im Allgemeinen auch einen hohen Refraktionsindex auf. Iodbenzen hat mit $n_D^{20} = 1,6200$ (D-Linie von Natrium) einen sehr großen Wert. Zum Vergleich beträgt der Wert von n -Hexan $n_D^{20} = 1,3749$ (D-Linie von Natrium). Es lassen sich also die Dispersionswechselwirkungen innerhalb einer Lösung mit Hilfe von n abschätzen.

Werden diese physikalischen Werte zur Lösungsmittelpolaritätsbestimmung mit der Befähigung von Lösungsmitteln, als Protonendonatoren oder –akzeptoren zu fungieren, mit der Brønsted-Lowry-Theorie für Säuren und Basen zusammengebracht, so gelingt die Einteilung von Lösungsmitteln in drei Kategorien wie in Tabelle 2.5^[28] abgebildet: apolare und aprotische Lösungsmittel, polare (dipolare) und protische Lösungsmittel und polare (dipolare) und aprotische Lösungsmittel.

Tabelle 2.5 Eine Einteilung der Lösungsmittel nach Polarität unter Zuhilfenahme der Dielektrizitätskonstante ϵ ^[28]

Polarität	Beispiel
Unpolar und schwach polar	Kohlenwasserstoffe ($\epsilon = 2$)
	Ether (Diethylether, $\epsilon = 4,2$)
Polar protisch	Wasser ($\epsilon = 78$)
	Alkohole
	Carbonsäuren
	Ammoniak
Polar aprotisch	Formamid ($\epsilon = 109$)
	Aceton ($\epsilon = 20$)
	Acetonitril ($\epsilon = 37$) Dimethylsulfoxid ($\epsilon = 47$)

Die Auflistung von Lösungsmitteln nach ihrer Polarität wird elutrope Reihe^[33] genannt. Gemeinhin werden diese makroskopischen physikalischen Größen mit der Lösungsmittelpolarität in Verbindung gebracht. Definiert man aber die Polarität eines Lösungsmittels als die Summe seiner mikroskopischen molekularen Wechselwirkungen (siehe Abschnitt 2.3.2), so braucht es andere empirische Messmethoden, um eine Vorstellung über seine Solvatationseigenschaften zu gewinnen, die im Folgenden diskutiert werden.

Reaktionsraten bzw. Kinetiken^[34]

Aus der Tatsache heraus, dass sich Reaktionsgeschwindigkeiten durch die Wahl des Lösungsmittels stark beeinflussen lassen, können aus kinetischen Untersuchungen Lösungsmittelleigenschaften abgeleitet werden. Die wichtigste Reaktion ist der lösungsmittelassistierte Zerfall einer Verbindung RX in seine Ionen R⁺ und X⁻. Diese Ionisierung wird durch polare und protische Lösungsmittel katalysiert. Aus den Geschwindigkeitskonstanten k wurde ein Ionisierungsparameter Y definiert:

$$Y = \lg k^{\text{RX}} - \lg k_0^{\text{RX}} \quad (2.3-5)$$

k_0 ist die Geschwindigkeitskonstante in einem Referenzlösungsmittel. Bei ihrer Einführung der Y -Skala nutzten Grunwald und Winstein tert-Butylchlorid als Substrat und wässriges Ethanol als Referenzlösung^[35]. Wasser nimmt hiernach für Y einen Wert von 3,493 an und Ethanol -2,033.

Gleichgewichtsmessungen^[36]

Gleichgewichtskonstanten können abhängig vom Lösungsmittelmedium sein. So können aus einigen Gleichgewichten empirische Parameter abgeleitet werden, die sich direkt auf Lösungsmittelwechselwirkungen beziehen (siehe Tabelle 2.6).

Tabelle 2.6 Übersicht zu chemischen Gleichgewichten, die sich durch die Art des Lösungsmittels messbar beeinflussen lassen^[36]

Elektronenpaardonorvermögen des Lösungsmittels:

Für die beiden folgenden Systeme werden die Komplexbildungsenthalpien kalorimetrisch bestimmt.



D: steht für das Lösungsmittel. Aus beiden Gleichungen lässt sich über die Bildungsenthalpien eine Donorskala ableiten, wobei große Beträge für starke Elektronenpaardonatoren stehen.

Hydrophobizität:

Die Verteilung eines Lösungsmittels zwischen einer wässrigen und einer organischen Phase, hier: n-Octanol.

$$K_{o/w} = \frac{c_i(\text{n - Octanol})}{c_i(\text{Wasser})} \equiv P_{o/w} \quad (2.3-8)$$

c_i ist die Konzentration des Lösungsmittels in den beiden Phasen und K bzw. P ist der Verteilungskoeffizient. $\lg P_{o/w}$ wird als Hydrophobizitätsparameter verwendet ($\lg P_{o/w}$ n-Hexan = 3,90; $\lg P_{o/w}$ Dimethylsulfoxid = -1,35).

Weichheit von Lösungsmitteln:

Mit Hilfe der Messung von Gibbs-Energien des Ionentransfers aus der wässrigen in die Lösungsmittelphase stellte Marcus eine Skala der Lösungsmittelweichheit (μ) auf^[37]. μ_W definiert sich wie folgt (W: Wasser; S: Lösungsmittel):

$$\mu_W = \left\{ \frac{1}{2} [\Delta G_t^\circ(\text{Na}^+, \text{W} \rightarrow \text{S}) + \Delta G_t^\circ(\text{K}^+, \text{W} \rightarrow \text{S})] - \Delta G_t^\circ(\text{Ag}^+, \text{W} \rightarrow \text{S}) \right\} \frac{1}{100} \quad (2.3-9)$$

Na^+ und K^+ sind harte Kationen und Ag^+ ist weich. Wasser hat per Definition einen Wert $\mu_W = 0$. Beispiele: $\mu_W; \text{Pyridin} = 0,64$; $\mu_W; \text{N,N-Dimethylformamid} = 1.35$.

Spektroskopische Messungen^[38]

Neben den spektroskopischen Methoden IR und NMR wird vor allem die UV/Vis-Spektroskopie genutzt, um Vergleichsgrößen für Lösungsmiteigenschaften zu erhalten. Die sogenannten solvatochromen Farbstoffe sind leicht zu handhaben, es gibt bereits eine große Anzahl an Vergleichsdaten in Form von unterschiedlichen Skalen.

Die erste Lösungsmittelvergleichsskala auf der Basis von UV/Vis-Studien stammt von Kosower aus dem Jahre 1958^[39]. Er benutzte die längste Wellenlänge des intermolekularen charge-transfer (CT) Überganges von 1-Ethyl-4-(methoxycarbonyl)pyridiniumiodid. Der erste angeregte Zustand besteht aus einem Radikalpaar. Im elektronischen Grundzustand liegt die Verbindung als ein Ionenpaar vor, das durch polare Lösungsmittel stabilisiert wird, die eine hypsochrome Verschiebung der längsten CT-Bande hervorrufen. Kosower definierte den Polaritätsparameter Z (in kcal/mol) für Lösungsmittel als die molare Übergangsenergie E_T der CT-Absorptionsbande von 1-Ethyl-4-(methoxycarbonyl)pyridiniumiodid in einem gegebenen Lösungsmittel.

$$E_T = h \cdot c \cdot \nu \cdot N_A \equiv Z \quad (2.3-10)$$

mit h – Planck-Konstante
 c – Lichtgeschwindigkeit
 ν – Anregungswellenzahl
 N_A – Avogadro-Konstante

Je höher die stabilisierende Wirkung des Lösungsmittels auf den Grundzustand des Moleküls ist, desto größer ist die Übergangsenergie und somit auch der Z -Wert ($Z_{\text{Wasser}} = 94,6$ kcal/mol; $Z_{\text{Benzen}} = 54,0$ kcal/mol).

Eine der umfassendsten Polaritätsskalen für Lösungsmittel beinhalten UV/VIS-spektroskopische Untersuchungen mit solvatochromen Pyridinium- N -phenolatbetainen (siehe Abbildung 2-2).

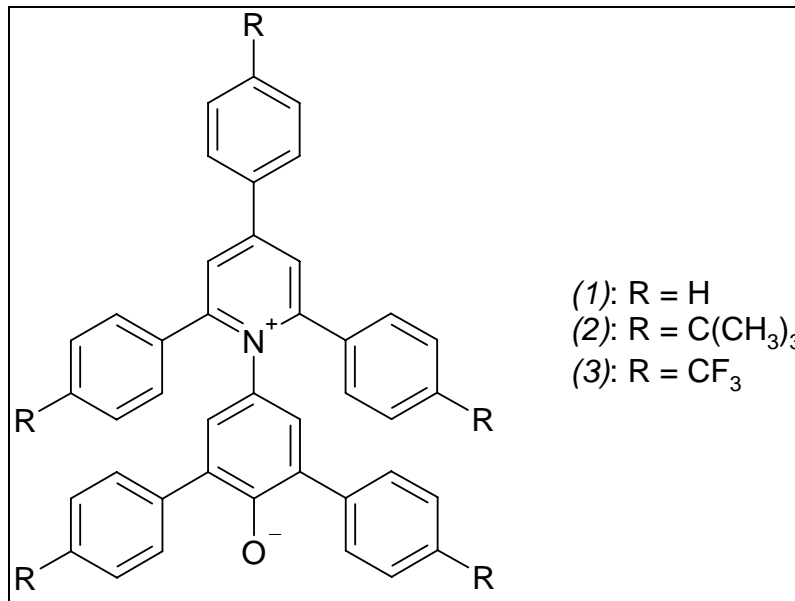


Abbildung 2-2 Struktur der drei am häufigsten verwendeten Pyridinium-*N*-phenolatbetaine zur Bestimmung der Lösungsmittelpolarität

Von Dimroth und Reichardt eingeführt, haben die Pyridinium-*N*-phenolatbetaine den Vorteil, dass ihre längste absorbierende Wellenlänge weit im sichtbaren Bereich liegt und ein Wechsel der Lösungsmittelpolarität mit dem bloßen Auge leicht ersichtlich ist^[40]. Der abgeleitete Polaritätsparameter $E_T(30)$ entspricht ebenfalls der Übergangsenergie der längsten Absorptionsbande ($E_T(30)_{n\text{-Hexan}} = 31,0 \text{ kcal/mol}$; $E_T(30)_{\text{Water}} = 63,1 \text{ kcal/mol}$). Die 30 steht für den Farbstoff (1) in Abbildung 2-2, der auch als Reichardt-Betainfarbstoff bekannt ist. Durch Substitution in Parastellung an den Phenylresten lässt sich die Löslichkeit des Betainfarbstoffes in verschiedenen Lösungsmitteln steuern (siehe Abbildung 2-2, Verbindungen (2) und (3)).

Aufbauend auf den solvatochromen Untersuchungen führten Kamlet und Taft eine solvatochrome Vergleichsmethode mit drei Lösungsmittelparametern α , β und π^* ein^[41-43]. Die Werte resultieren aus normierten Wellenzahlverschiebungen. Der α -Parameter steht für die Eigenschaft eines Lösungsmittels, Wasserstoff für eine Wasserstoffbrückenbindung zu liefern (HBD). Um α zu bestimmen, werden Farbstoffe wie 4-Nitroanisol und Pyridinium-*N*-phenolat verwendet. β ist entsprechend die Wasserstoffbrückenakzeptoreigenschaft (HBA) eines Lösungsmittels und wird mit Hilfe von 4-Nitroanilin und *N,N*-Diethyl-4-nitroanilin ermittelt. Bei π^* handelt es sich um einen Parameter, der die Lösungsmittelpolarität bzw. -polarisierbarkeit ähnlich der oben genannten Z - und $E_T(30)$ -Werte angibt. Die tabellierten Kamlet-Taft-Parameter sind statistisch gemittelte Werte aus verschiedenen normierten empirischen Messverfahren, meistens jedoch aus der solvatochromen Spektroskopie.

2.4 Ionische Flüssigkeiten

In diesem Abschnitt werden die für diese Arbeit relevanten Fakten über ionische Flüssigkeiten sowie eine kurze Einführung in die Forschung zur Anwendung gegeben.

2.4.1 Definition, Strukturen, Nomenklatur, Synthese und Besonderheiten

Der Begriff ionische Flüssigkeit beschreibt eine Flüssigkeit, die ausschließlich aus ionischen Komponenten besteht, im Gegensatz zu Salzlösungen, die aus dissoziierten Salzen und ungeladenen Lösungsmittelmolekülen zusammengesetzt sind. Um eine Abgrenzung zu Salzschnmelzen zu schaffen, wurde der Schmelzpunkt für ionische Flüssigkeiten kleiner/gleich 100°C festgelegt. Auf Grund der historischen Abfolge, der sich über die Jahre veränderten Forschungsgebiete um die ionischen Flüssigkeiten, werden sie in sogenannte Generationen unterteilt^[44]:

1. Generation: Sie wurde als Elektrolyt für elektrochemische Anwendung entwickelt (Batterien) und besteht aus großen sperrigen organischen Kationen wie 1,3-Dialkylimidazolium und 1-Alkylpyridinium und aus Halogeniden und Haloaluminaten wie $[\text{AlCl}_4]^-$ als Anionen. Auf Grund ihres über AlCl_3 -Zugabe regulierbaren Lewis-sauereren Charakters wurden sie für entsprechende Katalysereaktionen (z.B.: Friedel-Crafts-Alkylierung^[45]) eingesetzt. Allen ionischen Flüssigkeiten dieser Gruppe ist eine hohe Hygroskopie und zum Teil auch Hydrolyseempfindlichkeit (die Haloaluminat^[46]) zu eigen.
2. Generation: In dieser wurden die aus der ersten Generation bekannten Kationen zum Teil mit polyfluorierten und anderen hydrophoben Anionen kombiniert. Mit den verbreiteten Anionen $[\text{PF}_6]^-$, $[\text{BF}_4]^-$ und Bis{(trifluormethyl)sulfonyl}amid $[\text{NTf}_2]^-$ bildet Wasser zumeist zwei Phasen aus. Die ionischen Flüssigkeiten der zweiten Generation sind der Hauptgegenstand vieler aktueller Forschungsarbeiten und werden als Ersatz der bisherigen Lösungsmittel auf einigen Gebieten diskutiert.

3. Generation: Ionische Flüssigkeiten mit funktionellen Strukturmerkmalen wie Carboxyl-, Hydroxyl- und Aminogruppen am Kation werden hier hinzu gezählt. Durch die Funktionalisierung sollen die Eigenschaften gezielt auf bestimmte Anwendungen hin modifiziert werden (task-specific).

Wegen der sehr allgemein gefassten Definition für ionische Flüssigkeiten ergibt sich eine große strukturelle Vielfalt. Eine Auswahl der häufigsten Strukturelemente, die zur Bildung von ionischen Flüssigkeiten genutzt werden, ist in Abbildung 2-3^[1] zu finden.

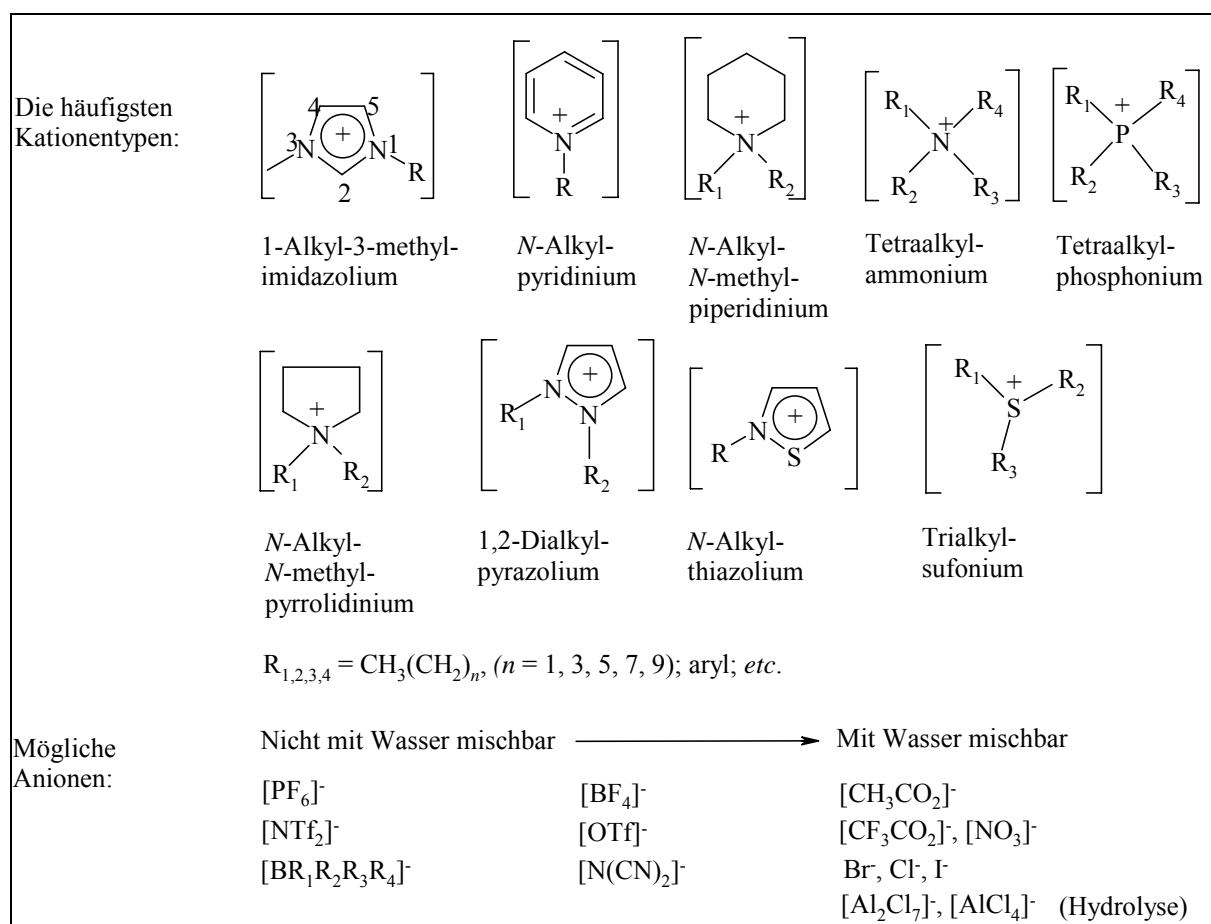


Abbildung 2-3 Übersicht über die häufigsten Kationen und Anionen, die in ihrer Kombination zur Bildung von ionischen Flüssigkeiten genutzt werden, sowie das Verhalten der Anionen gegenüber Wasser^[1]

IUPAC führt 1-Hexyl-3-methylimidazoliumbis{(trifluormethyl)sulfonyl}amid $[\text{C}_6\text{mim}][\text{NTf}_2]$ als die Standardverbindung für ionische Flüssigkeiten^[47].

Eine allgemeine Syntheseroute der häufigen 1,3-Dialkylimidazoliumsalze ist in Abbildung 2-4^[1] dargestellt.

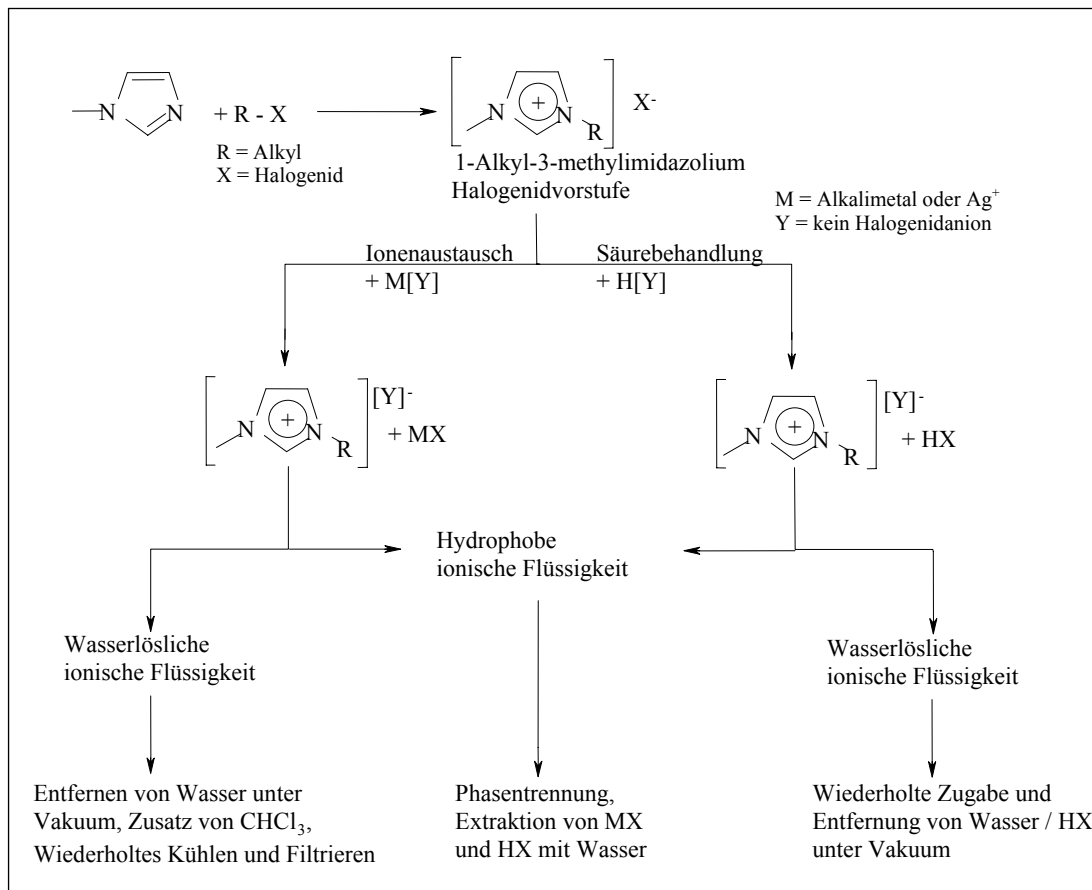


Abbildung 2-4 Methode zur Synthese von ionischen Flüssigkeiten über Quaternisierung eines Amins mit anschließendem Anionenaustausch am Beispiel des 1-Methylimidazols^[1]

Die Nomenklatur der Kurzbezeichnungen für ionische Flüssigkeiten hat folgende Regeln^[1]:

- Alle mehratomigen Ionen werden in eckige Klammern geschrieben.
- Die Trivialnamen und die IUPAC-Bezeichnungen werden abgekürzt, z.B.: 1-Methylimidazol – mim; Pyridin – py; Bis{(trifluormethyl)sulfonyl}amid – $[\text{NTf}_2]^-$.
- Die aliphatischen Seitenketten werden in der Form C_n angegeben, z.B.: 1-Butyl-3-methylimidazolium – $[\text{C}_4\text{mim}]^+$.
- Für Phosphonium- und Ammoniumkationen wird $[\text{PC}_w\text{C}_x\text{C}_y\text{C}_z]^+$ oder $[\text{P}_{wxyz}]^+$ geschrieben, wobei die Indices w, x, y und z die Länge der aliphatischen Ketten angeben.

Ionische Flüssigkeiten haben einen entscheidenden Vorteil gegenüber klassischen Lösungsmitteln. Wenn die ionische Flüssigkeit aus stabilen Ionen aufgebaut ist, so ist ihr Dampfdruck bis zu ihrer Zersetzungstemperatur vernachlässigbar klein^[1]. Typische Zersetzungserscheinungen treten ab ca. $200 - 300^\circ\text{C}$ ^[48;49] auf. Somit werden

Lösungsmittlemissionen bei herkömmlichen Reaktionsprozessen unterbunden. Auch der Flammpunkt liegt weit über dem bekannter organischer Lösungsmittel.

Neben diesen Eigenschaften, die ein hohes Maß an Sicherheit in die chemische Reaktionstechnik einbringen, ist es vor allem ihr hervorragendes Lösungsvermögen von organischen Substraten, die ionische Flüssigkeiten als alternative Lösungsmittel empfehlen^[50]. Es ist bekannt und belegt, dass ionische Flüssigkeiten trotz ihres ionischen Charakters alles andere als reine polare Lösungsmittel, wie etwa Wasser, sind^[12]. Durch ihre strukturelle Vielfalt sind ionische Flüssigkeiten praktisch auf jede Lösungsmittelaufgabe optimal einstellbar. Das Problem mit diesem „Designer-Solvents-Ansatz“ ist es jedoch, das Optimum in der Struktur-Eigenschaftsbeziehung zu finden. Welches Strukturmerkmal beeinflusst welche Lösungsmittleigenschaft einer ionischen Flüssigkeit in welchem Umfang? Dieses Fragenkonstrukt ist das zentrale Thema der vorliegenden Arbeit.

2.4.2 Chemisch-physikalische Eigenschaften und Toxikologie

Ein interessantes Kennzeichen, das ionische Flüssigkeiten von anderen Lösungsmitteln unterscheidet, ist die elektrische Leitfähigkeit^[51]. In Cyclovoltametrie-Anwendung weisen ionische Flüssigkeiten im allgemeinen ein elektrochemisches Potentialfenster von 3,0 bis 6,4 Volt auf^[1].

Die Viskosität der häufig verwendeten Imidazoliumflüssigkeiten ist abhängig von der Art des Anions und der Länge der Alkylseitenkette^[52]. Für die Seitenkette gilt^[1]: Gleichmäßige Zunahme der Viskosität bis Länge $n = 12$, ab $n = 12$ stark erhöhte Viskosität. Bei Temperaturen größer 60 °C erniedrigen sich die Viskositätswerte für ionische Flüssigkeiten mit Kettenlängen $n < 12$ und nähern sich einander an. Für Kettenlängen $n > 12$ hingegen bleibt die Viskosität mit zunehmender Temperatur nahezu unverändert hoch. Die Symmetrie und die molare Masse des Anions haben mitunter einen großen Einfluss auf die Viskosität sowie den Schmelzpunkt von ionischen Flüssigkeiten. So sind die Chloride der kurzkettigen Imidazoliumsalze bei Raumtemperatur fest bis honigartig, während die homologen $[\text{NTf}_2]^-$ -Salze allesamt gut handhabbare Flüssigkeiten sind. Die Viskositäten bei Raumtemperatur für ionische Flüssigkeiten decken den Bereich von 0,02 bis 2 Pa s ab^[1].

Auch die Dichte von ionischen Flüssigkeiten wird durch die Wahl der Strukturelemente stark beeinflusst:

- Kurze Ketten erhöhen die Dichte^[53].

- Mit Phosphoniumsalzen sind Dichten kleiner 1 g/cm³ möglich^[1].
- Große, polyfluorierte Anionen erhöhen die Dichte. Für das Kation [C₆mim]⁺ ergibt sich bei 20°C mit Cl⁻ eine Dichte von 1,05 g/cm³, mit [BF₄]⁻ 1,15 g/cm³ und mit [NTf₂]⁻ 1,37 g/cm³^[54].

Nur ein sehr kleiner Teil der bisherigen Veröffentlichungen, die sich mit ionischen Flüssigkeiten befassen, präsentieren Ergebnisse von toxikologischen Untersuchungen^[1]. Eine eingehende Studie fehlt bis dato zur Gänze. Die ersten Ergebnisse zur Akuttoxizität legen jedoch einen Trend bezüglich der Seitenkettelänge nahe^[55-57]. Mit Erhöhung der Methylengruppenanzahl der aliphatischen Seitenkette am Kation geht eine Erhöhung der Lipophilie einher. Langkettige ionische Flüssigkeiten können leichter von Zellmembranen aufgenommen und in den Zellen gespeichert werden, wo sie als zellfremder Bestandteil akuttoxisch aktiv werden.

Die Lösungsmitelegenschaften von ionischen Flüssigkeiten werden zusammen mit den hierfür angewendeten empirischen Messmethoden in Abschnitt 2.4.4 abgehandelt.

2.4.3 Anwendungen aus der Forschung

In den vergangenen Jahren wurden ionische Flüssigkeiten für viele Anwendungsgebiete im Labormaßstab getestet^[1]. Das Hauptaugenmerk liegt hierbei auf Trenntechniken, Elektrochemie und organischer Synthese. Auf dem Gebiet der Katalysereaktionen in ionischen Flüssigkeiten gibt es viele Arbeiten. Vorteile hier liegen in der Recyclingfähigkeit eines homogen gelösten Katalysators in der ionischen Phase, während die unlöslichen Produkte entweder in eine andere Phase übergehen oder eine eigene Phase ausbilden. Neben der reinen Solvation von Katalysatoren und Reaktanten fungieren die ionischen Flüssigkeiten aber mitunter auch als Liganden, Co-Katalysatoren oder selbst als Katalysator^[1]. Auch der Einsatz als Lösungsmittel^[10;58] in Zellulose verarbeitenden Prozessen (Faserspinnen, Derivatisieren) sei hier erwähnt.

Die Tabelle 2.7 führt einige Forschungsanwendungen beispielhaft auf.

Tabelle 2.7 Übersicht über Forschungsanwendungen von ionischen Flüssigkeiten

Anwendungsgebiet	Beispiel
Separation	<ul style="list-style-type: none"> - Entschwefelung von Dieseltreibstoff^[59;60] - Abtrennung von Ethanol aus dem Antiklopfmittel tert-Amylethylether^[61;62] - Extraktion von Phenolverbindungen aus Wasser^[63] und von Aromaten aus Aliphaten^[64] - Extraktionsmittel in der Festphasenmikroextraktion für Alkylbenzene in Lackfarben^[65] - Extraktion von Alkali- und Erdalkalimetallen von wässrigen Phasen mit Hilfe von Kronenethern^[66] - Abtrennung von Kohlenstoffdioxid aus Gasgemischen^[67] - Thermisch stabile stationäre Filme für die Beschichtung von Gaschromatographiekapillaren^[68]
Elektrochemie	<ul style="list-style-type: none"> - Einsatz als stabile Batterieelektrolyte^[69;70] - Laufelektrolyt in der Kapillarelektrophorese^[71] - Ersatz für wässrige Lösungen bei der Elektrodenabscheidung von Metallen (Aluminium, Silicium, Lithium)^[1;72]
Organische Synthese	<ul style="list-style-type: none"> - Lösungsmittel in Diels-Alder-Reaktionen^[73;74] - Lösungsmittel für Übergangsmetallkatalysatorreaktionen (Hydrierung^[75], Oxidation^[76], Hydroformulierung^[77], C-C-Kupplungsreaktionen vom Heck-Typ^[78]) - Nucleophile Substitutionsreaktionen^[79] - Lewis-saure Katalysatoren und Reaktionsmedien in Friedel-Crafts-Alkylierungs^[80]- und Acylierungsreaktionen^[45]
Biokatalyse	<ul style="list-style-type: none"> - Medium für Enzymreaktionen^[81] - Solvatation von lebenden Zellen^[82]

Auf allen Gebieten rechtfertigen die Ergebnisse mit ionischen Flüssigkeiten eine intensive fortführende Forschungstätigkeit.

2.4.4 Bestimmung der Lösungsmittleigenschaften von ionischen Flüssigkeiten

In der Literatur werden einige verschiedene Wege aufgewiesen, mit deren Hilfe eine Annäherung an ein Verständnis der Solvatationseigenschaften von ionischen Flüssigkeiten möglich ist^[11]. Die meisten Wege sind jedoch recht aufwendig und die gewonnenen Daten sind nicht ausreichend, um alleine mit einer Methode eine umfassende Übersicht der Lösungsmittleigenschaften von ionischen Flüssigkeiten zu erstellen. So gibt es nur wenige Arbeiten^[83], in denen ein systematischer Vergleich mehrerer ionischer Flüssigkeiten angestrebt wird. Zumeist beschränken sie sich auf die Interaktion von wenigen ionischen Flüssigkeiten mit einer Anzahl von Substraten und Lösungsmitteln. Als empirische Messmethoden kommen die etablierten, wie die solvatochrome Bestimmung der Lösungsmittelpolarität, zum Einsatz, aber auch speziell für ionische Flüssigkeiten abgewandelte Verfahren, wie die Gas-Flüssigkeits-Verteilungschromatographie, werden genutzt.

Im Folgenden sind die wichtigsten, in der Literatur beschriebenen Methoden im Detail diskutiert.

Für die Gas-Flüssigkeits-Verteilungschromatographie werden die zu untersuchenden ionischen Flüssigkeiten auf Trägermaterialien wie Silicagel aufgebracht und in eine Gaschromatographiekapillare überführt. Da die Filme, die mit ionischen Flüssigkeiten erzeugt werden, stark zum Fliesen neigen, werden gepackte Säulenmaterialien den Kapillarfilmen vorgezogen^[11]. So fungiert die ionische Flüssigkeit als stationäre Umkehrphase und gehorcht damit dem allgemeinen Retentionsmodell in der Gaschromatographie^[11]:

$$V_N^* = V_L K_L + A_L K_A + A_S K_S \quad (2.4-1)$$

- mit V_N^* – Nettoretentionsvolumen pro Gramm des Füllmaterials
 V_L – Volumen der Flüssigphase pro Gramm des Füllmaterials
 K_L – Gas-Flüssigkeit-Verteilungskoeffizient
 A_L – Oberfläche des Flüssigkeitsfilms pro Gramm des Füllmaterials
 K_A – Adsorptionskoeffizient des Flüssigkeitsfilms
 A_S – Oberfläche des Trägers pro Gramm des Füllmaterials
 K_S – Adsorptionskoeffizient des Trägers

Mit dessen Hilfe können die ionischen Flüssigkeiten wie gewöhnliche Trennfilme definiert und verglichen werden.

Ein in der Literatur favorisierter Ansatz, ionische Flüssigkeiten mit Hilfe von Gas-Flüssigkeits-Chromatographie-Daten zu charakterisieren, ist die Anwendung von Multiparametermodellen, wie dem von Abraham vorgeschlagenen^[31;84]:

$$\log K_L = c_A + r_A R_2 + s_A \pi_2^H + a_A \alpha_2^H + b_A \beta_2^H + l_A \log L^{16} \quad (2.4-2)$$

Hierin wird der in den Gaschromatographen injizierte Stoff (Analyt) durch in der Literatur tabellierte Deskriptoren definiert:

- R_2 – n- und π -Elektronen-Wechselwirkungen (Dispersion), aus dem Refraktionsindex des Stoffes abgeleitet
- π_2^H – Polarisierbarkeit des Stoffes
- α_2^H – Wasserstoffbrücken-Donorvermögen des Stoffes
- β_2^H – Wasserstoffbrücken-Akzeptorvermögen des Stoffes
- $\log L^{16}$ – Verteilungskoeffizient des Stoffes zwischen Gasphase und Hexadecanphase (ebenfalls Dispersion)

Über multilineare Regression der Daten von möglichst vielen Analyten lassen sich die Parameter r_A , s_A , a_A , b_A und l_A zur Beschreibung der ionischen Flüssigkeiten gewinnen und auch vergleichen. c_A wird in dem Multiparametermodell als die Modellkonstante bezeichnet. Statt des Verteilungskoeffizienten zwischen flüssiger Phase und Gasphase (K_L) setzten Anderson et al. den Retentionsfaktor (k_R) als abhängige Variable ein^[83]. In dieser letztgenannten Studie wurden den darin untersuchten ionischen Flüssigkeiten starke dipolare und dispersive Wechselwirkungen sowie eine Wasserstoffbrücken-Akzeptoraktivität zugeschrieben. Dabei wird das Wasserstoffbrücken-Akzeptorpotential von der Wahl des Anions beeinflusst.

Mit der Gas-Flüssigkeits-Chromatographie können aber auch die Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung γ_i^∞ für verschiedene Stoffe gegenüber einer ionischen Flüssigkeit ermittelt werden^[11]. Das geschieht nach folgender Formel^[85]:

$$\gamma_i^\infty = \frac{RTm_L}{V_N p_i^s M_r \varphi_i^s} \quad (2.4-3)$$

- mit R – allgemeine Gaskonstante
 T – absolute Temperatur
 m_L – Masse der ionischen Flüssigkeit
 p_i^s – Sättigungsdampfdruck des injizierten Stoffes
 M_r – molare Masse der ionischen Flüssigkeit
 φ_i^s – Fugazitätskoeffizient des injizierten Stoffes im gesättigten Zustand

Über die vergangenen Jahre wurden nach dieser Methode eine Fülle von Aktivitätskoeffizienten verschiedener Stoffe in einigen ionischen Flüssigkeiten veröffentlicht^[86-89]. Ein alternatives Verfahren zur Bestimmung von Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung führten Krummen und Gmehling mit der sogenannten Diluter-Technik ein^[85;90]. Hierbei wird ein in unendlicher Verdünnung vorliegender verdampfbarer Stoff mit Hilfe von eingeleitetem Gas aus der ionischen Flüssigkeit ausgetrieben und die kontinuierliche Abnahme der Stoffkonzentration im Dampfraum wird über eine gewisse Zeitspanne mit der Gaschromatographie verfolgt. Aus der entstehenden Exponentialfunktion und mit Hilfe der Versuchsparameter lassen sich dann die Werte für γ^∞ berechnen.

Eine sehr einfach anzuwendende Methode der Lösungsmittleigenschaftsbestimmung von ionischen Flüssigkeiten ist die UV/VIS-spektroskopische Untersuchung mit solvatochromen Farbstoffen^[11;12;91]. An Hand der etablierten Polaritätsskalen lassen sich die ionischen Flüssigkeiten mit den herkömmlichen nichtionischen Lösungsmitteln vergleichen. Doch im Gegensatz zu der oben beschriebenen gaschromatographischen Methode sind die Ergebnisse bezogen auf einzelne Lösungsmittelinteraktionen nicht ausdifferenziert und mitunter sogar widersprüchlich. So erhält das hydrophobe $[C_6mim][NTf_2]$ bei Messungen mit dem Reichardt-Betainfarbstoff einen Wert $E_T(30) = 51,9$ kcal/mol, womit es polarer ist als das hydrophile $[C_6mim]Cl$ mit einem Wert von $E_T(30) = 48,9$ kcal/mol^[12]. Die solvatochromen Methoden können lediglich einen Vergleich der ionischen Flüssigkeiten in ihrer Gesamtheit mit einem herkömmlichen Lösungsmittel liefern. Der Einfluss einzelner variierender Strukturmerkmale von ionischen Flüssigkeiten auf ihre Lösungsmittelpolarität scheint nicht nachweisbar zu sein. Alle mit den Farbstoffen Reichardt-Betain und Nilrot vermessenen

ionischen Flüssigkeiten der Gruppe 1,3-Dialkylimidazoliumsalze sind laut dieser Studien unabhängig von Seitenkette und Anion in ihrer Polarität dem Ethanol ähnlich^[1;12].

Einen Ansatz zur IR-spektroskopischen Untersuchung von ionischen Flüssigkeiten lieferte Guo-hong Tao et al.^[92] Als Indikator wurde die Verschiebung der C=O Streckschwingung von Aceton, N,N-Dimethylformamid und Fe(CO)₅ genutzt. Die Autoren ordnen die Polarität von ionischen Flüssigkeiten zwischen denen von DMF und Methanol ein. Die Resultate dieser Methode sind auch für hohe Unterschiede in der Lösungsmittelpolarität nur wenig verschieden. Die Methode reagiert somit sehr unsensibel auf Strukturveränderungen.

Unter den genutzten Gleichgewichtsbestimmungsmethoden zur Einschätzung der Polarität von ionischen Flüssigkeiten findet sich in der Literatur die Untersuchung der Keto-Enol-Tautomerie. Mit Hilfe von quantitativer ¹H-NMR-, IR- und UV/VIS-Spektroskopie wird die Gleichgewichtskonstante der Enol- zur Ketoform von Molekülen wie Pentan-2,4-dion^[93] und 2-Nitrocyclohexanon^[94] gelöst in ionischen Flüssigkeiten ermittelt. Wenn die Enol-Form bevorzugt stabilisiert wird, handelt es sich um ein unpolares Lösungsmittel. Die Ergebnisse aus diesen Untersuchungen legen eine höhere Lösungsmittelpolarität für ionische Flüssigkeiten als die von Methanol und Acetonitril nahe, trotz der verwendeten hydrophoben [NTf₂]⁻-Salze.

Auch makroskopische Größen von ionischen Flüssigkeiten wurden bestimmt. Sang Hyun Lee und Sun Bok Lee ermittelten den Hildebrand-Parameter δ (siehe Abschnitt 2.3.3) von acht ionischen Flüssigkeiten mit Hilfe der Viskositätsbestimmung von Lösungen in verschiedenen Lösungsmitteln^[95]. Die Werte für δ liegen bei Allylalkohol und Dimethylsulfoxid.

Chihiro Wakai et al. benutzte die Mikrowellenspektroskopie zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstante ϵ (siehe Abschnitt 2.3.3) von fünf ionischen Flüssigkeiten^[96]. Anders als bei den vorangegangenen spektroskopischen und physikalischen Methoden werden die ionischen Flüssigkeiten hier mehr dem moderat-polaren Lösungsmitteln wie n-Pentanol ($\epsilon = 15,1$) zugeordnet.

Auch über das binäre Phasenverhalten lassen sich Aussagen über die Solvatationseigenschaften von ionischen Flüssigkeiten treffen^[97]. In Flüssigkeit/Flüssigkeit-Phasengleichgewichtsdiagrammen (LLE) wird die Mischungstemperatur über dem Molenbruch aufgetragen. Die wesentliche Kennzahl ist der obere kritische Punkt. Je höher er ist, desto schlechter lassen sich das Lösungsmittel und die ionische Flüssigkeit ineinander lösen. Die Daten werden größtenteils über die sogenannte visuelle „Cloud-Point“-Bestimmungsmethode ermittelt^[97]. Dabei wird eine Lösung aus ionischer Flüssigkeit und Lösungsmittel abgekühlt und langsam an die Temperatur herangeführt, bei der sich eine

zweite Phase ausbildet. Ein wesentlicher limitierender Faktor ist der Siedepunkt des Lösungsmittels, wodurch mitunter nur kleine Ausschnitte der Gleichgewichtskurve erhalten werden können. Wesentliche Aussagen zur Struktur-Eigenschaftsbeziehung von ionischen Flüssigkeiten, die mit Hilfe von LLE-Experimenten gewonnen wurden, sind:

- Mit zunehmender Alkylkettenlänge der Lösungsmittel, wie Alkohole^[97] und Aliphaten^[98], sinkt die Löslichkeit in ionischen Flüssigkeiten.
- Mit zunehmender Alkylseitenkette in 1-Position am Imidazolium steigt die Löslichkeit von Alkoholen^[99] und Aliphaten^[98].
- Aromaten sind besser löslich in ionischen Flüssigkeiten als Aliphaten^[100].

Eine weitere Möglichkeit, um Phasenverhalten von ionischen Flüssigkeiten zu untersuchen, ist das Anfertigen von Dampf/Flüssigkeits-Phasengleichgewichten (VLE)^[101;102]. Hierfür werden verschiedene statische und dynamische Apparaturen (Kalorimeter) genutzt. In den Diagrammen werden die molaren Exzessenthalpien bzw. die molaren Exzessvolumina sowie die aus diesen abgeleiteten Aktivitätskoeffizienten über dem Molenbruch aufgetragen. Die Resultate decken sich mit den anderen, zuvor genannten empirischen Verfahren sehr gut. So erhielt Kato et al. über den gesamten Mischungsbereich positive Exzessenthalpien (schlecht mischbar) für das Gemisch Cyclohexan/[C₂mim][NTf₂] und für die Mischung Benzen/[C₂mim][NTf₂] durchweg negative Exzessenthalpien (gute Mischbarkeit)^[102].

2.5 Methode zur Beurteilung der Struktur-Eigenschaftsbeziehung von ionischen Flüssigkeiten: Headspace-Gaschromatographie

Ziel der Forschungstätigkeit war es, einen Beitrag zum Verständnis der chemisch-physikalischen Eigenschaften von ionischen Flüssigkeiten zu leisten. Der Einfluss der drei Strukturelemente: Kationgrundkörper, Kationseitenkette und Anion auf die Solvationsinteraktionen sollte durch geeignete Variation innerhalb von homologen Reihen von ionischen Flüssigkeiten geklärt werden.

Das Erfassen von Daten sollte hierbei auf die Verwendung der ionischen Flüssigkeiten als Lösungsmittel ausgerichtet sein, das heißt, alle Untersuchungen und Betrachtungen setzten die ionische Flüssigkeit als die im Überschuss vorhandene Komponente in einem Gemisch bzw. einer Lösung voraus.

Weiterhin sollte das Potential der ionischen Flüssigkeiten aufgezeigt werden, klassische Lösungsmittel in Synthese und Extraktionsprozessen zu ersetzen.

Hierfür musste eine Methode eingesetzt werden, die sensibel genug ist, feinste Unterschiede der Lösungsmittleigenschaften von strukturell ähnlichen bzw. stark divergierenden ionischen Flüssigkeiten aufzuzeigen und die in der Lage ist, die ionischen Flüssigkeiten mit klassischen Lösungsmitteln vergleichbar zu machen.

Die gesammelten Daten sollten eine Möglichkeit bieten, andere als die in dieser Arbeit betrachteten ionischen Flüssigkeiten auf Grund ihrer Struktur zu beurteilen und zu einem Anwendungsproblem einen Strukturvorschlag für eine ionische Flüssigkeit zu liefern.

Unter den Messinstrumenten, die zur Durchführung dieser Arbeit zur Verfügung standen, wurde die Headspace-Gaschromatographie als das Verfahren gewählt, das den einleitend erwähnten Anforderungen gerecht wurde. Ansätze hierfür sind einem Artikel von York Beste et al. zu entnehmen, in dem sie die Headspace-Analytik zum experimentellen Screening von ionischen Flüssigkeiten als Zusatz bei Extraktivdestillationen vorschlagen^[103]. Die Bestimmung von Gas-Flüssigkeits-Gleichgewichten, Dampfdrücken und Aktivitätskoeffizienten unter Verwendung eines Headspace-Gaschromatographen für Phasensysteme ohne ionische Flüssigkeiten ist in den Arbeiten von Seiler et al.^[104] und Castells et al.^[105] beschrieben.

2.5.1 Grundlagen der Headspace-Gaschromatographie

Bei der statischen Headspace-Gaschromatographie (HS-GC) wird die Probe einem abgeschlossenen statischen System (verschlossene Headspace-Flasche) entnommen, nachdem sich das thermodynamische Verteilungsgleichgewicht zwischen flüssiger bzw. fester Matrix und dem darüber befindlichen Dampfraum eingestellt hat^[106]. Ein Schema über das Beprobungsverfahren des Headspace-Fläschchens im Headspace-Autosampler^[107] ist in Abbildung 2-5 dargestellt.

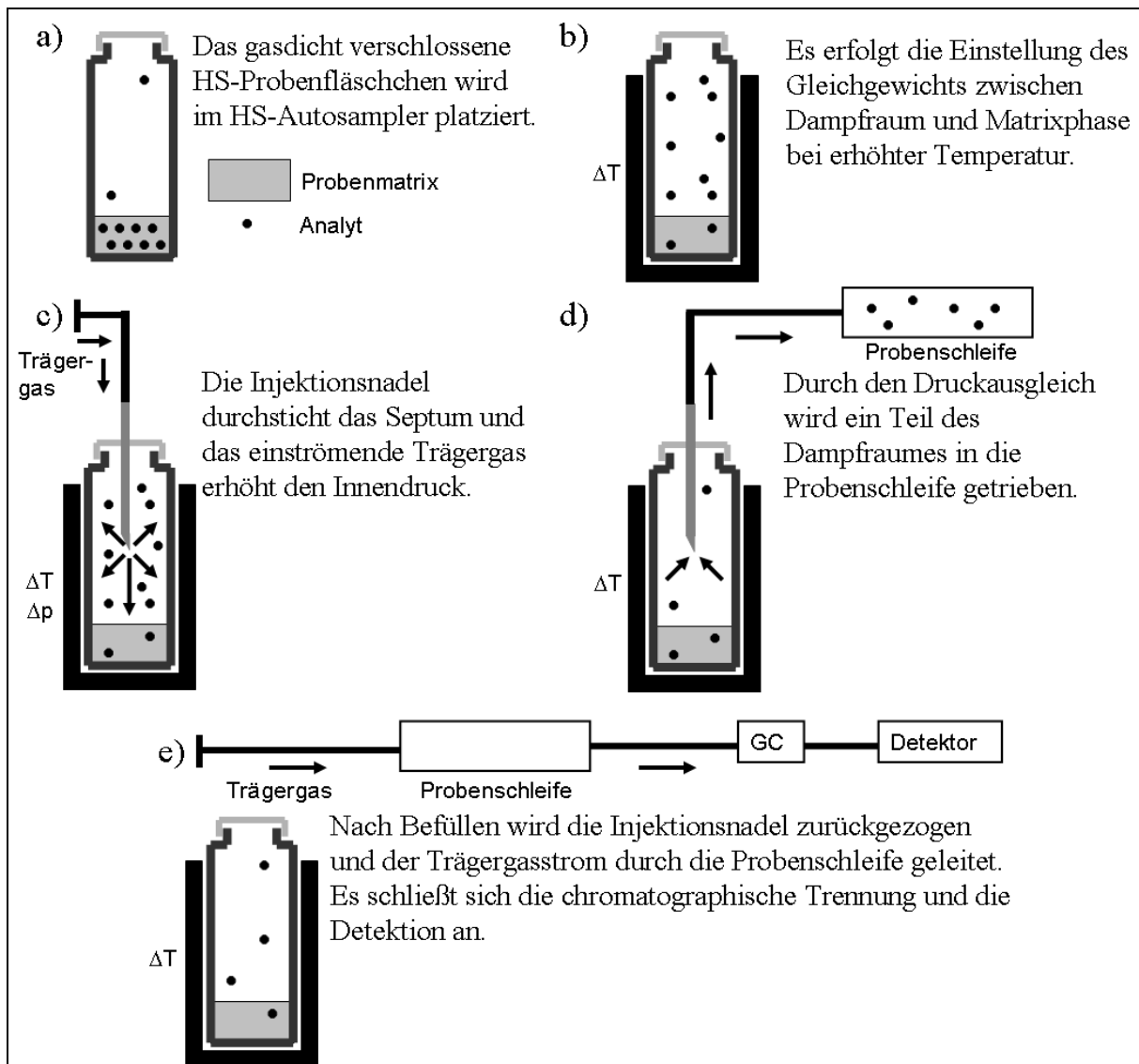


Abbildung 2-5 Einzelschritte während der Headspace-Analytik^[107]

Im Gegensatz zur üblichen GC handelt sich bei der HS-GC um ein indirektes und partielles Analysenverfahren zur Bestimmung von flüchtigen Stoffen in flüssigen und festen Proben; indirekt, da der Analyt nicht direkt injiziert wird, sondern über den Dampfraum zum Injektor gelangt, partiell, da nur ein geringer Teil der Probe aus dem Dampfraum entnommen wird^[106]. Die Vorteile der HS-GC liegen in der Spurenanalytik von flüchtigen Verbindungen, die in komplexen und die direkte Analytik beeinflussende Matrices vorliegen.

Im Gegensatz zur GC mit Direktinjektion, bei der die Peakfläche A zur Analytkonzentration c_i proportional ist,

$$A = RF \cdot c_i \quad (2.5-1)$$

mit RF – Responsefaktor

wird im Falle der statischen HS-GC-Analyse die Peakfläche A durch den Partialdampfdruck p bei einer gegebenen Temperatur bestimmt:

$$A = RF \cdot p \quad (2.5-2)$$

Für den Partialdampfdruck gilt^[108]:

$$p = p^0 \cdot x \cdot \gamma \quad (2.5-3)$$

mit p^0 – Dampfdruck des reinen Analyten bei gegebener Temperatur
 x – Molenbruch des Analyten
 γ – Aktivitätskoeffizient des Analyten

Der Responsefaktor spiegelt den geräteseitigen Einfluss auf das Messsignal wider. Er wird durch Größen wie Empfindlichkeit des Detektors, Split-Verhältnis und Adsorptions- bzw. Absorptionserscheinungen an Kapillaren geprägt und ist für einen Analyten bei unveränderten Geräteparametern eine Konstante.

Der Partialdampfdruck p hingegen wird ausschließlich durch die Probenzusammensetzung und die Thermostatisiertemperatur bestimmt. Wenn derselbe Analyt bei gleichbleibendem RF , Thermostatisiertemperatur und Molenbruch x in zwei verschiedenen Matrizes ein unterschiedliches Messsignal liefert, so ist dies auf eine Veränderung des Partialdampfdruckes und damit des Aktivitätskoeffizienten γ des Analyten in der jeweiligen Matrix zurückzuführen.

Dies ist der entscheidende Sachverhalt, der bei der gewählten Untersuchungsmethode von ionischen Flüssigkeiten zum Tragen kommt. Die ionische Flüssigkeit ist das Matrixmedium mit vernachlässigbar kleinem Dampfdruck, zu dem ein verdampfbarer Analyt gegeben wird. Zur Wahl der Analyten wurden verschiedene Kriterien angesetzt auf die im Abschnitt 2.5.3 näher eingegangen wird.

Da in der HS-GC der Analyt in großer Verdünnung (etwa ein Tausendstel Molenbruch) innerhalb der Matrix vorliegt, ist der resultierende Aktivitätskoeffizient in erster Näherung als Aktivitätskoeffizient bei unendlicher Verdünnung γ^∞ zu betrachten. Damit ergibt sich eine Vergleichsbasis mit den zahlreichen veröffentlichten γ^∞ von Stoffen in ionischen Flüssigkeiten (siehe Abschnitte 2.4.4 und 3.3).

Im Folgenden wird erläutert, wie der γ^∞ aus den gaschromatographischen Daten erhalten wird.

Aus 2.5-2 und 2.5-3 folgt:

$$\gamma^\infty = \frac{A}{RFp^0x} \quad (2.5-4)$$

Die Peakfläche A wird ermittelt aus dem Anstieg b aus einer linearen Regression

$$y = b \cdot x + a \quad (2.5-5)$$

über vier Messproben mit 1, 2, 3 und 4 μL Analyt in einer konstanten Menge einer ionischen Flüssigkeit. a wird als Blindwert vernachlässigt, so dass b der gemittelten Peakfläche eines μL Analyts, um den Blindwert bereinigt, entspricht. Da b bzw. A nur durch eine Konstante (RFp^0x) dividiert wird, sind die Werte des Anstiegs eines Analyten für eine Reihe von ionischen Flüssigkeiten proportional zu γ^∞ (siehe auch Abschnitt 3.2).

Der Responsefaktor RF ist der Quotient der Peakfläche A über dem entsprechenden Dampfdruck des reinen Analyten.

$$RF = \frac{A}{p^0} \quad (2.5-6)$$

Der Dampfdruck des reinen Analyten p^0 wird aus tabellierten Dampfdruckdaten^[109] mit Hilfe der Formel^[110]:

$$\lg(p^0) = -\frac{A_p}{T} + B_p \quad (2.5-7)$$

mit A_p und B_p – stoffabhängige Konstanten

T – absolute Temperatur

interpoliert.

2.5.2 Bedeutung und Aussage von Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung

Der Aktivitätskoeffizient γ^∞ in ionischen Flüssigkeiten bei unendlicher Verdünnung eines gelösten Stoffes erlaubt es, die Löslichkeit des Stoffes nach dem Henry'schem Absorptionsgesetz zu bestimmen^[97].

$$p = H \cdot x \quad (2.5-8)$$

Die Henry-Konstante H des Stoffes wird mit folgender Formel beschrieben^[97]:

$$H = p^0 \cdot \gamma^\infty \quad (2.5-9)$$

Allgemein gilt, dass Stoffe mit einer Henry-Konstante von $H > 100 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{mol}$ eine relativ hohe Flüchtigkeit besitzen, Stoffe mit einer Henry-Konstante von $H < 1 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{mol}$ nur wenig flüchtig sind^[110].

Aus γ^∞ lässt sich weiterhin die Lösungsenthalpie bei unendlicher Verdünnung $h^{\text{E}\infty}$ in der ionischen Flüssigkeit berechnen^[97]:

$$\left[\frac{\partial \ln \gamma^\infty}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right]_p = \frac{h^{\text{E}\infty}}{R} \quad (2.5-10)$$

mit T – absolute Temperatur

R – allgemeine Gaskonstante

Wenn die ionischen Flüssigkeiten in technisch/chemischen Prozessen wie Rektifikation zum Einsatz kommen sollen, so sind relevante Kennzahlen unabdingbar. Zu diesen Kennzahlen gehören die Selektivität S_{12}^∞ der ionischen Flüssigkeit für einen Stoff 1 (Niedrigsieder) gegenüber einem Stoff 2 (Hochsieder) und die Kapazität k^∞ der ionischen Flüssigkeit für einen Stoff^[90]. Sie werden direkt aus dem Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung errechnet:

$$S_{12}^{\infty} = \frac{\gamma_1^{\infty}}{\gamma_2^{\infty}} \quad (2.5-11)$$

$$k^{\infty} = \frac{1}{\gamma^{\infty}} \quad (2.5-12)$$

Wird die ionische Flüssigkeit beispielsweise als Schlepptmittel in der rektifikativen Separation eingesetzt, so gibt S_{12}^{∞} eine Orientierung bezüglich der benötigten Anzahl der Trennstufen wider und mit k^{∞} lässt sich das Verhältnis zwischen ionischer Flüssigkeit und der Stoffgemischzugabe abschätzen.

2.5.3 Auswahl der Analyten

Von zentraler Bedeutung ist die Wahl der Analyten für die unter 2.5.1 beschriebene Headspace-Gaschromatographie-Methode. Mit ihrer Hilfe sollten die ionischen Flüssigkeiten auf die einzelnen differenzierten Solvationsinteraktionen hin untersucht werden (siehe Abschnitt 2.3.2). Die Analyten müssen in ihren Solvationsseigenschaften für eine intermolekulare Kraft stehen. In Tabelle 2.8 sind die in dieser Arbeit untersuchten intermolekularen Kräfte und die ihnen zugeordneten Analyten vermerkt.

Tabelle 2.8 Unterteilung der intermolekularen Kräfte und die dafür selbst gewählten Analyten

Intermolekulare Kräfte (van der Waals Kräfte)					
Nicht spezifische gerichtete Induktions- und Dispersionskräfte			Spezifische gerichtete Kräfte (stöchiometrisch)		
Verschiedene Dipolwechselwirkungen			Wasserstoffbrücken		e ⁻ -Paardonor/-akzeptor (charge-transfer)
Ion-Dipol, Dipol-Dipol, dipolinduzierter Dipol	Spontan dipolinduzierter Dipol (Dispersion)		HBA	HBD	EPD EPA
Acetonitril	n-Heptan (n-e ⁻ -Dispersion) Toluen (π-e ⁻ -Dispersion)	1,4-Dioxan	n-Propanol	-	-

Über den Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung γ^∞ eines Analyten lässt sich auf die Ausprägung einer intermolekularen Kraft bei der ionischen Flüssigkeit schließen. Bei den nicht spezifischen Wechselwirkungen ist die Art der Analyteigenschaft gleich der Art der untersuchten Eigenschaft der ionischen Flüssigkeit. Ist zum Beispiel der γ^∞ von Acetonitril (Dipol) groß, so ist die Befähigung der ionischen Flüssigkeit, selbst einen Dipol auszubilden, klein. Bei den spezifischen Wechselwirkungen ist es naturgemäß die gegenteilige Eigenschaft des Analyten, die untersucht wird. Wenn der γ^∞ von 1,4-Dioxan (Wasserstoffbrückenakzeptor) sehr klein ist, so ist die ionische Flüssigkeit ein hervorragender Wasserstoffbrückendonator. Obwohl die oben genannten Interaktionen (Tabelle 2.8) der Analytmoleküle mit der ionischen Flüssigkeit nach den Kamlet-Taft-Parametern (siehe unten, Tabelle 2.9) überwiegen, sind andere schwächere Interaktionen nicht vollständig auszuschließen.

Über die charge-transfer-Wechselwirkungen von ionischen Flüssigkeiten konnten in dieser Studie keine eingehenden Untersuchungen angefertigt werden. Pyridin ist als EPD-Molekül denkbar, weist zugleich aber auch hohe Dispersionsinteraktionen auf (Aromat). Weiterhin ist die Abgrenzung von charge-transfer-Kräften zu Wasserstoffbrückenwechselwirkungen nicht sehr scharf, so weisen Alkohole zum Beispiel auch EPA-Qualitäten auf (siehe unten, Tabelle 2.9).

Für die Analytik mit der HS-GC-Methode sind noch andere Eigenschaften der Analytsubstanzen zu beachten:

- Sie müssen über einen Siedepunkt zwischen 80 und 120°C verfügen. Bei zu niedrigen Thermostatisiertemperaturen sind einige ionische Flüssigkeiten sehr viskos, was die Gleichgewichtseinstellung stark beeinflusst. Bei zu hohen Temperaturen könnte es mitunter zu chemischen Umwandlungen kommen und außerdem wird das Gerätematerial stark beansprucht (z.B.: Dichtigkeit der Probenflaschensepten).
- Die Detektierbarkeit mit dem Gaschromatographen muss gewährleistet sein (Säulenmaterial, Detektor etc.).

Neben den oben genannten, für die zentrale Studie verwendeten Analytstoffen wurden auch andere im Rahmen von Vor- und Vergleichsuntersuchungen eingesetzt.

In Tabelle 2.9 sind alle verwendeten Analyten zusammen mit ausgesuchten chemisch/physikalischen Eigenschaften und Lösungsmittelkennzahlen aufgeführt.

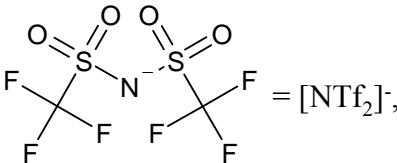
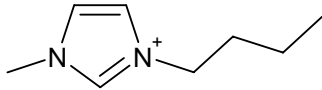
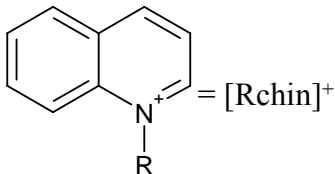
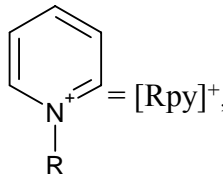
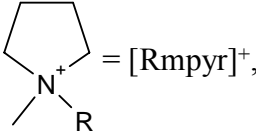
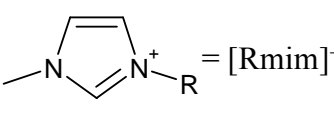
Tabelle 2.9 Die Übersicht über die verwendeten Analyten mit ausgesuchten chemisch/physikalischen Eigenschaften und den Kamlet-Taft-Parametern

Analytname	Chemisch/physikalischen Eigenschaften ^[32;111-113]						Kamlet-Taft-Parameter ^[38]		
	K_p °C	M_r g/mol	n_D^{20}	δ MPa ^{1/2}	ϵ	$\frac{\mu}{10^{-30} \text{ Cm}}$	α	β	π^*
n-Heptan	98	100,20	1,3877	-	1,92	≈ 0	-	-	-
n-Octan	126	114,23	1,3974	-	1,95	≈ 0	-	-	-
Benzen	80	78,11	1,5011	18,8	2,27	0	0,00	0,10	0,55
Toluen	111	92,14	1,4969	18,4	2,38	1,2	0,00	0,11	0,49
Mesitylen	165	120,19	1,4980	-	2,27	0	-	-	-
Tetrachlorethen	121	165,83	1,5053	-	2,4	0	-	-	-
Acetonitril	82	41,05	1,3441	24,3	35,94	13,1	0,19	0,40	0,66
n-Propanol	97	60,10	1,3856	-	20,45	5,2	0,84	0,90	0,52
1,4-Dioxan	101	88,11	1,4224	20,5	2,21	0	0,00	0,37	0,49
Propylacetat	102	102,13	1,3847	-	8,1	6,0	-	-	-
Pyridin	115	97,10	1,5102	21,9	12,91	7,4	0,00	0,64	0,87

2.5.4 Auswahl der ionischen Flüssigkeiten

Um den Einfluss der Strukturmerkmale von ionischen Flüssigkeiten auf ihre Lösungsmittelinteraktionen beurteilen zu können, wurden sie der Einfachheit halber in drei Strukturelemente zerlegt: 1. das Anion, 2. die Seitenkette am Kation und 3. das Amin zur Bildung des Kations (Kationgrundkörper). Zur Erzeugung von homologen Reihen wurden jeweils zwei Strukturelemente konstant gehalten, während ein Strukturelement variiert wurde. So konnte der Einfluss eines Strukturelements auf das Messsignal der Analyten beurteilt werden. In Tabelle 2.10 sind die drei Reihen von ionischen Strukturen abgebildet, die für die zentrale Studie eingesetzt wurden.

Tabelle 2.10 Homologe Reihen von ionischen Flüssigkeiten zur Klärung des Einflusses von Anion, Seitenkette und Kationgrundkörper auf die Solvatationsinteraktionen

Homologe Reihe	Variierende Strukturelemente	Konstante Strukturelemente
Anion	 $= [\text{NTf}_2]^-$ <p>$[\text{BF}_4]^-$, Cl^-, $[\text{CH}_3\text{SO}_4]^-$, $[\text{OAc}]^-$</p>	 $= [\text{C}_4\text{mim}]^+$
Seitenkette R	Allyl, C ₄ , C ₆ , C ₈	$[\text{Rmim}][\text{NTf}_2]$
Kationen- grundkörper	 $= [\text{Rchin}]^+$,  $= [\text{Rpy}]^+$,  $= [\text{Rmpyr}]^+$,  $= [\text{Rmim}]^+$	R: C ₆ , Anion: $[\text{NTf}_2]^-$

Mit Hilfe der drei homologen Reihen konnte der Einfluss des Wechsels eines Strukturelements auf die Lösungsmittelinteraktionen von ionischen Flüssigkeiten verfolgt und somit diskutiert werden.

An gegebener Stelle wird noch auf andere ionische Flüssigkeiten, die im Rahmen von Voruntersuchungen und Nebenstudien betrachtet wurden, eingegangen werden.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Beurteilung der HS-GC-Methode zur Bestimmung der Struktur-Eigenschaftsbeziehung von ionischen Flüssigkeiten

Um zu belegen, dass die unter 2.5 beschriebene Headspace-Gaschromatographie-Methode dazu in der Lage ist, Unterschiede in den Lösungsmittleigenschaften von ionischen Flüssigkeiten aufzuzeigen, wurden eine Reihe von Voruntersuchungen und Vergleichsmessungen durchgeführt.

3.1.1 Zusammenhang zwischen dem Dampfdruck eines Analyten und dem Messsignal

Eine grundlegende Überprüfung war der Nachweis der mathematischen Funktion hinter dem Zusammenhang zwischen Dampfdruck des Analyten und dem aus der Gaschromatographie resultierenden Messsignal. Theoretisch gilt für Headspace-Gaschromatographie wie für Gaschromatographiegeräte im allgemeinen ein linearer Zusammenhang zwischen Analytdampfdruck bzw. -konzentration und Peakfläche (Siehe Abschnitt 2.5.1). Der lineare Bereich erstreckt sich normaler Weise über einen sehr großen Konzentrationsbereich, ist aber gerätetypabhängig. Um diesen Sachverhalt bei dem verwendeten HS-GC-System zu klären, wurde eine Messreihe mit reinem Toluol aufgestellt, in der über die Thermostatisiertemperatur der Dampfdruck p^0 im Bereich von 4 bis 77 kPa variiert wurde. Der Zusammenhang zwischen Temperatur und Dampfdruck eines reinen Stoffes ist in guter Näherung mit Gleichung 2.5-7 gegeben. Mit Hilfe von tabellierten Temperatur/Dampfdruck-Daten^[109] ließen sich die Toluoldampfdrücke interpolieren und gegen die entsprechenden Peakflächen auftragen (siehe Abbildung 3-1).

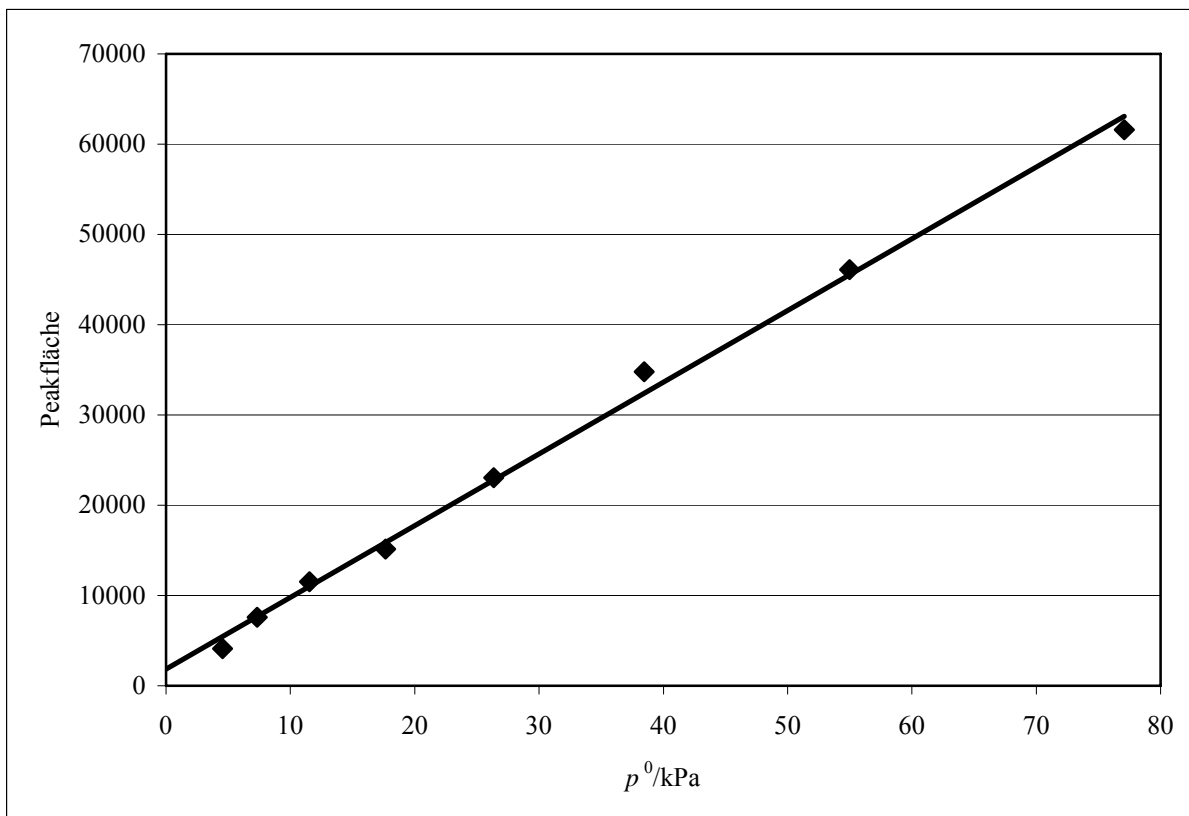


Abbildung 3-1 Peakflächen des Toluensignals über den dazugehörigen Dampfdrücken sowie die lineare Regression (Tabelle mit einer Übersicht der Daten ist im Anhang III.1 zu finden)

Die Kenndaten der linearen Regression sind in Tabelle 3.1 festgehalten.

Tabelle 3.1 Statistische Kennwerte der linearen Regression aus Abbildung 3-1

Kenngröße	Wert
Anstieg b in kPa^{-1}	794,3
Achsenabschnitt a	1859,1
Linearer Bereich in kPa	4 – 77
Reststandardabweichung	1340,1
Verfahrensvariationskoeffizient in %	5,7
Korrelationskoeffizient	0,9981

Wie die Werte für den Korrelationskoeffizient, den Verfahrensvariationskoeffizient und der nach MANDEL geprüfte lineare Bereich^[114] belegen, entspricht im Bereich von 4 bis 77 kPa der Verlauf des Zusammenhanges zwischen Dampfdruck eines Analyten und seinem Messsignal in guter Näherung einer linearen Funktion. Somit ist das verwendete Headspace-System, der Theorie aus Abschnitt 2.5.1 folgend, für die Bestimmung von Dampfdrücken und

allen abgeleiteten Werten eines Analyten geeignet. Weiterhin kann aus den erhaltenen Daten abgeleitet werden, dass der Thermostat des Headspace-Probengebers ausreichend zuverlässig arbeitet.

3.1.2 Einfluss von Verunreinigungen auf das Messsignal eines Analyten

Um zu klären, welchen Einfluss typische Verunreinigungen von ionischen Flüssigkeiten auf den Dampfdruck eines Analyten und somit auf das Messverfahren nehmen, wurden zwei Messreihen erarbeitet. Die Auswirkungen eines steigenden Gehaltes an Wasser oder 1-Methylimidazol auf die Peakfläche von 1 μL Toluol wurden untersucht. Als ionische Flüssigkeit wurde für diese Versuche $[\text{C}_6\text{mim}]\text{Cl}$ gewählt, da sie zum einen stark hygroskopisch ist, also viel Wasser enthalten kann, und zum anderen weil sie direkt über die Quarternisierung synthetisiert wird, was zu Aminbase-Rückständen führen kann.

Die Proben waren so beschaffen, dass das Verhältnis von Verunreinigung zu ionischer Flüssigkeit zunahm, die Gesamtstoffmenge aber konstant blieb. Eine detaillierte Beschreibung der Proben und der Messbedingungen sind im Abschnitt 4.4.3 bzw. Abschnitt 4.5.1 zu finden. In der folgenden Abbildung 3-2 ist die Messung des Wassereinflusses im Bereich von 19 bis 89 mol-% Wasser und die Messung des Einflusses von 0,4 bis 50,0 mol-% 1-Methylimidazol auf die Peakfläche von 1 μL Toluol in $[\text{C}_6\text{mim}]\text{Cl}$ dargestellt.

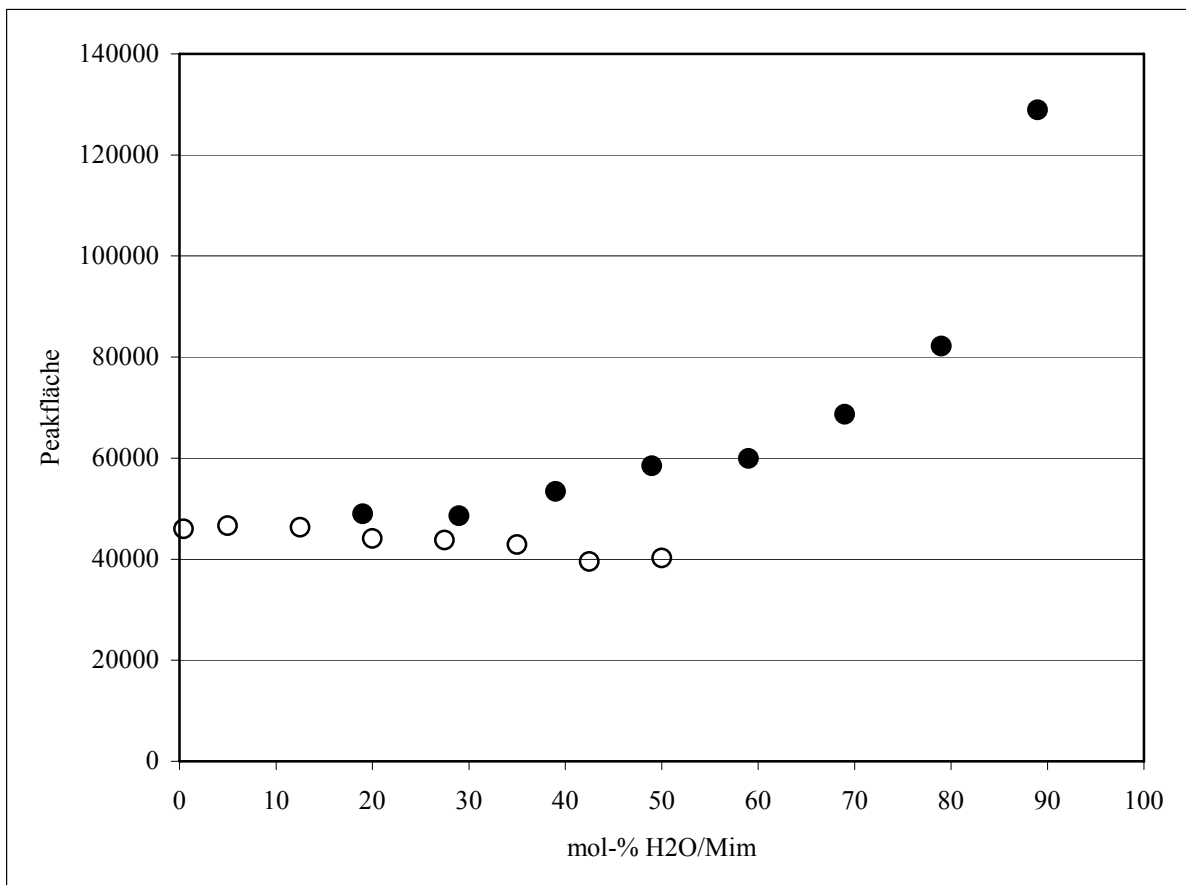


Abbildung 3-2 Einfluss des Wassergehaltes (●) und des 1-Methylimidazolgehaltes (○) auf die Peakfläche von 1 µL Toluol in [C₆mim]Cl (Tabellen mit einer Übersicht der Daten sind im Anhang III.2 und III.3)

Wie dem Kurvenverlauf für die Wasserverunreinigung zu entnehmen ist, wird der Dampfdruck von Toluol erst ab circa 60 mol-% (\approx 11,5 Masse-%) Wasser merklich erhöht. Für höhere Wassergehalte steigt der Dampfdruck exponentiell an. Da die Löslichkeit von Toluol in Wasser sehr gering ist und in ionischen Flüssigkeiten recht hoch, bestätigt der Graph den erwarteten Verlauf. Sämtliche ionische Flüssigkeiten mit Halogenidanion weisen eine hohe Hygroskopie auf und sind nur sehr schwer durch Vakuumdestillation auf einen Wasseranteil kleiner als 10 mol-% zu trocknen. Der Graph demonstriert jedoch, dass die ionischen Flüssigkeiten auch bei bis zu 60 mol-% Wasseranteilen in ihren Lösungsmitelegenschaften nahezu unbeeinflusst sind.

Über den Bereich der gemessenen Mol-Verhältnisse für die 1-Methylimidazolverunreinigung (siehe Abbildung 3-2) ist nur eine geringe Abnahme des Toluolsignals zu verzeichnen. Dies ist so zu erklären, dass das Chloridion eine Erniedrigung der attraktiven Kräfte zwischen Toluol und dem 1-Hexyl-3-methylimidazoliumkation bewirkt. Mit der Erhöhung des

1-Methylimidazolgehalt wird die Chloridkonzentration gesenkt und die Aktivität bzw. der Dampfdruck des Toluens erniedrigt.

Zusammenfassend kann über die Verunreinigungsuntersuchungen gesagt werden, dass der Einfluss auf die HS-GC-Untersuchungsmethode gering ausfiel. Auf Grund der Aufreinigungsverfahren sind Aminbasenverunreinigungen nahezu auszuschließen, nur die ionischen Flüssigkeiten mit Halogenanion sind überhaupt mit größeren Wasseranteilen belastet, die aber nicht im Bereich der hohen Beeinflussung des Messsignals lagen.

3.1.3 Analyten und die Struktur-Eigenschaftsbeziehung von ionischen Flüssigkeiten

Da der Dampfdruck bzw. die Aktivität eines Analyten als indirekte Messgröße zur Beurteilung von Solvationsinteraktionen in ionischen Flüssigkeiten dienen sollte, war die Zuordnung eines Analyten zu einer Wechselwirkung von zentraler Bedeutung. Um die Tauglichkeit der in Abschnitt 2.5.3 ausgewählten Analytmoleküle prüfen zu können, wurde ein Vergleich mit strukturhomologen Stoffen und mit Lösungsmitteln, die zwar anderen Stoffklassen angehören, aber in ihren Lösungsmittleigenschaften vergleichbar sind, angestellt.

Der Anstieg b der linearen Funktion der Peakfläche über der Analytkonzentration, stets mindestens aus drei Messungen mit drei verschiedenen Konzentrationen gewonnen, wurde in diesem Abschnitt als Vergleichsgröße genutzt. Mit seiner Hilfe lassen sich die ionischen Flüssigkeiten für einen Analyten und somit auch für seine Lösungsmittelinteraktionen vergleichen (siehe Abschnitt 3.2). Die Werte für zwei Analyten in einer ionischen Flüssigkeit sind nicht direkt mit einander vergleichbar, da sie unter verschiedenen Messbedingungen erhalten wurden (z.B.: RF , T , etc.). Sollen nun zwei oder mehr Analyten miteinander verglichen werden, so müssen die Unterschiede im Verlauf der Anstiege für die ionischen Flüssigkeiten betrachtet werden. Es mussten immer mindestens zwei ionische Flüssigkeiten mit sämtlichen zu vergleichenden Analyten vermessen werden.

Um die Beurteilung der Anstiege b für einen Analyten zu vereinfachen, wurde der Wert für $[C_6mim][NTf_2]$ (Standard ionische Flüssigkeit nach IUPAC^[47]) in den Messreihen gleich 1 gesetzt (in Abschnitt 3.1.3.1 ist dies $[C_6mim][BF_4]$) und die Werte für die restlichen ionischen Flüssigkeiten auf diesen normiert. Ein hoher Wert für b bedeutet hierbei eine niedrige Affinität der ionischen Flüssigkeit zum Analyten und ein kleines b dementsprechend eine starke attraktive Wechselwirkung.

3.1.3.1 Strukturhomologe Analyten für n-Elektronen-Dispersionswechselwirkungen

Als Analytsubstanz, die die n-Elektronen-Dispersionswechselwirkungen in Lösungsmittel repräsentieren sollte, wurde n-Heptan gewählt. Für vier ionische Flüssigkeiten wurde eine vergleichende Messreihe mit n-Octan durchgeführt. Ziel der Untersuchung war zu überprüfen, ob sich die ionischen Flüssigkeiten in ihrer Affinität zu n-Octan ebenso verhalten wie zu n-Heptan. Verglichen wurden die Anstiege b der beiden Analyten für die vier ionischen Flüssigkeiten. Die Daten der beiden Messreihen sind im Anhang III.4 und III.5 zu finden. Eine graphische Darstellung der Ergebnisse der Messreihen ist in Abbildung 3-3 aufgeführt.

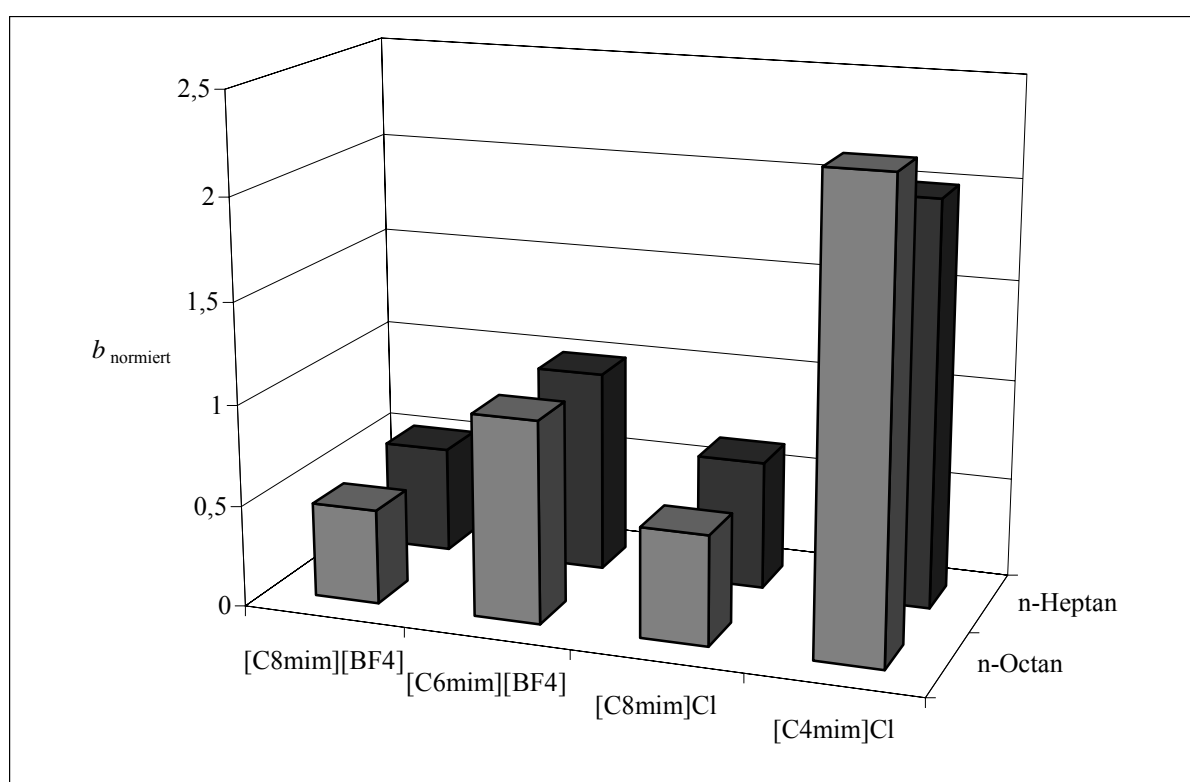


Abbildung 3-3 Vergleich der erhaltenen Funktionsanstiege b für n-Octan und n-Heptan in vier ionischen Flüssigkeiten (Werte normiert für [C₆mim][BF₄] gleich 1)

Die ionischen Flüssigkeiten reihen sich für beide Analyten gleich, mit [C₈mim][BF₄] als ionische Flüssigkeit mit der größten Dispersionswechselwirkung und [C₄mim]Cl als die mit der schwächsten. Auch die Verhältnisse der b -Werte zu einander innerhalb einer n-Alkan-Messreihe sind für beide Analyten nahezu identisch. So ist zum Beispiel der Wert für b von n-Heptan in [C₈mim][BF₄] mit 0,526 nur halb so groß wie der von [C₆mim][BF₄] (1,000) und dieses Verhältnis lässt sich in der n-Octan-Reihe reproduzieren ([C₈mim][BF₄] = 0,467; [C₆mim][BF₄] = 1,000).

Die Messserie belegt, dass n-Heptan als repräsentativer Analyt für auf n-Elektronen-Wechselwirkungen basierende Dispersionskräfte geeignet ist und insbesondere aliphatische Kohlenwasserstoffe vertreten kann.

3.1.3.2 Strukturhomologe Analyten für π -Elektronen-Dispersionswechselwirkungen

Für π -Elektronen-Dispersionskräfte wurden als Analyten Benzen, Toluol und Mesitylen miteinander verglichen. In dieser Messserie fanden sieben ionische Flüssigkeiten Verwendung. Die Anstiege sind in einer Tabelle im Anhang III.6 verzeichnet. In Abbildung 3-4 sind die drei Messreihen zum Vergleich gegenüber gestellt.

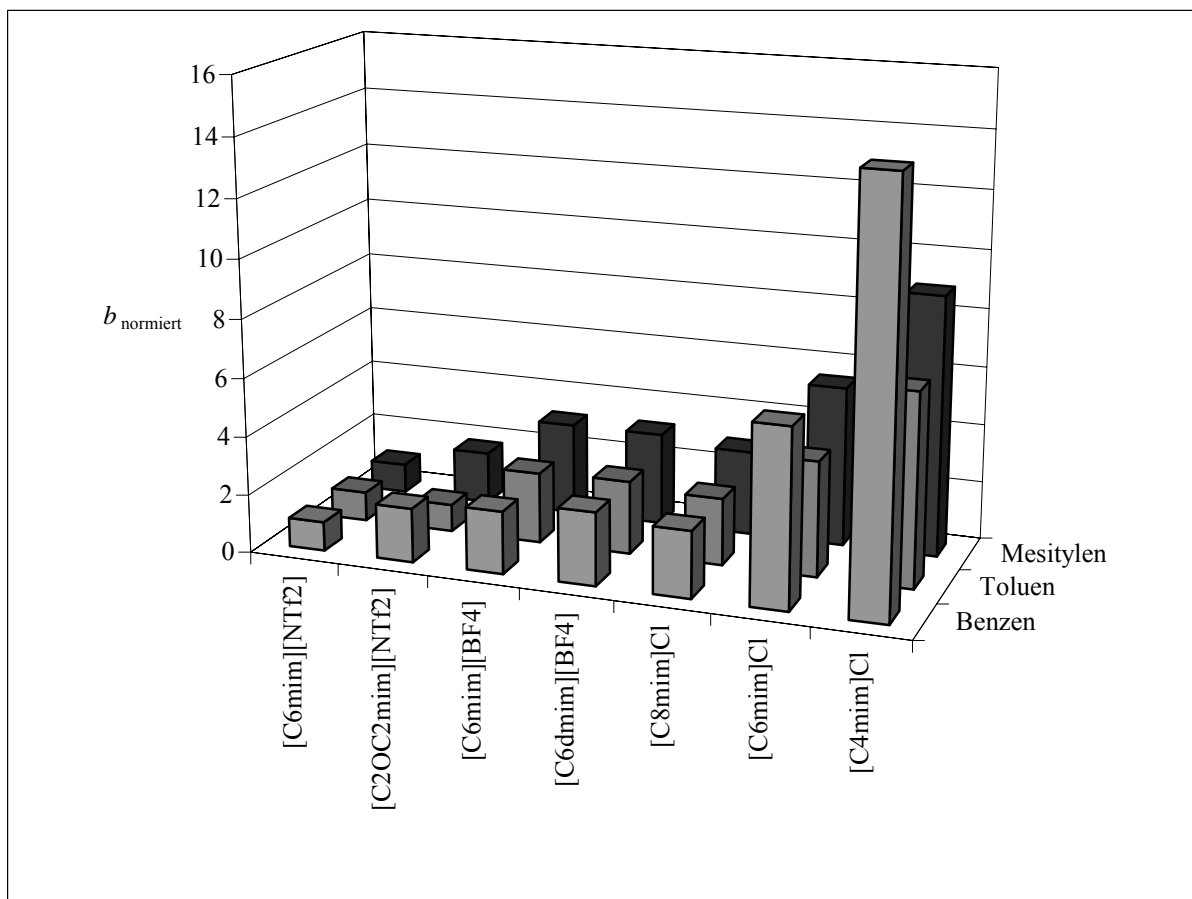


Abbildung 3-4 Vergleich der erhaltenen Funktionsanstiege b für Benzen, Toluol und Mesitylen in sieben ionischen Flüssigkeiten (Werte normiert für [C₆mim][NTf₂] gleich 1)

Die Toluol- und die Mesitylenreihe sind sich in ihrem Verlauf sehr ähnlich. Die Benzenmessreihe weicht dahingehend ab, dass die Anionen [NTf₂]⁻ und [BF₄]⁻ nicht so eindeutig getrennt sind und dass der Wert für [C₄mim]Cl im Verhältnis sehr hoch ist. Dies

kann zum Teil durch leichte Dipolausprägungen im Toluolmolekül gegenüber Benzen erklärt werden. Die Affinität zu stark polaren ionischen Flüssigkeiten kann somit von Toluol größer sein als die von Benzen.

Trotz der Abweichung in der Benzenmessreihe zeigt die Versuchsserie einen übereinstimmenden Trend für die drei Analyten in ihrer Affinität zu den getesteten ionischen Flüssigkeiten. Es ist also zulässig, nur einen der drei Aromaten als Vertreter für π -Elektronen-Dispersionswechselwirkungen zu verwenden.

3.1.3.3 Vergleich von Analyten für Dispersionswechselwirkungen

Zur Beurteilung, ob Analyten mit nahezu reinen Dispersionswechselwirkungen unterscheidbar sind in ihrer Affinität zu ionischen Flüssigkeiten, wurden drei Messreihen mit n-Heptan, Toluol und Tetrachlorethen in acht ionischen Flüssigkeiten erstellt. Tetrachlorethen wurde als ein weiterer typischer Vertreter für Dispersionskräfte (extrem unpolar und lipophil) hinzugenommen.

Die Werte für die normierten Anstiege b sind in Abbildung 3-5 gegenübergestellt und im Anhang III.7 tabelliert.

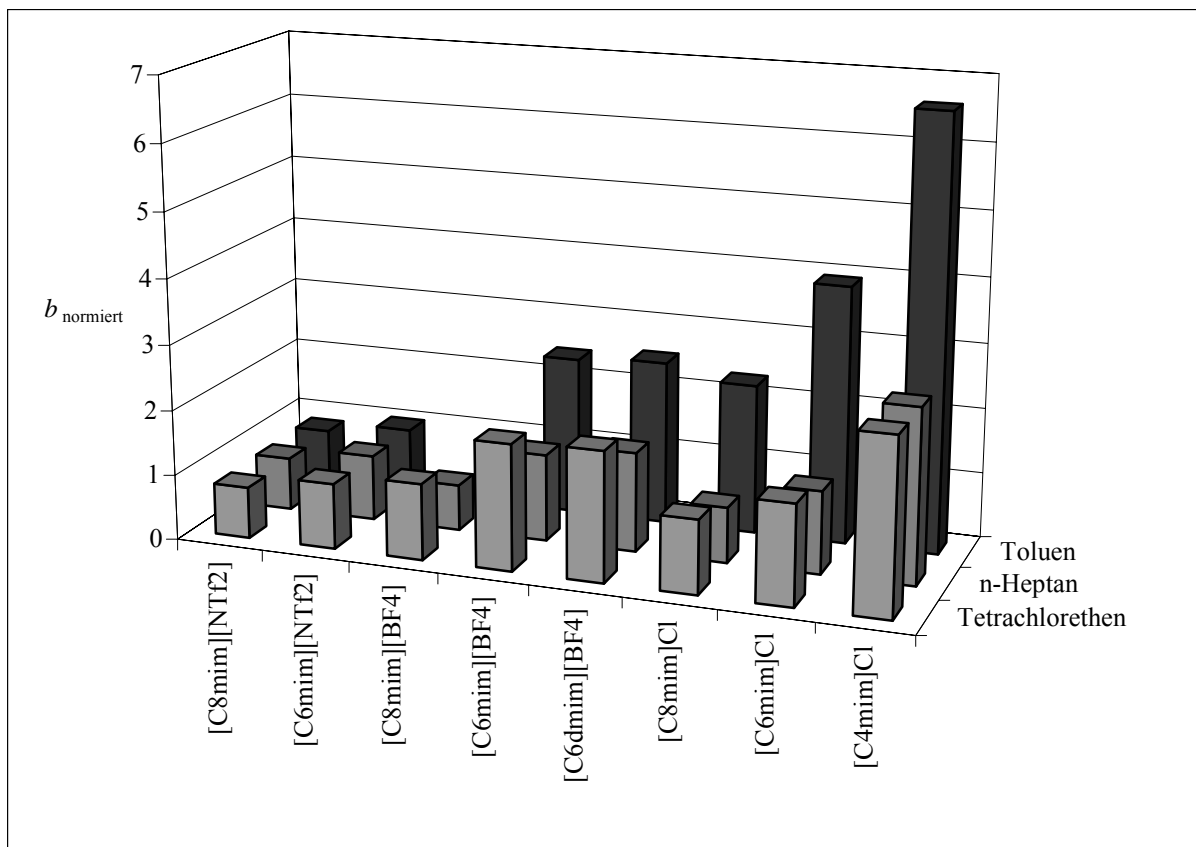


Abbildung 3-5 Vergleich der erhaltenen Funktionsanstiege b für Tetrachlorethen, n-Heptan und Toluene in acht ionischen Flüssigkeiten (Werte normiert für [C₆mim][NTf₂] gleich 1)

Es ist augenscheinlich, dass sich die Tetrachlorethen-Messreihe und die n-Heptan-Messreihe in ihrem Verlauf bezüglich der gewählten ionischen Flüssigkeit sehr ähneln. Das heißt, dass einzelne Strukturelemente der ionischen Flüssigkeit mit beiden Analyten in der gleichen Art und Weise wechselwirken. Wird die Toluene-Messreihe hinzugenommen, werden starke Abweichungen im Verlauf sichtbar. Vor allem der Einfluss des Anions auf die Dispersionskräfte ist hervortretend. Zur besseren Vergleichsmöglichkeit wurden die wesentlichen Werte in Tabelle 3.2 zusammengefasst.

Tabelle 3.2 Vergleich des Anioneneinflusses auf b_{normiert} von Tetrachlorethen, n-Heptan und Toluol

Analytname	b_{normiert}					
	[C ₈ mim] ⁺			[C ₆ mim] ⁺		
	[NTf ₂] ⁻	[BF ₄] ⁻	Cl ⁻	[NTf ₂] ⁻	[BF ₄] ⁻	Cl ⁻
Tetrachlorethen	0,786	1,162	1,130	1,000	1,926	1,533
n-Heptan	0,810	0,700	0,847	1,000	1,332	1,260
Toluol	0,835	-	2,290	1,000	2,417	3,931

Während die Toluolwerte für ein Kation in der Reihe [NTf₂]⁻, [BF₄]⁻, Cl⁻ stark zunehmen, sind für die anderen beiden Analyten schwächer ausgeprägte Anioneneffekte zu beobachten. Im Falle von n-Heptan ist ein solcher Effekt fast gar nicht zu erkennen.

Auf Grund der Versuchsergebnisse wurde eine Trennung der Analyten in n-Elektronen- und π -Elektronendispersionskräfte als sinnvoll erachtet, da starke strukturabhängige Unterschiede in der Affinität der Analyten für Dispersionswechselwirkung auftraten.

3.1.3.4 Vergleich von Analyten für Wasserstoffbrückenakzeptorwechselwirkung

Um die Wasserstoffbrückendonorkapazitäten (HBD) von ionischen Flüssigkeiten zu analysieren, wurden zwei Wasserstoffbrückenakzeptorverbindungen (HBA) als Analyten gewählt: Zum einen den cyclischen Diether 1,4-Dioxan und zum anderen den Ester Propylacetat.

Die beiden Messreihen sind in Abbildung 3-6 dargestellt und die genauen Werte für die Anstiege b der linearen Funktion sind im Anhang III.8 aufgeführt.

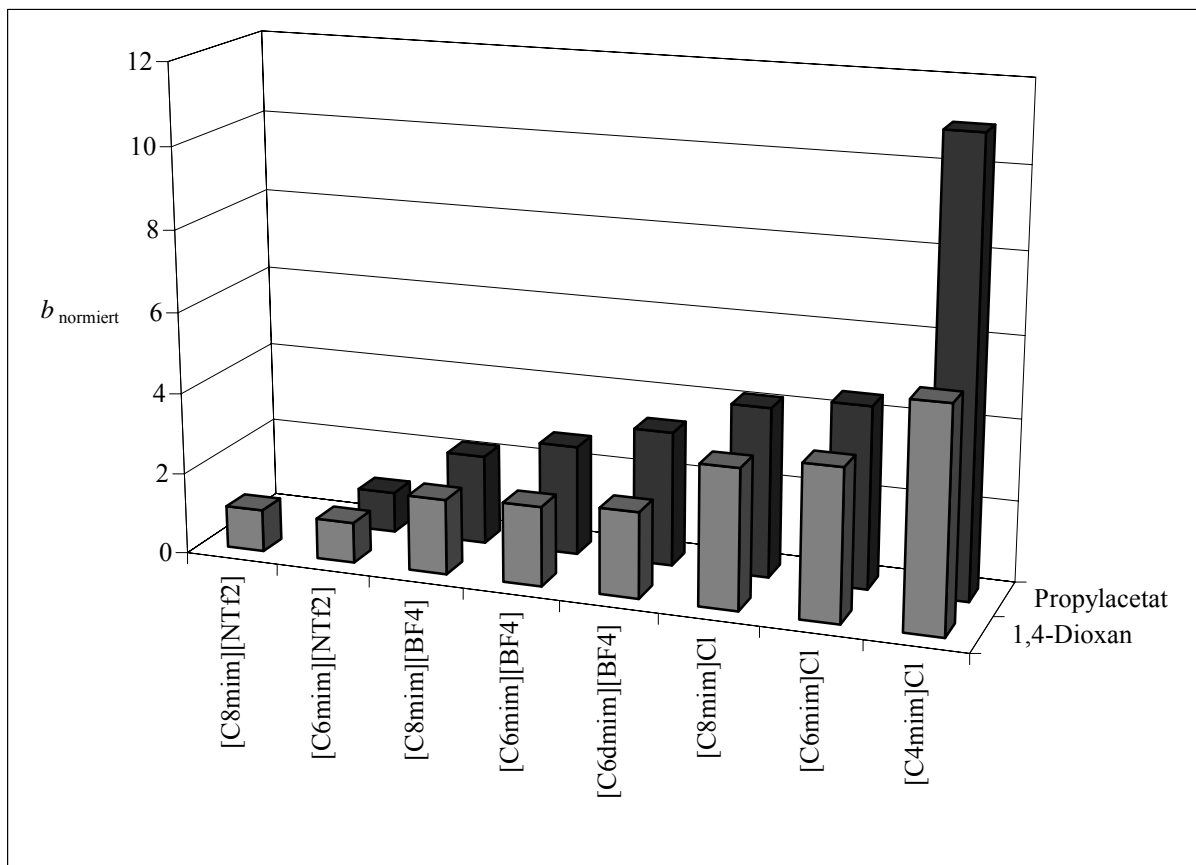


Abbildung 3-6 Vergleich der erhaltenen Funktionsanstiege b für die HBA 1,4-Dioxan und Propylacetat in acht ionischen Flüssigkeiten (Werte normiert für [C₆mim][NTf₂] gleich 1)

Die Reihen für beide Analyten zeigen eine gute Übereinstimmung in ihrem Verlauf, einzig der Wert für Propylacetat in [C₄mim]Cl ist im Verhältnis stark erhöht. Einen möglichen Grund hierfür ist im unpolaren Propylrest des Esters zu suchen, der die Affinität zu besonders polaren ionischen Flüssigkeiten zusätzlich herabsetzt.

Die Versuchsreihe demonstriert die Austauschbarkeit von 1,4-Dioxan und Propylacetat als Analytmoleküle für die Beurteilung der Wasserstoffbrück-Donoreigenschaft von ionischen Flüssigkeiten.

3.2 Berechnung von Dampfdrücken und Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung

Im Folgenden wird die Auswertung der Messdaten am Beispiel der n-Propanol-Messreihe näher erläutert. Alle nötigen Daten sind in den Tabelle im Anhang III.9 und III.10 zu finden.

Aus den resultierenden Peakflächen der vier Molenbrüche ergibt sich der Anstieg b der linearen Regression (siehe Abschnitt 2.5.1, Gleichung 2.5-5). Dabei wird so vorgegangen, daß die vier Peakflächen über die Anzahl der Zugaben von 1 μL n-Propanol aufgetragen werden. Abbildung 3-7 zeigt die Messdaten von n-Propanol in $[\text{C}_6\text{mim}][\text{NTf}_2]$, sowie die lineare Regression.

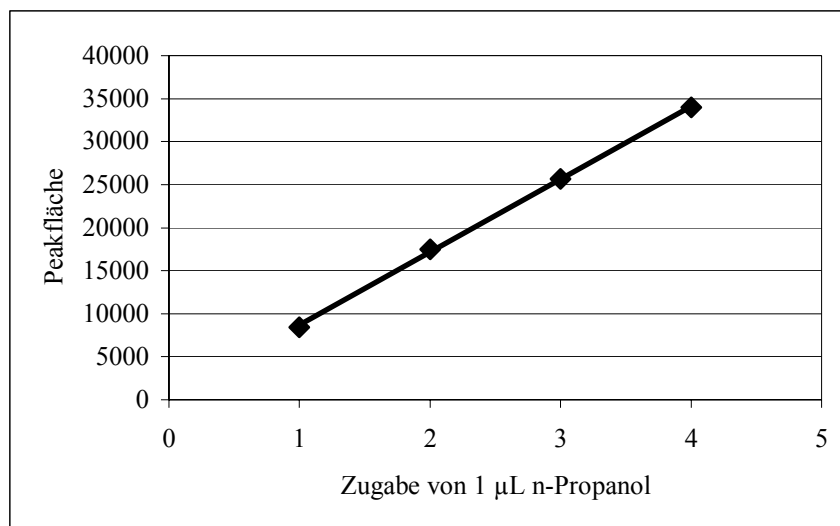


Abbildung 3-7 Peakflächen über der Anzahl der Zugaben von 1 μL n-Propanol in $[\text{C}_6\text{mim}][\text{NTf}_2]$, sowie die lineare Regression

Die Gleichung der linearen Regression in Abbildung 3-7 lautet:

$$y = 8486,1 \cdot x + 186,5 \quad (3.2-1)$$

Die Steigung $b = 8486,1$ entspricht der über vier Messpunkten gemittelten Peakfläche einer Zugabe von 1 μL n-Propanol zu $[\text{C}_6\text{mim}][\text{NTf}_2]$. Eine Zugabe von 1 μL n-Propanol entspricht weiterhin einem Molenbruch von $x = 1,688 \cdot 10^{-3}$ in der ionischen Flüssigkeit. Der Vorteil der beschriebenen Methode zur Bestimmung der Peakfläche liegt darin, dass Verunreinigungen, die das Messsignal zusätzlich erhöhen würden, mit dem Achsenabschnitt a erfasst und so eliminiert werden. Für das oben genannte Beispiel beträgt der Blindwert $a = 186,5$.

b ist die eigentliche Messgröße, die zu einer ionischen Flüssigkeit gehört. Für eine bessere Vergleichsbasis wurde der Anstieg von $[\text{C}_6\text{mim}][\text{NTf}_2]$ gleich 1 gesetzt und die restlichen Werte der anderen ionischen Flüssigkeiten dazu ins Verhältnis gebracht. Als einfache Orientierung kann gesagt werden, dass ionische Flüssigkeiten mit einem Wert größer 1 eine geringere Affinität zum Analyten aufweisen als $[\text{C}_6\text{mim}][\text{NTf}_2]$ und solche mit kleineren

Werten entsprechend den Analyten besser an sich binden. In Abbildung 3-8 sind die Anstiege b für die elf verwendeten ionischen Flüssigkeiten zusammen mit der Standardabweichung s graphisch dargestellt.

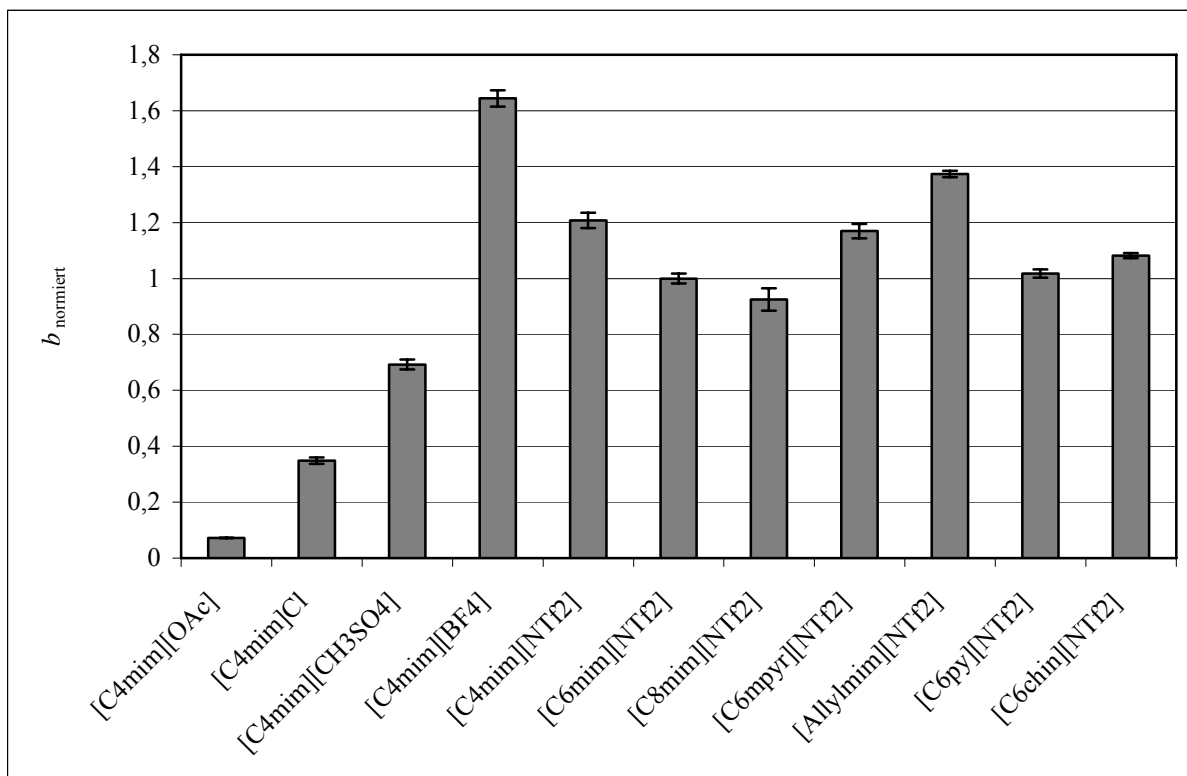


Abbildung 3-8 Normierte Anstiege b von n-Propanol in elf ionischen Flüssigkeiten bei 90°C

Aus der Auftragung der b -Werte sind die Unterschiede in der Affinität der einzelnen ionischen Flüssigkeiten zu n-Propanol sehr gut abzulesen. Die Interpretation der Daten ist in den Abschnitten 3.4.1 bis 3.4.3 abgehandelt.

Zum besseren Verständnis und der Vergleichbarkeit mit Fremddaten wurde eine Umwandlung der Daten in Dampfdrücke und Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung durchgeführt. Hierzu muss der Responsefaktor RF von n-Propanol bei den gegebenen Geräteparametern bekannt sein. Der RF wurde durch Messung am Headspace-Gaschromatographen (siehe Abschnitte 2.5.1 und 4.4.2) bestimmt oder mit Hilfe von Literaturdaten ermittelt (siehe unten).

Die experimentellen Daten für die Responsefaktoren sowie ihre Werte sind in der Tabelle im Anhang III.9 verzeichnet.

Die Dampfdrücke p werden nach der Gleichung

$$p = \frac{A}{RF} \quad (3.2-2)$$

berechnet (folglich Abschnitt 2.5.1, Gleichung 2.5-2). Mit dem Anstieg b (siehe oben) für die Peakfläche A ergibt sich:

$$p = \frac{b}{RF} \quad (3.2-3)$$

Der originale Wert des Anstiegs b entspricht der Peakfläche mit dem niedrigsten Molenbruch der vier Messpunkte.

Für n-Propanol ist der gemessene Responsefaktor 56375 kPa^{-1} bei 90°C . Nach (3.2-3) erfolgt die Umrechnung der Daten aus Abbildung 3-8 zu Dampfdrücken, wie in Abbildung 3-9 dargestellt.

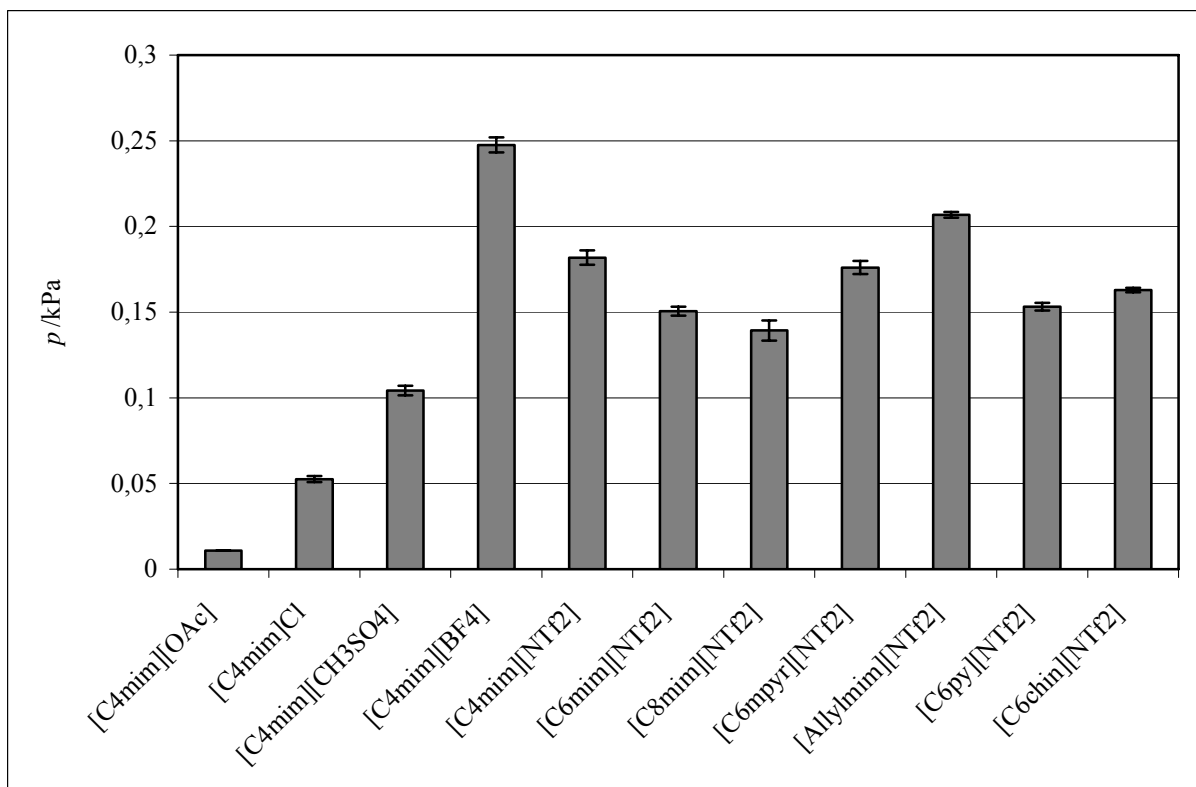


Abbildung 3-9 Dampfdrücke p von n-Propanol in elf ionischen Flüssigkeiten bei 90°C

Die Standardabweichung s der b -Werte wurde prozentual in die Fehlerberechnung für p übernommen.

Die Messdaten sind mit Hilfe der Dampfdruckskala unabhängig zu betrachten und haben eine allgemein gültige Aussagekraft. Es kann argumentiert werden, dass die ionische Flüssigkeit entweder einen schwachen oder einen starken Einfluss auf die Dampfdruckerniedrigung von n-Propanol hat. Der Vergleich des p -Diagramms mit dem b -Diagramm zeigt die grundsätzliche Anwendbarkeit der b -Daten zum Beurteilen der Affinität eines Analyten zu einer Reihe von ionischen Flüssigkeiten.

Aus den Dampfdrücken lassen sich die Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung leicht ermitteln.

$$\gamma^\infty = \frac{P}{p^0 x} \quad (3.2-4)$$

Für n-Propanol ist der Dampfdruck der reinen Substanz bei 90°C $p^0 = 97,93$ kPa und der Molenbruch des ersten Messpunktes $x = 1,688 \cdot 10^{-3}$. Die Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung von n-Propanol bei 90°C in den elf ionischen Flüssigkeiten sind in Abbildung 3-10 wiedergegeben.

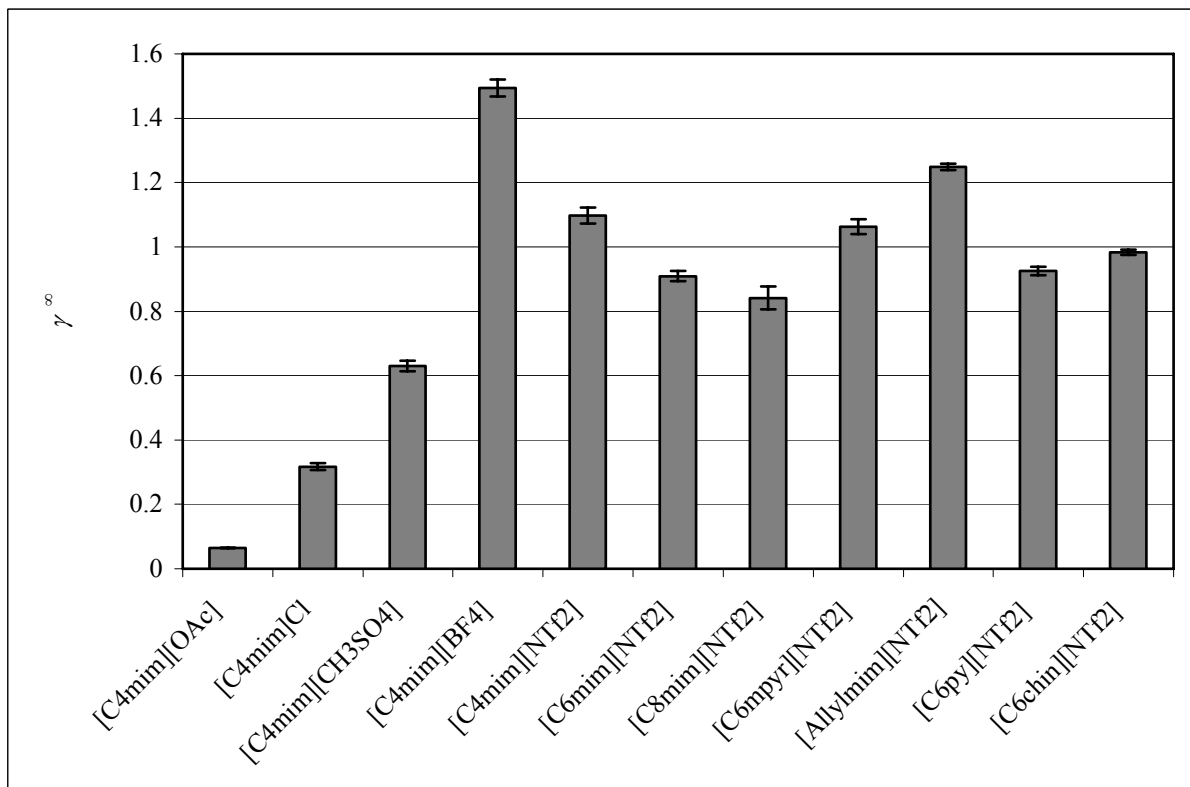


Abbildung 3-10 Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung γ^∞ von n-Propanol in elf ionischen Flüssigkeiten bei 90°C

Da bereits andere Autoren Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung in ionischen Flüssigkeiten bestimmt haben, stellen sie einen guten Vergleichswert dar und können darüber hinaus in der Entwicklung von technisch/chemischen Prozessen genutzt werden (siehe Abschnitt 2.5.2).

Weil der Responsefaktor im Verhältnis zu den eigentlichen Messungen bei einem in etwa hundertmal größeren Dampfdruck ermittelt wird, ist es möglich, dass er nicht anwendbar ist (siehe Abschnitt 3.3). Alternativ kann der Responsefaktor über den Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung eines anderen Autors berechnet werden, sofern eine ionische Flüssigkeit aus den verwendeten vorliegt.

$$RF = \frac{b}{p^0 x \gamma^\infty} \quad (3.2-5)$$

Im Falle von n-Propanol beträgt der Referenzaktivitätskoeffizient bei unendlicher Verdünnung γ^∞ in $[C_6mim][NTf_2]$ bei 90°C nach Gas-Flüssigkeits-Chromatographiemessung von Kato und Gmehling 1,15^[85]. Mit einem $b = 8486,1$ für $[C_6mim][NTf_2]$ ergibt sich der Responsefaktor RF zu 44464 kPa⁻¹. In Abbildung 3-11 sind die Dampfdrücke von n-Propanol in den elf ionischen Flüssigkeiten dargestellt, berechnet nach (3.2-3) unter Verwendung des alternativen RF .

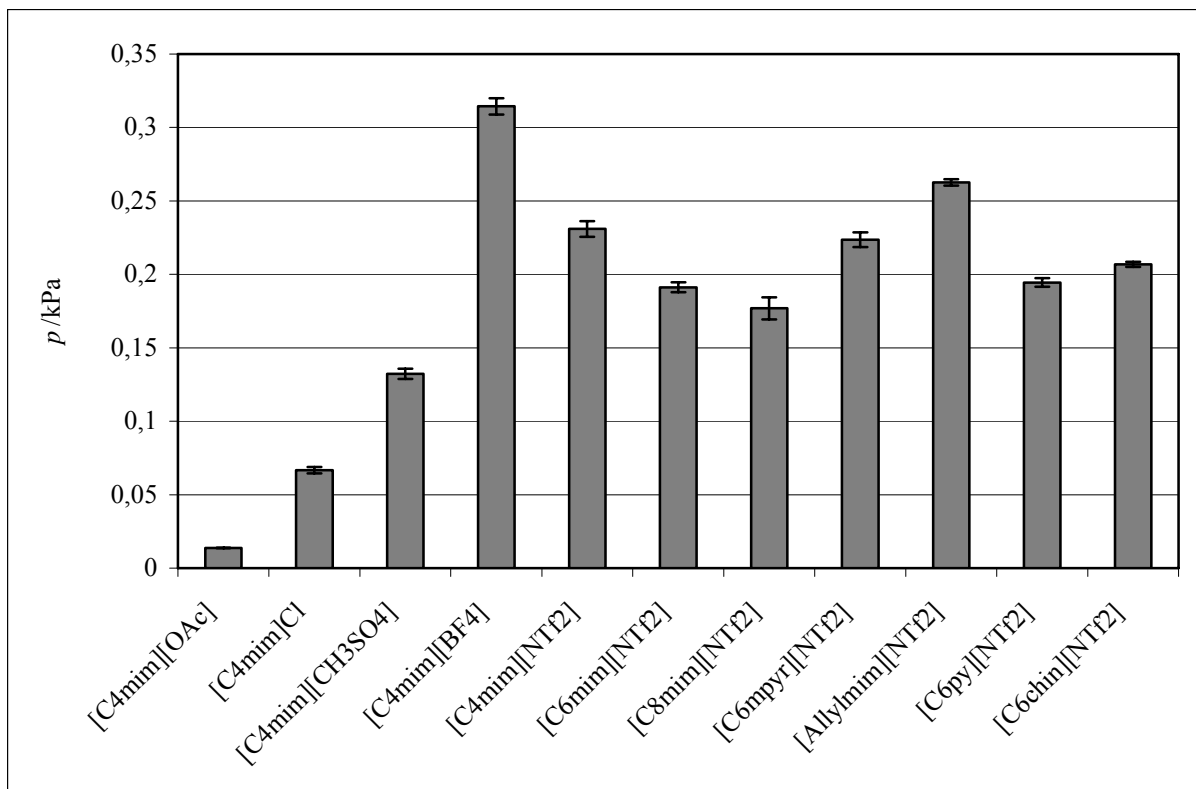


Abbildung 3-11 Dampfdrücke p von n-Propanol in elf ionischen Flüssigkeiten bei 90°C mit alternativen Responsefaktor RF berechnet (nach γ^∞ von Kato et al.^[85])

Sämtliche Werte sind nun zu den Angaben über n-Propanol in [C₆mim][NTf₂] von Kato und Gmehling^[85] ins Verhältnis gesetzt. Sie sind etwas höher als die mit dem durch Eigenmessung erfassten RF -Wert berechneten (siehe Abbildung 3-9).

Die Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung wurden ebenfalls neu berechnet und in Abbildung 3-12 wiedergegeben.

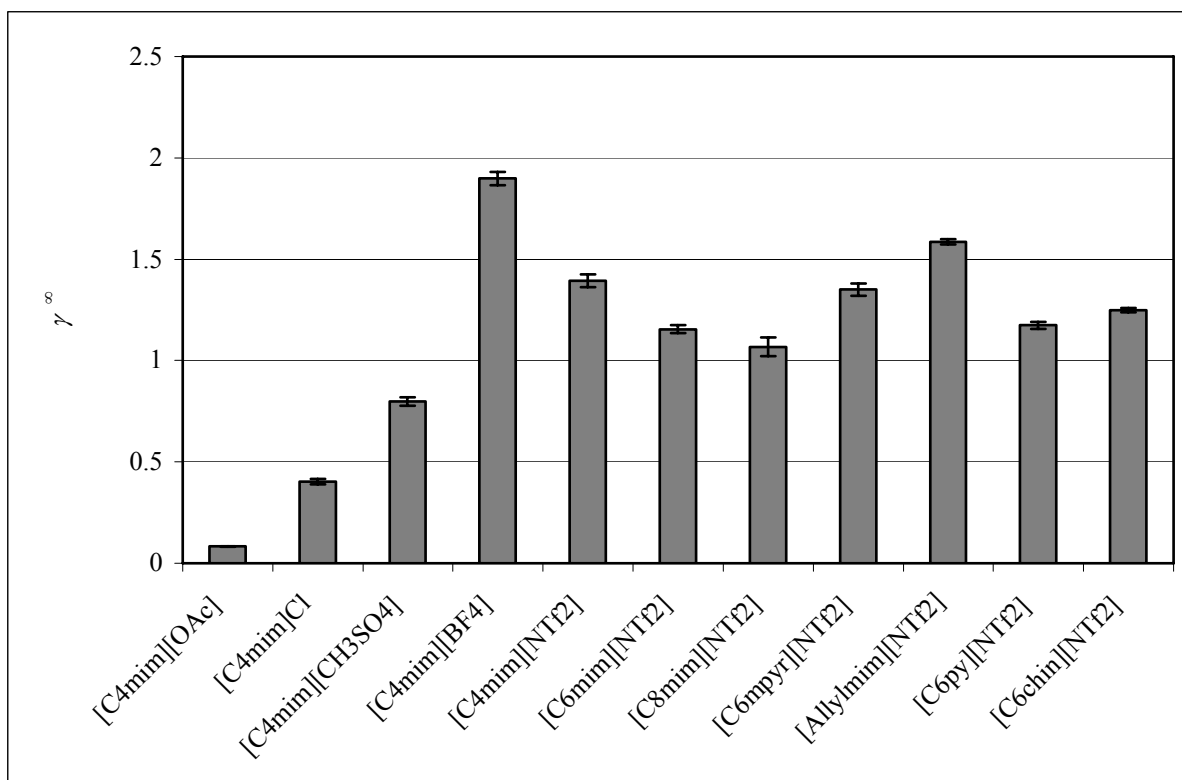


Abbildung 3-12 Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung γ^∞ von n-Propanol in elf ionischen Flüssigkeiten bei 90°C mit alternativen Responsefaktor RF berechnet (nach γ^∞ von Kato et al.^[85])

Wie auch schon die Dampfdrücke sind die Aktivitätskoeffizienten gegenüber denen aus Abbildung 3-10 erhöht.

Für n-Heptan, Toluol, 1,4-Dioxan und Acetonitril sind ebenfalls ausführliche Datentabellen im Anhang III.11 – III.14 enthalten.

3.3 Vergleich der Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung mit Literaturdaten

Über die Möglichkeit, Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung γ^∞ der verwendeten Analyten in den ionischen Flüssigkeiten zu ermitteln, ergibt sich eine Vergleichsbasis der Headspace-Gaschromatographie-Methode mit Messmethoden anderer Autoren.

Die Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung γ^∞ sind aus den Peakflächen der Analyten bei bekanntem Responsefaktor RF des Analyten berechenbar. Der Responsefaktor wiederum wird entweder am Messgerät bestimmt oder lässt sich über einen bekannten Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung γ^∞ zurückrechnen. Die nötigen

Berechnungen sind im Abschnitt 3.2 ausführlich beschrieben. Die über Messungen erhaltenen RF -Werte der Analyten sind in der Tabelle im Anhang III.9 aufgeführt. Die abgeleiteten Responsefaktoren und die hierfür verwendeten Aktivitätskoeffizienten sind in den großen Übersichtstabellen zu den einzelnen Analyten im Anhang erwähnt.

Zum Vergleich wurden Gas-Flüssigkeits-Chromatographiedaten verschiedener Autoren (siehe unten) sowie die von Gmehling et al. mit Hilfe der Diluter-Technik^[85;115] gewonnenen γ^∞ herangezogen (siehe Abschnitt 2.4.4). In den Literaturstellen werden für einen Analyten in einer ionischen Flüssigkeit Aktivitätskoeffizienten γ^∞ für zwei bis fünf verschiedene Temperaturen aufgeführt. Aus diesen Datensätzen lassen sich die γ^∞ -Werte für jede beliebige Temperatur ermitteln. Die für die Inter- bzw. Extrapolation verwendeten Gleichungen entsprachen denen, die von den Autoren in der jeweiligen Quelle benutzt wurden.

Generell ist zu erwarten, dass die Aktivitätskoeffizienten aus verschiedenen Methoden und auch aus verschiedenen Arbeitsgruppen mitunter stark abweichen. Das resultiert zum einen aus der Abhängigkeit vieler variabler Rahmenparameter der Messvorrichtung (z.B.: Trägergasstrom) und zum anderen aus zur Berechnung benötigten Literaturdaten (z.B.: Dampfdruck), die ihrerseits fehlerbehaftet sind. Auch führen die verschiedenen Gleichungen zur Interpolation und Extrapolation der Aktivitätskoeffizienten zu abweichenden Ergebnissen. Für die ionische Flüssigkeit $[C_4mim][BF_4]$ sind in der Tabelle 3.3 die in der Literatur zu findenden Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung γ^∞ einiger Analyten mit den erhaltenen Werten aus gemessenem RF und abgeleitetem RF verglichen.

Der angegebene Fehler in der Tabelle ist die prozentual übertragene Standardabweichung des Anstieges b der ursprünglichen Messung.

Tabelle 3.3 Aktivitätskoeffizienten γ^∞ von fünf Analyten in $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$ im Vergleich mit Literaturdaten (glc – Gas-Flüssigkeits-Chromatographie)

	$\gamma_{\text{Toluen}}^\infty$	$\gamma_{\text{n-Heptan}}^\infty$	$\gamma_{\text{n-Propanol}}^\infty$	$\gamma_{\text{1,4-Dioxan}}^\infty$	$\gamma_{\text{Acetonitril}}^\infty$
	373,15K	353,15K	363,15K	353,15K	343,15K
Berechnet mit gemessenem RF	$2,34 \pm 0,07$	$11,63 \pm 0,57$	$1,49 \pm 0,03$	$1,23 \pm 0,06$	$0,52 \pm 0,01$
Berechnet mit einem aus Literaturdaten erhaltenen $RF^{[85;116;117]}$	$3,71 \pm 0,12$	$24,74 \pm 1,21$	$1,90 \pm 0,03$	$1,39 \pm 0,07$	$0,52 \pm 0,01$
Foco et al. ^[118] , glc	4,12	93,30	2,00	-	-
Zhou et al. ^[119;120] , glc	3,09	69,16	1,36	1,58	0,77

Die Vergleichswerte für $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$ zeigen für Toluol, n-Propanol, 1,4-Dioxan und Acetonitril eine ausreichende Übereinstimmung. Eine ausgeprägte Diskrepanz findet sich hingegen für den Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung für n-Heptan bei 80°C. Der durch Messung erhaltene Responsefaktor ist mit $134803 \mu\text{L}^{-1}$ mehr als doppelt so groß wie der abgeleitete mit $63360 \mu\text{L}^{-1}$. Die von Foco et al. und Zhou et al. angegebenen Werte für n-Heptan fallen im Verhältnis sehr groß aus und unterscheiden sich auch signifikant voneinander. Da $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$ als Flüssigkeitsphase in der Gas-Flüssigkeits-Chromatographie eventuell nahezu keine Wechselwirkung mit n-Heptan als Analyt eingeht, wäre es denkbar, dass die Retentionszeit so kurz ausfällt, dass der berechnete Aktivitätskoeffizient verfälscht ist, was die hohen Werte der Vergleichdaten erklären würde. In der folgenden Tabelle 3.4 sind Vergleichsdaten von Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung in $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ aufgeführt.

Tabelle 3.4 Aktivitätskoeffizienten γ^∞ von fünf Analyten in $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ im Vergleich mit Literaturdaten (glc – Gas-Flüssigkeits-Chromatographie, Diluter – Diluter-Technik)

	$\gamma_{\text{Toluen}}^\infty$	$\gamma_{\text{n-Heptan}}^\infty$	$\gamma_{\text{n-Propanol}}^\infty$	$\gamma_{\text{1,4-Dioxan}}^\infty$	$\gamma_{\text{Acetonitril}}^\infty$
	373,15K	353,15K	363,15K	353,15K	343,15K
Berechnet mit gemessenem RF	$0,92 \pm 0,04$	$6,65 \pm 0,34$	$1,10 \pm 0,03$	$0,47 \pm 0,04$	$0,41 \pm 0,03$
Berechnet mit einem aus Literaturdaten erhaltenen RF ^[85;116;117]	$1,46 \pm 0,07$	$14,16 \pm 0,73$	$1,39 \pm 0,03$	$0,53 \pm 0,04$	$0,41 \pm 0,03$
Krummen et al. ^[115] , Diluter	1,36	15,45	-	-	-
Heintz et al. ^[116] , glc	0,84	13,85	1,08	0,53	0,43

Die n-Heptan-Werte der Vergleichsautoren stimmen mit dem aus dem abgeleiteten Responsefaktor berechneten Aktivitätskoeffizienten gut überein. Da die Vergleichswerte mit zwei verschiedenen Methoden erhalten wurden, ist davon auszugehen, dass in der eigenen Messung des Responsefaktors ein Fehler vorliegt. Das Hauptproblem bei der Responsefaktorbestimmung mit dem Headspace-Gaschromatographen ist die große Differenz des Dampfdruckes zu den Dampfdrücken der eigentlichen Messungen zur Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten. Für die Responsefaktorbestimmung ist der Dampfdruck für n-Heptan 66,49 kPa und als Analyt in den ionischen Flüssigkeiten bewegt er sich zwischen 0,70 und 0,20 kPa. Es ist nicht auszuschließen, dass sich der Responsefaktor über einen so großen Dampfdruckbereich verändert und deshalb bei niedrigen Dampfdrücken nicht mehr gilt.

Erwähnt sein soll, dass n-Heptan von allen verwendeten Analyten in einem Flammenionisationsdetektor das größte Signal liefert und damit auch bei konstanten Rahmenbedingungen den größten Responsefaktor mit sich bringt.

In diesem Zusammenhang kann auch ein grundlegendes Problem der angewandten Headspace-Gaschromatographie-Methode diskutiert werden. Die Methode bestimmt die Aktivitätskoeffizienten eines Analyten bei großer Verdünnung ($x \approx 0,001$), aber ist nicht in der Lage, tatsächlich auf den Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung γ^∞ zu extrapolieren. Wie die Analyten, außer n-Heptan, zeigen, werden die γ^∞ jedoch in guter Näherung erhalten. n-Heptan hat über die niedrigen Konzentrationen hinweg sehr hohe Aktivitätskoeffizienten in einer ionischen Flüssigkeit, somit kann der Verlauf der

Aktivitätskoeffizienten bei n-Heptan stark von dem anderer Analyten abweichen, was dazu führt, dass der ermittelte Aktivitätskoeffizient verschieden ist vom eigentlichen Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung.

Die restlichen Analyten zeigen auch für [C₄mim][NTf₂] eine gute Übereinstimmung.

Die Tabelle 3.5 zeigt den Vergleich der Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung mit Literaturdaten für [C₆mim][NTf₂].

Tabelle 3.5 Aktivitätskoeffizienten γ^∞ von fünf Analyten in [C₆mim][NTf₂] im Vergleich mit Literaturdaten (glc – Gas-Flüssigkeits-Chromatographie, Diluter – Diluter-Technik)

	$\gamma_{\text{Toluol}}^\infty$	$\gamma_{\text{n-Heptan}}^\infty$	$\gamma_{\text{n-Propanol}}^\infty$	$\gamma_{\text{1,4-Dioxan}}^\infty$	$\gamma_{\text{Acetonitril}}^\infty$
	373,15K	353,15K	363,15K	353,15K	343,15K
Berechnet mit gemessenem RF	$0,73 \pm 0,01$	$4,15 \pm 0,24$	$0,91 \pm 0,02$	$0,56 \pm 0,05$	$0,42 \pm 0,01$
Berechnet mit einem aus Literaturdaten erhaltenen RF ^[85;116;117]	$1,16 \pm 0,02$	$8,83 \pm 0,51$	$1,15 \pm 0,02$	$0,63 \pm 0,05$	$0,42 \pm 0,01$
Kato et al. ^[85] , Diluter	-	9,11	-	-	-
Kato et al. ^[85] , glc	1,16	8,83	1,15	-	-
Heintz et al. ^[117] , glc	1,10	8,30	1,20	0,03	0,42
Letcher et al. ^[121] , glc	-	8,47	-	-	-

Die Werte für [C₆mim][NTf₂] bestätigten die bereits für [C₄mim][BF₄] und [C₄mim][NTf₂] diskutierten Ergebnisse.

Der sehr kleine 1,4-Dioxan-Wert von Heintz et al.^[117] ist nicht erklärbar.

Die Tabelle 3.6 beinhaltet den Vergleich der Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung mit Literaturdaten für [C₈mim][NTf₂].

Tabelle 3.6 Aktivitätskoeffizienten γ^∞ von drei Analyten in $[\text{C}_8\text{mim}][\text{NTf}_2]$ im Vergleich mit Literaturdaten (glc – Gas-Flüssigkeits-Chromatographie, Diluter – Diluter-Technik)

	$\gamma_{\text{Toluën}}^\infty$ 373,15K	$\gamma_{\text{n-Heptan}}^\infty$ 353,15K	$\gamma_{\text{n-Propanol}}^\infty$ 363,15K
Berechnet mit gemessenem RF	$0,56 \pm 0,02$	$3,36 \pm 0,29$	$0,84 \pm 0,04$
Berechnet mit einem aus Literaturdaten erhaltenen $RF^{[85]}$	$0,89 \pm 0,03$	$7,14 \pm 0,61$	$1,07 \pm 0,05$
Kato et al. ^[85] , Diluter	-	6,07	-
Kato et al. ^[85] , glc	0,89	6,51	0,96

Die für die vorangegangenen ionischen Flüssigkeiten gefundenen Aussagen gelten auch für den Aktivitätskoeffizientenvergleich in $[\text{C}_8\text{mim}][\text{NTf}_2]$.

Aus den eigenen Messungen ist in den Aktivitätskoeffizienten für Toluën und n-Propanol ein sinkender Trend in den Werten mit zunehmender Seitenkettenlänge der ionischen Flüssigkeiten zu erkennen. Die über Gas-Flüssigkeits-Chromatographie von Kato et al. veröffentlichten Daten bestätigen dies. Die ebenfalls mit Gas-Flüssigkeits-Chromatographie von Heintz et al.^[116;117] gefundenen Aktivitätskoeffizienten laufen diesem Trend entgegen. In Tabelle 3.7 sind die Daten zu besserer Übersicht zusammengefasst.

Tabelle 3.7 Verlauf der Aktivitätskoeffizienten γ^∞ für Toluën und n-Propanol in Abhängigkeit von der Seitenkettenlänge des Kations (glc – Gas-Flüssigkeits-Chromatographie)

Ionische Flüssigkeit	$\gamma_{\text{Toluën}}^\infty$ 373,15K			$\gamma_{\text{n-Propanol}}^\infty$ 363,15K		
	HS-GC	Kato et al. ^[85] , glc	Heintz et al. ^[116;117] , glc	HS-GC	Kato et al. ^[85] , glc	Heintz et al. ^[116;117] , glc
$[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$	$0,92 \pm 0,04$	-	0,84	$1,10 \pm 0,03$	-	1,08
$[\text{C}_6\text{mim}][\text{NTf}_2]$	$0,73 \pm 0,01$	1,16	1,10	$0,91 \pm 0,02$	1,15	1,20
$[\text{C}_8\text{mim}][\text{NTf}_2]$	$0,56 \pm 0,02$	0,89	-	$0,84 \pm 0,04$	0,96	-

Dass der Aktivitätskoeffizient bei unendlicher Verdünnung von Toluol mit zunehmender Alkylkette des Kations abnimmt, ist mit einer Erhöhung der Möglichkeit zur Dispersionswechselwirkung zu erklären. Für n-Propanol kann ähnlich argumentiert werden: Der Propylrest hat mehr Möglichkeiten über Dispersionskräfte mit der ionischen Flüssigkeit zu wechselwirken. In Anbetracht dieses Sachverhaltes und der Bestätigung durch Kato und Gmehling^[85] muss der Methode von Heintz et al.^[116;117] ein hoher Streuungsbereich angelastet werden.

Alles in allem zeigt der Vergleich der Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung mit den Literaturwerten, dass die Headspace-Gaschromatographie-Methode entsprechend der Theorie aus Abschnitt 2.5.1 einsetzbar ist und die erwarteten Werte in guter Näherung liefert. Weiterhin wurde belegt, dass die Methode intern feinste Veränderung in der Aktivität der Analyten in ionischen Flüssigkeiten einer Homologenreihe aufdecken kann.

3.4 Beurteilung der Strukturmerkmale von ionischen Flüssigkeiten bezüglich ihrer Wechselwirkung mit den Analyten

Die zentrale Aufgabe dieser Arbeit war es, den Einfluss der Strukturmerkmale von ionischen Flüssigkeiten auf ihre Solvationsinteraktionen mit anderen Stoffen aufzuklären. Hierzu wurden fünf Analytsubstanzen in elf ionischen Flüssigkeiten entsprechend der in Abschnitt 2.5.1 beschriebenen Headspace-Gaschromatographie-Methode vermessen. Die Analytmoleküle stehen entsprechend ihrer dominanten Eigenschaft für eine Wechselwirkungskraft (siehe Abschnitt 2.5.3). Die ionischen Flüssigkeiten waren so gewählt, dass der Einfluss einer Reihe von Anionen, Kationaminen oder Kationseitenketten auf das Lösungsmittelverhalten untersucht werden konnte (siehe Abschnitt 2.5.4).

Die Auswertung der Messdaten erfolgte wie im Abschnitt 3.2 am Beispiel der n-Propanol-Messreihe beschrieben. Für n-Heptan, Toluol, 1,4-Dioxan, Acetonitril und n-Propanol sind alle relevanten Daten in den Tabellen des Anhangs III.9 – III.14 zusammengefasst.

In den folgenden Abschnitten 3.4.1 bis 3.4.3 wurden die Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung des gemessenen Responsefaktors verwendet.

3.4.1 Einfluss der Seitenkette am Kation

Es wurden vier ionische Flüssigkeiten vermessen, um den Einfluss der Seitenkettenstruktur am Kation auf Dispersionskräfte, molekulare Dipol-Wechselwirkung und Wasserstoffbrücken zu untersuchen. Die ionischen Flüssigkeiten waren alle vom Typ [Rmim][NTf₂] mit Allyl, Butyl, Hexyl und Octyl als kationischer Seitenkettenrest.

In Abbildung 3-13 sind die Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung von fünf Analyten in den vier ionischen Flüssigkeiten in einer Übersicht zusammengefasst.

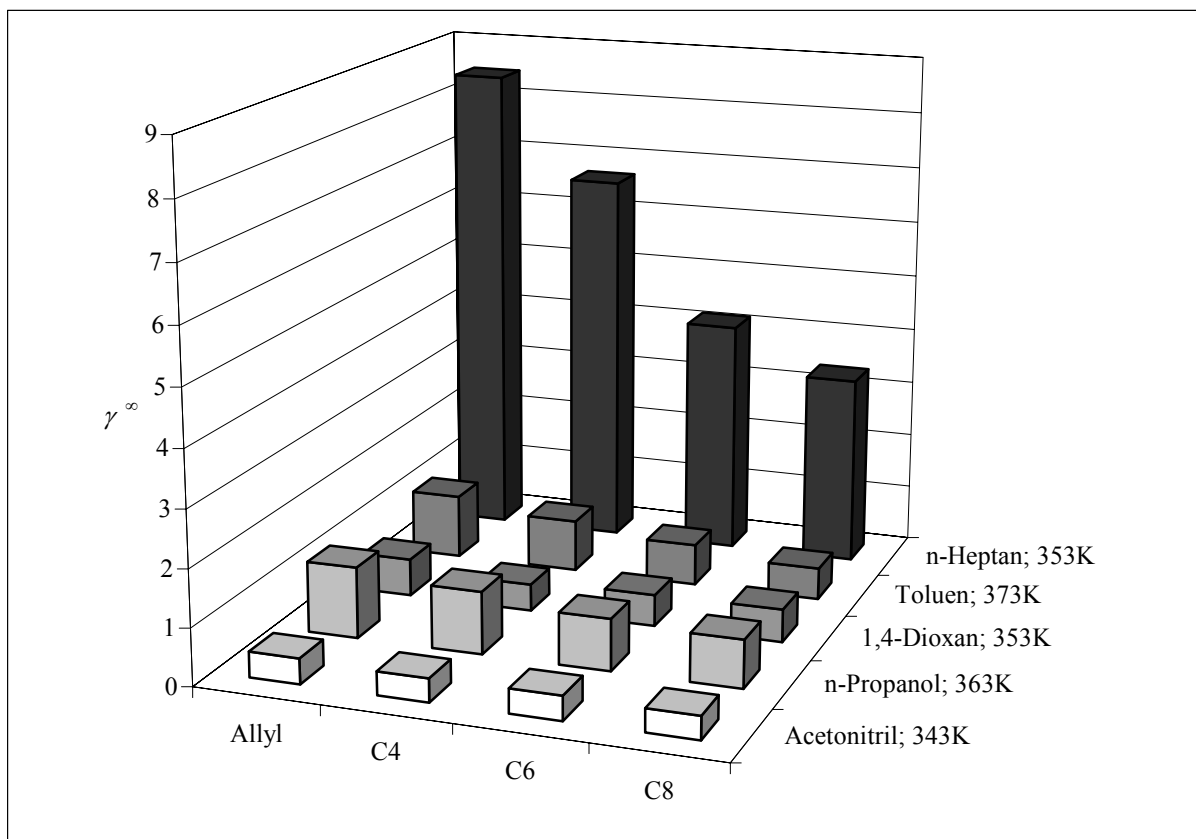


Abbildung 3-13 Einfluss der Kationenseitenkette auf die Aktivitätskoeffizienten γ^∞ von fünf Analyten

Da alle fünf Analyten über eine andere Solvatationskraft mit den ionischen Flüssigkeiten wechselwirken, lässt sich ein sehr umfassendes Bild über den Einfluss der Seitenkette auf die Lösungsinteraktionen aus den Aktivitätskoeffizienten ableiten.

Acetonitril repräsentiert molekulare Dipolwechselwirkungen und gibt Aufschluss über die Eigenschaft der ionischen Flüssigkeit, Moleküle mit Ladungsverteilung zu solvatisieren. Wie aus Abbildung 3-13 ersichtlich, hat keine der getesteten Seitenketten einen signifikanten Einfluss auf die Dipolwechselwirkung.

n-Propanol ist ein Wasserstoffbrücken-Donormolekül und prüft als solches die ionische Flüssigkeit auf ihre Wasserstoffbrücken-Akzeptorbefähigung. Es zeigt sich eine schwache Abnahme der Aktivitätskoeffizienten von der Allylfunktion über Butyl- und Hexylkette hin zum Octyl. Eine erklärende Modellvorstellung ist die Abschirmung der aciden Wasserstoffe am Alkylmethylimidazoliumring durch die längeren Seitenketten, so dass weniger abstoßende Kräfte zum Alkohol wirken können. Des Weiteren ist denkbar, dass sich mit längerer Seitenkette eine höhere Dispersionswechselwirkung mit dem Propylrest des Alkohols bemerkbar macht.

1,4-Dioxan wurde als Analyt für Wasserstoffbrücken-Akzeptoren gewählt und zeigt folglich das Wasserstoffbrücken-Donorpotential der ionischen Flüssigkeiten auf. Innerhalb der vier Seitenkettenreste sind keine großen Unterschiede in den Aktivitätskoeffizienten des Ethers gefunden worden. Die Verlängerung der aliphatischen Seitenkette hat ebenso wie der Allylrest einen leicht erhöhenden Einfluss auf die Aktivität.

Toluen ist der erste Analyt für Dispersionswechselwirkungen mit der ionischen Flüssigkeit. Der Aromat hat dank seiner delokalisierten π -Elektronen besonders starke Dispersionskräfte. Hier liefern die Seitenketten eine gut ausgeprägte Abstufung für die Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung. In der Reihenfolge C8, C6, C4 und Allyl verdoppelt sich der Aktivitätskoeffizient. Mit der Erhöhung der Seitenkettenlänge erhöht sich auch die Dispersionsinteraktion der ionischen Flüssigkeit mit gelösten Stoffen, das heißt, dass sich der Aktivitätskoeffizient verringert.

Als zweiter Dispersionsanalyt wurde n-Heptan vermessen. n-Heptan wechselwirkt ausschließlich mit n-Elektronen-Dispersionskräften mit seiner Umgebung und gehört zu den extrem unpolaren Analyten. Aufgrund der hohen gefundenen Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung kann gesagt werden, dass gesättigte Aliphaten sich besonders schlecht in die Matrix einer ionischen Flüssigkeit einfügen. Die Reihung der Seitenketten ist die gleiche wie bei Toluen mit noch drastischeren Unterschieden in den Werten. So ist der Aktivitätskoeffizient γ^∞ mit der Allylfunktion 8,46 und mit dem Octylrest beträgt der Aktivitätskoeffizient $\gamma^\infty = 3,36$. Die Ursache dafür liegt wie bei Toluen in der erhöhten Möglichkeit zur Dispersionswechselwirkung.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die untersuchten Seitenkettenreste am Kation in ihrer Beschaffenheit nur einen signifikanten Einfluss auf die Dispersionsinteraktionsmöglichkeit von ionischen Flüssigkeiten nehmen. Insbesondere die Aliphatenlöslichkeit kann über die Wahl der Seitenkette reguliert werden.

3.4.2 Einfluss des Anions

Der Einfluss des Anions auf die Lösungsmittleigenschaften von ionischen Flüssigkeiten wurde an fünf Beispielen untersucht. Das Kation war in allen Fällen $[C_4mim]^+$ und wurde mit den Anionen $[OAc]^-$, Cl^- , $[CH_3SO_4]^-$, $[BF_4]^-$ und $[NTf_2]^-$ kombiniert. Die Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung der fünf Analyten in diesen ionischen Flüssigkeiten sind in Abbildung 3-14 gegenübergestellt.

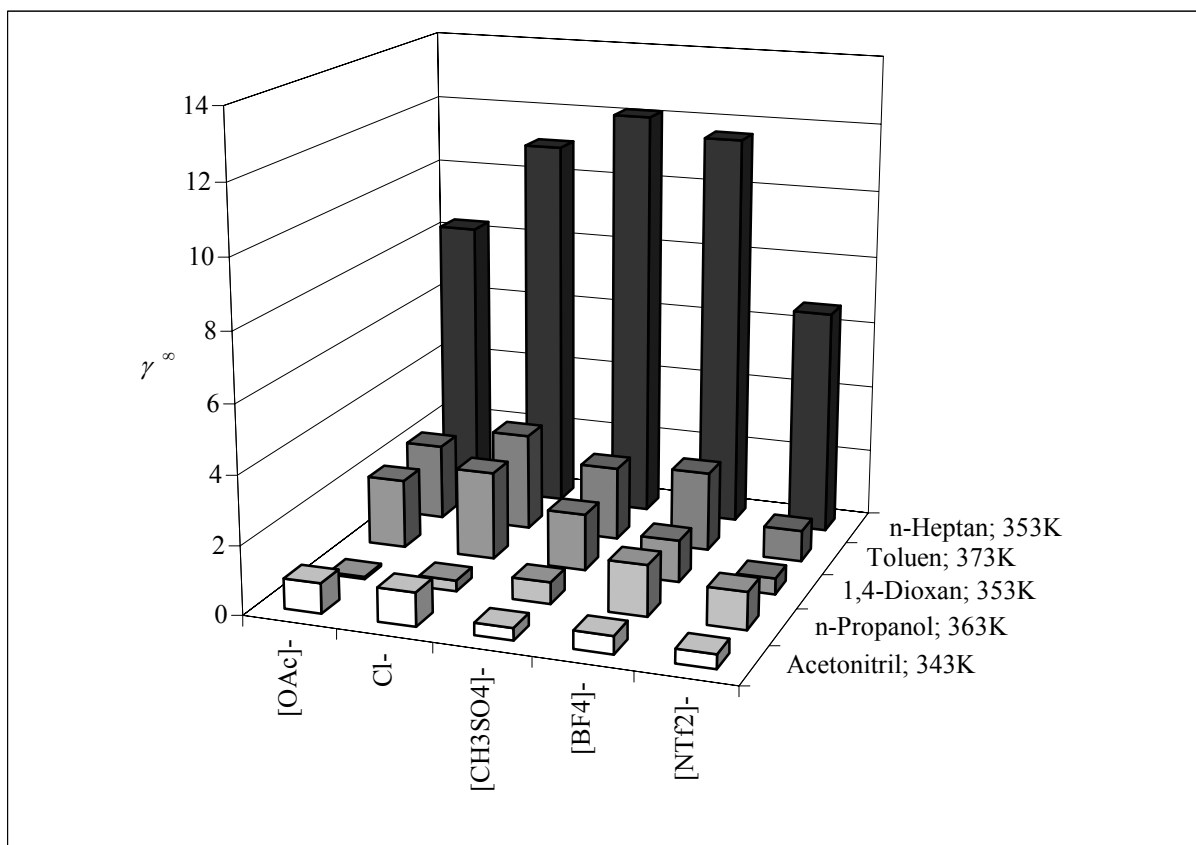


Abbildung 3-14 Einfluss der Anionen auf die Aktivitätskoeffizienten γ^∞ von fünf Analyten

Für die molekularen Dipolwechselwirkungen, welche durch Acetonitril vertreten werden, zeichnen sich zwei Gruppen mit ähnlichen Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung ab. Zu der Gruppe mit hohem Aktivitätskoeffizienten gehören die beiden ionischen Flüssigkeiten mit Acetat- und Chloridanion. Methylsulfat, $[BF_4]^-$ und $[NTf_2]^-$ zeigen einen deutlich niedrigeren Wert. Bei den kleinen, schwer zu polarisierenden Anionen ist es für den Dipol schwieriger, eine optimale Lage innerhalb der ionischen Matrix zu finden, so dass es zu stärkeren elektrostatischen Abstoßungserscheinungen kommt.

Wie sich aus der n-Propanol-Messreihe ableiten lässt, ist die Wahl des Anions für die Wasserstoffbrücken-Akzeptoreigenschaft der ionischen Flüssigkeit von zentraler Bedeutung.

In der Reihenfolge $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{NTf}_2]^-$, $[\text{CH}_3\text{SO}_4]^-$, Cl^- und $[\text{OAc}]^-$ erfährt der gemessene Aktivitätskoeffizient eine stetige starke Abnahme. Der Wert für $[\text{BF}_4]^-$ beträgt 1,49 und der von $[\text{OAc}]^-$ ist 0,07. Also zeigt n-Propanol in der ionischen Flüssigkeit mit Acetatanion nur etwa 5% der Grenzaktivität, die er in einer ionischen Flüssigkeit mit $[\text{BF}_4]^-$ -Anion hat. Die kleinen harten Anionen sind besser in der Lage, Wasserstoffbrücken auszubilden als die großen sperrigen und leicht polarisierbaren. Darüber hinaus können die Chlorid- und Acetatanionen auch hervorragend mit den aciden Ringwasserstoffatomen am Imidazolium wechselwirken und schirmen sie so vor anderen Wasserstoffbrückendonatoren ab, was einen abstoßenden Effekt verhindert. Die Anionen wirken sowohl für den Alkohol als auch für das Kation $[\text{C}_4\text{mim}]^+$ der ionischen Flüssigkeit als Wasserstoffbrückenakzeptoren.

Für die Aktivitätskoeffizienten des Wasserstoffbrückenakzeptors 1,4-Dioxan ergibt sich gegenüber dem Anion ein entgegengesetzter Verlauf zu dem von n-Propanol. Die Reihenfolge mit abnehmenden Betrag ist: Cl^- , $[\text{OAc}]^-$, $[\text{CH}_3\text{SO}_4]^-$, $[\text{BF}_4]^-$ und $[\text{NTf}_2]^-$. Während die kleinen Anionen die aciden Ringwasserstoffatome für den Ether blockieren, sind sie in den ionischen Flüssigkeiten mit sperrigen Anionen leichter zugänglich. Modellhaft kommt es zwischen 1,4-Dioxan und Anionen, die selbst als Wasserstoffbrückenakzeptor fungieren können, zu elektrostatischen Abstoßungserscheinungen. Deshalb sind die Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung in solchen ionischen Flüssigkeiten höher.

Auch auf die Dispersionskräfte innerhalb der ionischen Flüssigkeit hat die Wahl des Anions einen entscheidenden Einfluss. Der Aktivitätskoeffizient γ^∞ für Toluol ist in der ionischen Flüssigkeit mit $[\text{NTf}_2]^-$ -Anion am niedrigsten. Es folgen die Anionen $[\text{OAc}]^-$, $[\text{CH}_3\text{SO}_4]^-$ und $[\text{BF}_4]^-$. Alle drei haben einen ähnlichen Wert. Der höchste Aktivitätskoeffizient γ^∞ von Toluol wurde in der ionischen Flüssigkeit mit dem Chlorid-Anion gefunden. Aus der Reihe ist klar die Abstufung nach möglichen Dispersionswechselwirkungen mit dem Analyten zu erkennen, die mit $[\text{NTf}_2]^-$ am stärksten und mit Cl^- am schwächsten ausgeprägt ist.

Für die n-Elektronen-Dispersionswechselwirkungen mit n-Heptan ist das Bild nicht ganz so eindeutig wie bei den π -Elektronen-Dispersionskräften mit Toluol. Auch hier erniedrigt das weiche $[\text{NTf}_2]^-$ -Anion den Aktivitätskoeffizienten am stärksten. Zu der Gruppe mit dem größten Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung gehören Cl^- , $[\text{CH}_3\text{SO}_4]^-$ und $[\text{BF}_4]^-$. Auf Grund des hohen Fehlers zwischen 5 und 9% lässt sich diese Gruppe nicht differenzierter betrachten (siehe Tabelle IV.13 im Anhang). Interessanterweise ordnet sich das Acetatanion zwischen den beiden Extremen ein.

Das Strukturelement des Anions ist eine entscheidende Größe bei der Steuerung der Lösungsmiteileigenschaften von ionischen Flüssigkeiten, zeigt dieser Abschnitt doch, dass

alle untersuchten Solvatationskräfte gut unterscheidbare Werte für die fünf untersuchten ionischen Flüssigkeiten liefern.

3.4.3 Einfluss des heterocyclischen Amingrundkörpers des Kations

Zur Überprüfung des Einflusses des quartären Ammoniums auf die Solvatationsinteraktionen in ionischen Flüssigkeiten wurden vier ionische Flüssigkeiten mit verschiedenen heterocyclischen Aminkationen der Untersuchung mit der Headspace-Gaschromatographie-Methode unterzogen. Es waren drei aromatische Kationen vertreten: 1-Alkyl-3-methylimidazolium, 1-Alkylpyridinium und 1-Alkylchinolinium sowie als Nichtaromat das 1-Alkyl-1-methylpyrrolidinium. Bei den verwendeten ionischen Flüssigkeiten wurde als Seitenkettenrest Hexyl und als Anion $[\text{NTf}_2]^-$ eingesetzt. Mit Hilfe der fünf Analyten wurden die einzelnen Lösungsmittelwechselwirkungen beurteilt. Die erhaltenen Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung der Analyten sind in Abbildung 3-15 dargestellt.

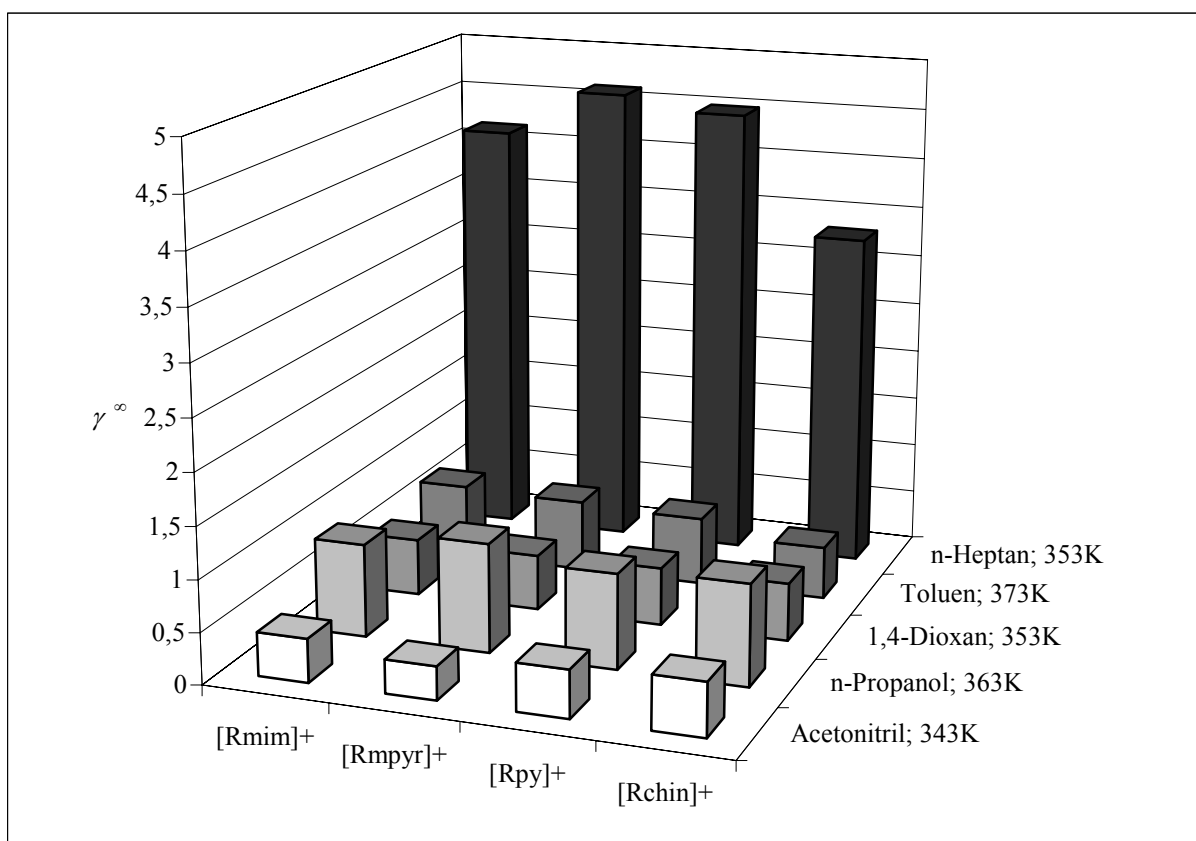


Abbildung 3-15 Einfluss der Kationengrundkörper auf die Aktivitätskoeffizienten γ^∞ von fünf Analyten

Gegenüber dem Aktivitätskoeffizienten von Acetonitril zeigen die Kationen keinen sehr großen Unterschied. Die aromatischen Amine, insbesondere das Chinolin, haben gegenüber dem 1-Hexyl-1-methylpyrrolidinium einen leicht erhöhten Wert. Es kann abgeleitet werden, dass π -Elektronensysteme in Kationen von ionischen Flüssigkeiten elektrostatisch ungünstiger zur Dipolinteraktion geeignet sind.

Für die Wasserstoffbrückeninteraktionen mit den Analyten n-Propanol und 1,4-Dioxan konnten keine signifikanten Unterschiede in den verwendeten Kationen festgestellt werden.

Bei den Dispersionswechselwirkungen zeigt 1-Hexylchinolinium einen eindeutig erniedrigenden Einfluss auf die Aktivitätskoeffizienten von Toluol und n-Heptan gegenüber den drei anderen Kationen. Es ist leicht ersichtlich, dass das größte der vier Kationen auch zu den meisten Dispersionskräften befähigt ist. Für n-Heptan ist weiterhin ein leichter Trend auszumachen, bei dem die aromatischen Kationen eine erniedrigende Wirkung auf den Aktivitätskoeffizienten γ^∞ ausüben.

Bei den untersuchten Kationengrundkörpern wurde festgestellt, dass die Haupteinflussmöglichkeit bei den Dispersionskräften liegt. Zu einem kleineren Teil ist die Wahl des Kationamins auch für die molekulare Dipolwechselwirkung entscheidend.

3.5 Unterschiede in den Lösungsmittleigenschaften von 1-Hexyl-3-methylimidazolium-tetrafluoroborat gegenüber 1-Hexyl-2,3-dimethylimidazoliumtetrafluoroborat

Eine weitere Untersuchung galt der Frage nach dem Unterschied im Solvationsvermögen eines in 2-Position substituierten 1-Alkyl-3-methylimidazoliumkations gegenüber einem unsubstituierten. Das unsubstituierte Kation neigt im basischen Milieu zur Carbenbildung an der 2-Position des Imidazoliums^[122], was unerwünscht ist, wenn die ionische Flüssigkeit als Lösungsmittel für Reaktionen eingesetzt werden soll. Zur Vermeidung des reaktiven Carbens beim Kontakt mit Basen wird ein 1-Alkyl-2-alkyl-3-methylimidazoliumkation verwendet.

Es wurden die ionischen Flüssigkeiten [C₆mim][BF₄] und [C₆dmim][BF₄] mit der Headspace-Gaschromatographie-Methode miteinander verglichen. In Abbildung 3-16 sind die Anstiege b der linearen Regressionen über drei Konzentrationen von sieben Analyten in den beiden ionischen Flüssigkeiten zu finden.

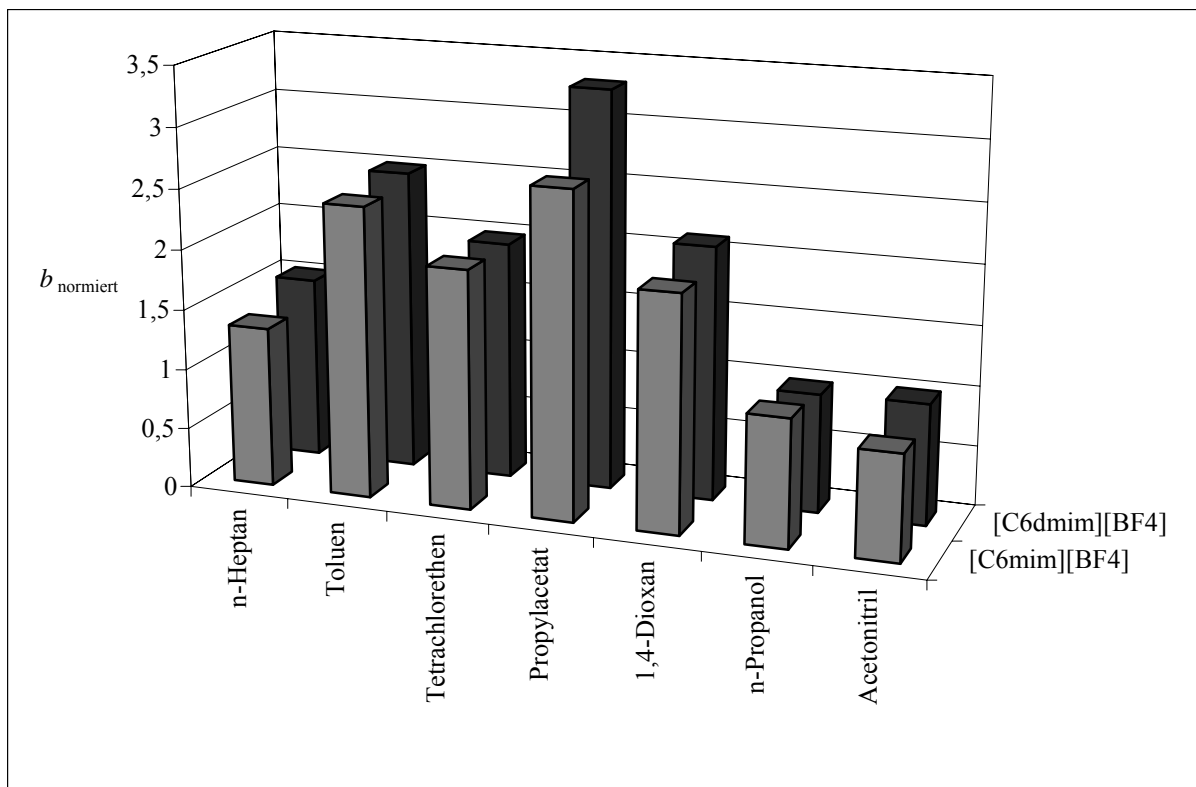


Abbildung 3-16 Auf $[C_6mim][NTf_2] = 1$ normierten Anstiege b von sieben Analyten in den ionischen Flüssigkeiten $[C_6mim][BF_4]$ und $[C_6dmim][BF_4]$ (Daten sind in Tabelle des Anhangs III.15 zusammengefasst)

Für die Dispersionsinteraktionen der ionischen Flüssigkeit mit einem gelösten Stoff stehen die Werte von n-Heptan, Toluol und Tetrachlorethen. Für diese Wechselwirkungen sind in der Gegenüberstellung keine signifikanten Unterschiede des in 2-Position methylysubstituierten zum in 2-Position unsubstituierten Kations registriert worden.

Gegenüber $[C_6mim][BF_4]$ zeigt Propylacetat eine erhöhte Affinität. Propylacetat und 1,4-Dioxan sind Wasserstoffbrücken-Akzeptoranalyten und stehen für das Vermögen der ionischen Flüssigkeit, acide Wasserstoffe für eine Wasserstoffbrückenbindung bereitzustellen. Hier ist der Einfluss der Methylgruppe zu erkennen. In abgeschwächter Form bestätigt das 1,4-Dioxan-Wertepaar den Befund mit Propylacetat.

Mit Hilfe von n-Propanol sollte die Wasserstoffbrücken-Akzeptoreigenschaft von ionischen Flüssigkeiten untersucht werden. Für die Anstiege b wurden in beiden ionischen Flüssigkeiten keine wesentlichen Unterschiede gefunden.

Der b -Wert für Acetonitril in $[C_6dmim][BF_4]$ liegt leicht über dem von $[C_6mim][BF_4]$. Dies kann so interpretiert werden, dass die zusätzliche Methylgruppe die molekularen Dipolinteraktionen der ionischen Flüssigkeit in einem geringen Umfang abschwächt.

In der Zusammenfassung der Daten ergibt sich: Die Methylgruppe in 2-Position am 1-Alkyl-3-methylimidazoliumring ist kein großer Einflussfaktor auf die Lösungsmittleigenschaften einer ionischen Flüssigkeit. Nur die Wasserstoffbrückendonorfunktion wird hierdurch negativ beeinflusst.

3.6 Pyridin als Analyt für Elektronenpaar-Donorwechselwirkungen

Auf zwei ionische Flüssigkeiten wurde die Headspace-Gaschromatographie-Methode zur Lösungsmittleigenschaftsbestimmung mit Pyridin angewandt. Pyridin war als Analyt für Elektronenpaar-Donorstoffe ausgewählt worden, um die Elektronenpaar-Akzeptorqualität von ionischen Flüssigkeiten zu testen. Pyridin bringt als Analyt für eine separate Lösungsmittleigenschaft aber zwei Probleme mit sich: 1.) die Elektronenpaar-Donoreigenschaft ist auch als Wasserstoffbrücken-Akzeptorverhalten interpretierbar und 2.) Pyridin ist auch ein Aromat, der sehr gute Dispersionswechselwirkungen zulässt. Somit sind Messreihen nicht eindeutig diskutierbar. In Abbildung 3-17 sind Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung von Pyridin in $[\text{C}_6\text{mim}][\text{NTf}_2]$ und $[\text{C}_6\text{mim}]\text{Cl}$ aufgeführt. Für die Berechnung von γ^∞ siehe Abschnitt 3.2.

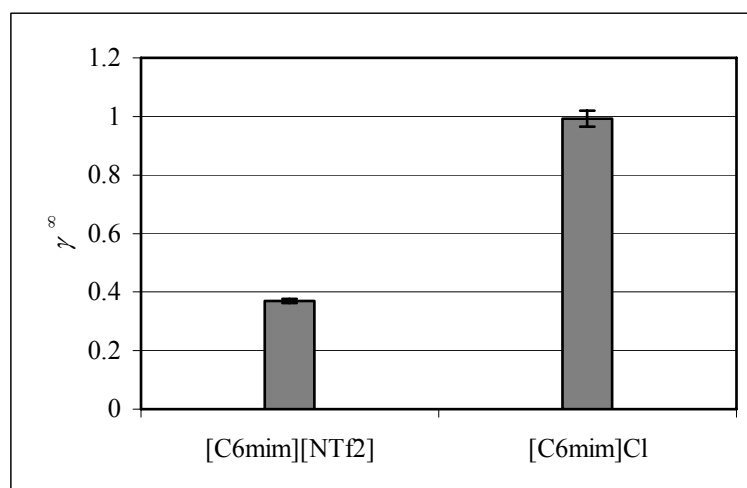


Abbildung 3-17 Aktivitätskoeffizient bei unendlicher Verdünnung γ^∞ von Pyridin in $[\text{C}_6\text{mim}][\text{NTf}_2]$ und $[\text{C}_6\text{mim}]\text{Cl}$ bei 100°C (Daten sind in der Tabelle des Anhangs III.16 zu finden)

Bei den Messungen wurde der Einfluss der beiden Anionen $[\text{NTf}_2]^-$ und Cl^- auf den Aktivitätskoeffizienten von Pyridin untersucht. $[\text{NTf}_2]^-$ hat eine eindeutige erniedrigende

Wirkung auf den Aktivitätskoeffizient von Pyridin. Das Verhalten von Pyridin gegenüber den Anionen ist vergleichbar mit Toluol (π - e^- -Dispersion) und 1,4-Dioxan (HBA), was der Erwartung entspricht (siehe Abschnitt 3.4.2). Der prozentuale Anteil des Aktivitätskoeffizienten in $[NTf_2]$ an dem Aktivitätskoeffizienten in Cl^- beträgt 37% für Pyridin, 32% für Toluol und 18% für 1,4-Dioxan. Aus den Anteilen lässt sich ableiten, dass die Wechselwirkungskräfte von Pyridin und 1,4-Dioxan mit den beiden ionischen Flüssigkeiten verschieden sein müssen, wenn nicht von der Art so zumindest vom Betrag her. Um entscheiden zu können, ob Pyridin als Analyt eine klare Abgrenzung in seinen Wechselwirkungen mit ionischen Flüssigkeiten zu anderen Analyten aufweisen kann, müssen weitere Messungen in ionischen Flüssigkeiten angestellt werden.

3.7 Ausgewählte Beispiele für Anwendbarkeit der HS-GC-Methode zur Beurteilung der Struktur-Eigenschaftsbeziehung von ionischen Flüssigkeiten

Die gewonnenen Erkenntnisse über die Lösungsmitelegenschaften verschiedener ionischer Flüssigkeiten aus dem Abschnitt 3.4 sind für die anwendungsorientierte Forschung mit ionischen Flüssigkeiten von eindeutiger Relevanz, wie der Vergleich mit ausgewählten veröffentlichten Arbeiten beweist.

Die für die Dispersionswechselwirkungen gefundenen hohen Aktivitätskoeffizienten von n-Heptan im Vergleich zu Toluol belegt die Anwendbarkeit von ionischen Flüssigkeiten für die Extraktion von Aromaten aus Gemischen mit Aliphaten. So ist es zum Beispiel von Selvan et al. im Jahre 2000 beschrieben worden^[123]. Hier wurde die grundsätzliche Tauglichkeit der ionischen Flüssigkeit $[C_2mim][I_3]$ zum Entfernen von Toluol aus n-Heptan durch ternäre Phasenexperimente gezeigt. Aufgrund der erhaltenen Aktivitätskoeffizienten (siehe Abschnitt 3.4) lässt sich abschätzen, dass die Selektivität für das Gemisch Toluol mit n-Heptan in der ionischen Flüssigkeit $[Allylmpyr][CH_3SO_4]$ am größten ist. Gmehling et al. meldeten 2001 ein Patent mit dem Titel „Einsatz ionischer Flüssigkeiten als selektive Lösungsmittel für die Trennung aromatischer Kohlenwasserstoffe von nichtaromatischen Kohlenwasserstoffen durch extractive Rektifikation und Extraktion“ an^[64].

Die Resultate der 1,4-Dioxan-Messungen geben Aufschluss über die Wasserstoffbrücken-Donoreigenschaft von den verwendeten ionischen Flüssigkeiten und können die Arbeiten von Aggarwal et al. bestätigen^[74]. Darin wird der Einfluss von ionischen Flüssigkeiten als Lösungsmittel auf die Endo/Exo-Selektivität von einer Diels-Alder-Reaktionen beschrieben,

mit Methylacrylat als Dienophil und Cyclopentadien als Dien. Eine hohe Endo-Selektivität wird erreicht, wenn der Carbonylsauerstoff des Methylacrylates an einer starken Wasserstoffbrückenbindung beteiligt ist. Über das Verhältnis von Endo- zu Exo-Produkt kann indirekt auf das Vermögen der ionischen Flüssigkeit als Wasserstoffbrücken-Donor zu fungieren geschlossen werden. In Tabelle 3.8 sind die Endo/Exo-Selektivitäten, die Aggarwal et al. für verschiedene ionische Flüssigkeiten und Lösungsmittel fanden, aufgelistet.

Tabelle 3.8 Einfluss verschiedener ionischer Flüssigkeiten auf die Endo/Exo-Selektivität des Produktes aus Methylacrylat und Cyclopentadien nach Aggarwal et al.^[74]

Ionische Flüssigkeit	Endo/Exo-Selektivität
[C ₄ mim][BF ₄]	4,6
[C ₄ dmim][BF ₄]	3,3
[C ₄ mim][ClO ₄]	4,8
[C ₄ mim][PF ₆]	4,8
[C ₄ mim][OTf]	4,5
[C ₄ mim][NTf ₂]	4,3
[C ₄ mim][CF ₃ CO ₂]	4,0
[C ₄ mim][BF ₄] + [C ₄ mim]Cl (2 M)	3,7

Übereinstimmend mit der vorliegenden Arbeit, fanden Aggarwal et al., dass Wasserstoff-Akzeptoranionen wie Cl⁻ und [CF₃CO₂]⁻ die Wasserstoff-Donorbefähigung des Kations herabsetzen. Ebenso bestätigen die Daten in Tabelle 3.8 die Abnahme der Wasserstoffbrücken-Donorqualität des 1-Alkyl-3-methylimidazolium-Kations, sobald die 2-Position mit einer Methyl-Gruppe substituiert wird (siehe Abschnitt 3.5). Als eine ionische Flüssigkeit, die für die oben beschriebene Diels-Alder-Reaktion eine hohe Endo/Exo-Selektivität verursachen könnte, folgt aus den Ergebnissen des Abschnittes 3.4 [C₄mpyr][NTf₂], da sie die besten Wasserstoffbrücken-Donoreigenschaften besitzt.

Swatloski et al. zeigten, dass Cellulose in ionischen Flüssigkeiten mit kleinen harten Anionen, die als Wasserstoffbrücken-Akzeptor (Cl⁻, Br⁻, [SCN]⁻) fungieren können, gut löslich ist^[10]. In ionischen Flüssigkeiten mit den perfluorierten Anionen [BF₄]⁻ und [PF₆]⁻ hingegen konnte die Cellulose nicht in Lösung gebracht werden. Mit Hilfe einer Computersimulation an dem System D-Glucose/[C₁mim]Cl belegten Youngs et al. die hohe Affinität der Chloridanionen zu den Hydroxidwasserstoffen, während das Kation am direkten Solvationsprozess nicht beteiligt ist^[124]. Mit Hilfe der n-Propanol-Messserie zur Aufklärung der Wasserstoffbrücken-

Akzeptoreigenschaft von ionischen Flüssigkeiten konnten die Ergebnisse von Swatloski et al. und Youngs et al. bestätigt werden (siehe Abschnitt 3.4.2). Jedoch folgt aus den Ergebnissen des Abschnittes 3.4, dass $[\text{C}_8\text{mim}][\text{OAc}]$ eine bessere ionische Flüssigkeit ist, um starke Wasserstoffbrückenbindungen mit Glucose bzw. Cellulose einzugehen als die in den oben genannten Veröffentlichungen verwendeten.

Die gute Wasserstoffbrücken-Akzeptoreigenschaft von ionischen Flüssigkeiten mit Chlorid-Anionen wurde auch von Arce et al. gefunden, die in einem ternären Phasendiagramm die Abtrennung von Ethanol aus tert-Amylethylether durch den Einsatz von $[\text{C}_8\text{mim}]\text{Cl}$ darstellten^[61]. Eine noch höhere Extraktionseffizienz lässt sich nach den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit (siehe Abschnitt 4.4) mit der ionischen Flüssigkeit $[\text{C}_8\text{py}][\text{OAc}]$ vermuten.

Jork et al. untersuchten die Selektivität (siehe Abschnitt 2.5.2) für ionische Flüssigkeiten für ein Gemisch von Tetrahydrofuran und Wasser^[125]. Hierbei wurden über Gas-Flüssigkeits-Chromatographie erhaltene Daten (siehe Abschnitt 2.4.4) mit von COSMO-RS^[126] simulierten Daten verglichen. An zwei Kationen $[\text{C}_2\text{mim}]^+$ und $[\text{C}_4\text{mim}]^+$ überprüften Jork et al. die Auswirkung von 16 verschiedenen Anionen auf die Selektivität des Tetrahydrofuran/Wasser-Gemisches. Die höchsten Selektivitäten für Wasser wurden mit Anionen wie Chlorid und Acetat erhalten, die niedrigsten mit $[\text{NTf}_2]^-$ und $[\text{BF}_4]^-$. Mit Hilfe der Daten der Headspace-Gaschromatographie-Methode ist dieser Sachverhalt zu erklären. Die kleinen harten Anionen, die als Wasserstoffbrücken-Akzeptoren fungieren, gehen starke Wasserstoffbrückenbindungen mit dem hoch siedenden Wasser ein, während das niedrig siedende Tetrahydrofuran mit seinen ausgeprägten Wasserstoffbrücken-Akzeptoreigenschaften von den harten Anionen verdrängt wird und deshalb leichter flüchtig ist. In den ionischen Flüssigkeiten mit weichem polyfluoriertem Anion dagegen geht der Ether mit dem Kation Wasserstoffbrückenbindungen ein, das Wasser aber kann sich nicht mehr über Wasserstoffbrückenbindungen in die ionische Flüssigkeit einlagern und wird verdrängt, was für die extraktive Destillation von Nachteil ist. Die am besten geeignete ionische Flüssigkeit für das Trennproblem ist nach Jork et al. $[\text{C}_4\text{mim}][\text{OAc}]$. Nach den Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung aus dem Abschnitt 3.4 ist $[\text{C}_8\text{py}][\text{OAc}]$ die beste ionische Flüssigkeit, um als Zusatz für die Extraktivdestillation von Tetrahydrofuran/Wasser eingesetzt zu werden.

Die Beispiele aus der Forschung zur Anwendung von ionischen Flüssigkeiten belegen die Möglichkeit, aus den Daten der Headspace-Gaschromatographie-Methode eine ionische Flüssigkeit mit optimierten Strukturmerkmalen für ein Problem zu finden. Sofern die

Lösungsmittelinteraktion bekannt ist, auf die es in einem Anwendungproblem ankommt, kann aus den Daten zu den drei Strukturmerkmalen (Seitenkette, Amingrundkörper und Anion) der vorliegenden Arbeit eine passende ionische Flüssigkeit „entworfen“ werden, ohne aufwendige Ausschlussexperimente durchführen zu müssen.

4 Praktische Arbeiten und durchgeführte Experimente

4.1 Verwendete Chemikalien

Synthese von [C₆mim][NTf₂]

1-Methylimidazol (puriss., ≥ 99,0%, Fluka), n-Hexylchlorid (puriss., ≥ 99%, Fluka), Diethylether (Normapur, VWR international), Li[NTf₂] (puriss., ≥ 99,0%, Fluka)

HPLC-Lösungsmittel

Acetonitril (LiChrosolv, Merck)

UV/VIS-Nachweismethode für nichtaromatische Amine in ionischen Flüssigkeiten

Schwefelkohlenstoff (purum, ≥ 99,0%, Fluka)

Ternäre Phasendiagramme

[C₆mim]Cl (Wassergehalt 2,0%), 1-Methylimidazol (puriss., ≥ 99,0%, Fluka), Diethylether (Normapur, VWR international), Toluol (purum, ≥ 99,0%, Fluka)

Ionische Flüssigkeiten für die Hauptmessungen zur Struktur/Eigenschaft-Beziehung

Kommerziell erhaltene ionische Flüssigkeiten: [C₆mpyr][NTf₂] (Merck, Wassergehalt 0,18%), [C₄mim][BF₄] (Fluka, Wassergehalt 0,14%), [C₄mim]Cl (BASF, Wassergehalt 8,14%), [C₄mim][CH₃SO₄] (purum, ≥ 97,0%, Fluka, Wassergehalt 0,40%), [C₄mim][OAc] (BASF quality, Fluka, Wassergehalt 2,74%)

Eigensynthetisierte ionische Flüssigkeiten: [C₄mim][NTf₂] (MSA05, Wassergehalt 0,10%), [C₆mim][NTf₂] (CP070, Wassergehalt 0,08%), [C₈mim][NTf₂] (CP055.2, Wassergehalt 0,17%), [Allylmim][NTf₂] (CP040.2, Wassergehalt 0,38%), [C₆chin][NTf₂] (CP029.1, Wassergehalt 0,15%), [C₆py][NTf₂] (CP001.2, Wassergehalt 0,03%)

Sonstige ionische Flüssigkeiten

Kommerziell erhaltene ionische Flüssigkeiten: 1-(2-Ethoxyethyl)-3-methylimidazoliumbis((trifluormethyl)sulfonyl)amid [C₂OC₂mim][NTf₂] (Merck)

Eigensynthetisierte ionische Flüssigkeiten: [C₆mim][BF₄], [C₆dmim][BF₄], [C₈mim][BF₄], [C₆mim]Cl, [C₈mim]Cl

Verunreinigungsuntersuchungen

[C₆mim]Cl (Wassergehalt 2,0%), 1-Methylimidazol (puriss., ≥ 99,0%, Fluka), Toluol (purum, ≥ 99,0%, Fluka)

Analyten für Headspace-Gaschromatographie-Messungen

n-Heptan (≥ 99%, Sigma), n-Octan (purum, ≥ 99,0%, Fluka), Benzen (purum, ≥ 99,0%, Fluka), Toluol (purum, ≥ 99,0%, Fluka), Mesitylen (98%, Aldrich), Tetrachlorethen (purum, ≥ 99,0%, Fluka), Acetonitril (LiChrosolv, Merck), n-Propanol (≥ 99%, Aldrich), 1,4-Dioxan (purum, absolute, ≥ 99,0%, Fluka), Propylacetat (99%, Aldrich), Pyridin (purum, ≥ 99,0%, Fluka)

4.2 Verwendete Geräte

Automatische Karl-Fischer-Titration

Karl-Fischer-Titrator AQUA 30.00 von Elektrochemie Halle (Deutschland)

HPLC-UV-DAD

Degaser: Degasys DG-1310 von Uniflows (Japan)

Pumpe: zwei HPLC-Pumpen Modell 2250 von Bischoff (Deutschland)

Autosampler: Autosampler „Triathlon“ Typ 900 von Spark Holland BV

Säulenofen: Columnthermostat „Mistral“ Typ 880 von Spark Holland BV

UV-Dioden-Array-Detektor (UV-DAD): 20/20 Diode Array Detector for HPLC von Groton (USA)

Instrument Interface und Datenakquisitionseinheit: McDAcq32 Chromatography Control System von Bischoff (Deutschland)

Software: Bischoff Chromatography Data Acquisition (Version: 2.1)

UV/VIS-Spektrometer

UV-VIS Scanning Spectrophotometer UV-2102 PC von Shimadzu Corporation (Japan)

Headspace-Gaschromatographie

Headspace-Einheit: Headspace Sampler HS 40 von Perkin Elmer (Deutschland)

Gaschromatograph: Gas Chromatograph 86.10 von Dani (Italien)

4.3 Vorarbeiten

Für chemisch-physikalische Untersuchungen sollten die verwendeten ionischen Flüssigkeiten in einem hohen Reinheitsgrad vorliegen bzw. klar definiert bezüglich Gehalt und Verunreinigung sein. Zu diesem Zweck wurden im Vorfeld der Untersuchungen mit der Headspace-Gaschromatographie-Methode verschiedene analytische Methoden und Reinigungstechniken für synthetisierte und kommerziell erworbene ionische Flüssigkeiten entwickelt und angewendet.

4.3.1 Darstellung von ionischen Flüssigkeiten

Ionische Flüssigkeiten, die nicht direkt von einem Hersteller zu beziehen waren, wurden in Eigensynthese in ausreichender Menge hergestellt. Exemplarisch ist hier die Synthese von $[\text{C}_6\text{mim}][\text{NTf}_2]$ beschrieben.

Die Synthesen der ionischen Flüssigkeiten der zweiten Generation orientieren sich im Allgemeinen an den Arbeiten von Wilkes et al.^[127] und Bonhote et al.^[70]

Es folgt die Vorschrift zur Synthese von $[\text{C}_6\text{mim}]\text{Cl}$ durch Quarternisieren von 1-Methylimidazol mit n-Hexylchlorid.

410 mL (3,0 mol) n-Hexylchlorid wurden in einem 1 L-Dreihalsrundkolben mit Rückflusskühler, Thermometer und Magnetrührer vorgelegt. 200 mL (2,5 mol) 1-Methylimidazol wurden langsam mittels eines Tropftrichters unter Rückflusskühlung und Rühren zur Vorlage getropft. Nach beendeter Zugabe wurde bei 80°C circa 48 h im Ölheizbad weitergerührt. Es bildete sich die hochviskose goldfarbene untere Phase der ionischen Flüssigkeit mit einer kleinen Phase des überschüssigen n-Hexylchlorids darüber. Anschließend wurden 100 mL destilliertes Wasser in das Reaktionsgefäß gegeben und der gesamte Inhalt wurde in einen 2 L-Scheidetrichter überführt. Nach Abtrennung der n-Hexylchlorid-Phase wurde mit Diethylether das restliche 1-Methylimidazol aus dem wässrigen $[\text{C}_6\text{mim}]\text{Cl}$ extrahiert. Anschließend erfolgte die Trocknung im Vakuum bei 70°C. Es wurden ca. 500 g $[\text{C}_6\text{mim}]\text{Cl}$ erhalten, das entspricht einer Ausbeute von etwa 98 Masse-%.

Im folgenden wird die Synthese von $[\text{C}_6\text{mim}][\text{NTf}_2]$ durch Anionenaustausch mit $\text{Li}[\text{NTf}_2]$ beschrieben.

In einem 50 mL-Einhalsrundkolben mit Magnetrührer wurden 5 g (0,025 mol) $[\text{C}_6\text{mim}]\text{Cl}$, gelöst in 10 mL destilliertem Wasser, vorgelegt. 8,5 g (0,030 mol) $\text{Li}[\text{NTf}_2]$ wurden portionsweise unter Rühren hinzugegeben. Es trat augenblicklich eine Phasentrennung ein. Nach 1 h des Rührens wurde der zweiphasige Kolbeninhalt in einen 100 mL Scheidetrichter überführt und die wässrige Phase abgetrennt. Das gebildete $[\text{C}_6\text{mim}][\text{NTf}_2]$ wurde mehrfach mit destilliertem Wasser gewaschen bis ein Test auf Chlorid mit 0,1 molarer Silbernitratlösung negativ ausfiel. Anschließend erfolgte die Trocknung im Vakuum bei 70°C . Bei einer Ausbeute von etwa 98 Masse-% fielen circa 11 g $[\text{C}_6\text{mim}][\text{NTf}_2]$ an.

4.3.2 Analytik von ionischen Flüssigkeiten

Wenn verlässliche und reproduzierbare Daten aus chemisch-physikalischen Untersuchungen bezogen werden sollen, ist ein hohes Maß an Qualitätssicherung unumgänglich. Hierzu wurden verschiedene analytische Verfahren für die Reinheitsuntersuchung von ionischen Flüssigkeiten erstellt bzw. angewandt.

In ionischen Flüssigkeiten können drei wesentliche Verunreinigungen auftreten: Wasser, Halogenidrückstände und Aminrückstände.

Neben der qualitativen und quantitativen Analytik von Verunreinigungen ist auch die Gehaltsbestimmung von ionischen Flüssigkeiten durchzuführen. Der letztere Punkt ist das übliche Verfahren zur Qualitätssicherung von sogenannten Bulk-Chemikalien wie Lösungsmitteln.

4.3.2.1 Bestimmung des Wassergehalts

Eine verhältnismäßig einfache Methode zur Wassergehaltsbestimmung in ionischen Flüssigkeiten ist die automatisierte Karl-Fischer-Titration. Die Methode ist etabliert und liefert auch über Spuren von Wasser noch statistisch abgesicherte Daten. Die nötige Probenmenge beträgt durchschnittlich 0,1 g mit einer ungefähren Nachweisgrenze von 0,01 Masse-% Wasser bezogen auf die Einwaage.

Der Restwassergehalt von ionischen Flüssigkeiten ist in sofern wichtig, da alle ionischen Flüssigkeiten eine gewisse Affinität zu Wasser aufzeigen und eben dieser Wasseranteil einen erheblichen Einfluss auf das chemisch/physikalische Verhalten der ionischen Flüssigkeit

haben kann (Viskosität, Lösungsmittleigenschaften). Besonders die ionischen Flüssigkeiten mit Halogenidanion sind stark hygroskopisch.

4.3.2.2 Bestimmung von Halogenidrückständen

Da das Anion einen hohen Einfluss auf die primären Lösungsmittleigenschaften von ionischen Flüssigkeiten hat (Hydrophilie oder Lipophilie), ist es vor allem in ionischen Flüssigkeiten der zweiten Generation wichtig, den Verbleib von Halogeniden aus der Vorstufe zu untersuchen. Die Verfahren sind hierbei die titrimetrische quantitative Bestimmung nach Volhard bzw. die semiquantitative Bestimmung mittels Nessler-Zylindern. Für die Titration nach Volhard liegt die Nachweisgrenze mit ca. 1 Masse-% Halogenidanteil in der ionischen Flüssigkeit relativ hoch.

Bei der semiquantitativen Methode wird eine durch AgX hervorgerufene Trübung in der Probe visuell mit Standardlösungen mit bekanntem AgX-Gehalt mit Hilfe von Nessler-Zylindern verglichen. Mit diesem Verfahren werden Nachweisgrenzen für Halogenide in ionischen Flüssigkeiten bis 0,001 Masse-% erreicht.

4.3.2.3 HPLC-UV-DAD-Umkehrphasen-Methode zur Quantifizierung von aromatischen Aminrückständen und zur Gehaltsbestimmung

Für die Analytik der aromatischen Aminverunreinigungen aus der Herstellung der ionischen Flüssigkeiten wurde die Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (High Performance Liquid Chromatography – HPLC) mit Umkehrphasen als stationäres Trennmittel gewählt. Die HPLC-Analytik ist dazu in der Lage, die mitunter schwer zu extrahierenden aromatischen Aminbasen 1-Methylimidazol, 1,2-Dimethylimidazol und Chinolin in den entsprechenden ionischen Flüssigkeiten im Spurenbereich nachzuweisen.

Für die Quantifizierung von 1-Methylimidazol und 1,2-Dimethylimidazol ist ein einfaches isokratisches Elutionsprogramm geeignet. Die wichtigsten chromatographischen Bedingungen hierfür sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

Tabelle 4.1 HPLC-Bedingungen zur Bestimmung von 1-Methylimidazol und 1,2-Dimethylimidazol in ionischen Flüssigkeiten

Trennsäule	Hyperchrome 125-4; Prontosil 120-5-C8-SH 5,0 µm; Bischoff
Elutionsmittel	A = Acetonitril B = 0,02 M Natriumdihydrogenphosphat, pH 5
Elutionsprogramm	25 Vol.-% A, isokratisch, 8 min
Säulentemperatur	30°C
Volumenfluss	1,2 mL/min
Injektionsvolumen	5 µL
Detektion	UV-DAD, $\lambda_{\text{Absorption}} = 210 \text{ nm}$
Retentionszeiten (<i>RT</i>)	1-Methylimidazol: 1,0 min 1,2-Dimethylimidazol: 1,0 min

Die Probenvorbereitung wird nachfolgend kurz beschrieben:

Es wurden circa 150 mg ionische Flüssigkeit in einem 25 mL-Maßkolben eingewogen und mit dem Elutionsgemisch (25 Vol.-% A, 75 Vol.-% B) gelöst und bis zur Markierung aufgefüllt. Die erhaltene Konzentration betrug in etwa 6 g/L. Diese Lösung wurde in ein HPLC-Probenfläschchen abgefüllt und vermessen.

Die Nachweisgrenze für 1-Methylimidazol und 1,2-Dimethylimidazol liegt bei circa 0,2 Masse-% bezogen auf die Gesamtmasse an ionischer Flüssigkeit. Bei angepasster Probenvorbereitung ist mit der Methode auch eine Gehaltsbestimmung von den entsprechenden ionischen Flüssigkeiten mit Alkylseitenkettenlängen zwischen C₂ und C₆ möglich. Für ionische Flüssigkeiten mit Alkylketten größer Hexyl muss ein Gradientenelutionsprogramm benutzt werden (siehe Abbildung 4-1).

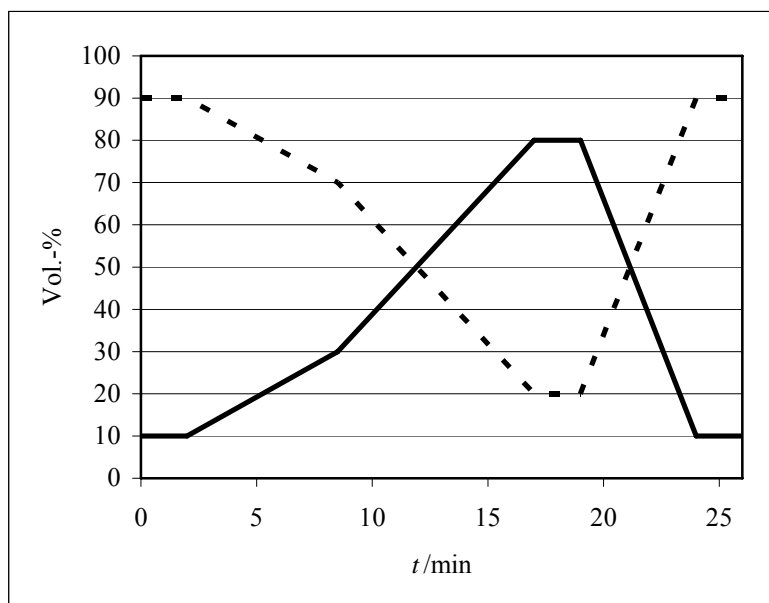


Abbildung 4-1 Gradientenelutionsprogramm für die HPLC-UV-DAD-Bestimmung von 1-Alkyl-3-methylimidazolium- und 1-Alkyl-2,3-methylimidazoliumkationen mit Alkylketten größer C_6 (— Acetonitril, --- 0,02 M Natriumdihydrogenphosphat)

Die Art des Anions spielt bei der Chromatographie keine Rolle. Es wird einzig das Kation der ionischen Flüssigkeit gemessen.

Für die Chinolin-Analytik wurde die Detektionswellenlänge auf 223 nm gesetzt und ein angepasstes Gradientenelutionsprogramm gefahren (siehe Abbildung 4-2).

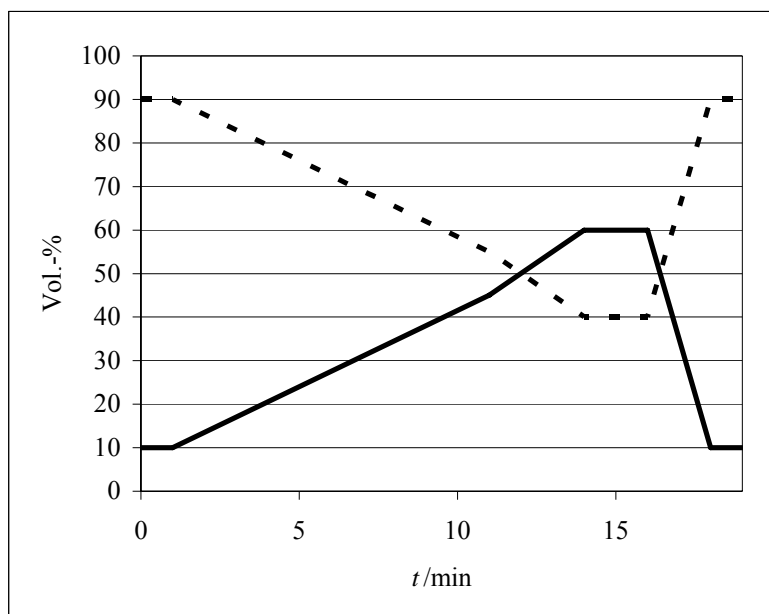


Abbildung 4-2 Gradientenelutionsprogramm für die HPLC-UV-DAD-Bestimmung von Chinolin 1-Alkyl-chinoliniumkationen (— Acetonitril, --- 0,02 M Natriumdihydrogenphosphat)

Die Retentionszeit für Chinolin beträgt 8,6 min und die Nachweisgrenze liegt bei 0,03 Masse-% der Gesamtmasse der ionischen Flüssigkeit. Die Chinolin-Methode ist ebenfalls zur Gehaltsbestimmung von ionischen Flüssigkeiten des Typs Chinolinium mit Seitenketten zwischen Ethyl und Decyl geeignet.

Alle HPLC-Methoden wurden über das Kalibrationsverfahren mit externem Standard ausgewertet. Der lineare Bereich sowie die wichtigsten statistischen Kenngrößen wurden hierbei erfasst.

4.3.2.4 UV-VIS-spektroskopische Quantifizierungsmethode für nichtaromatische Aminrückstände

Für nichtaromatische primäre und sekundäre Aminverunreinigungen in ionischen Flüssigkeiten, wie sie zum Beispiel in ionischen Flüssigkeiten mit 1-Alkyl-1-methylpyrrolidiniumkation auftreten können, wurde eine Analysenmethode für die UV-Spektroskopie entwickelt. Als Vorlage diente eine Forschungsarbeit von Lee et al. aus dem Jahre 1989^[128], die für den Zweck der Reinheitsbestimmung von ionischen Flüssigkeiten vereinfacht und angepasst wurde. Der Ansatzpunkt dieser Methode ist die Möglichkeit der

Bildung von UV-aktiven Dithionaten aus Schwefelkohlenstoff und primären bzw. sekundären Aminen im alkalischen Milieu.

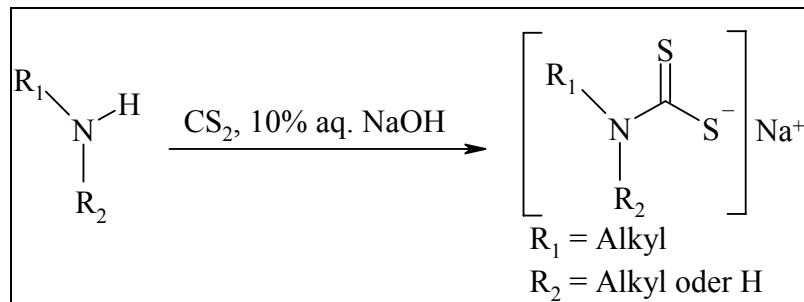


Abbildung 4-3 Allgemeine Reaktionsgleichung zur Bildung von Dithionaten aus primären und sekundären Aminen mit Schwefelkohlenstoff

Es folgt die Versuchsvorschrift zur quantitativen Bestimmung von primären und sekundären Aminen als Dithiocarbamate im UV/VIS-Spektrometer:

In einem verschließbaren Reagenzglas wurden $\sim 0,1$ g ionische Flüssigkeit vorgelegt. 1900 μL wässrige 10% NaOH wurden hinzupipetiert. 100 μL einer Aminstandardlösung (für Standardadditionsmethode) oder 100 μL destilliertes Wasser wurden anschließend hinzugeben. Es wurden 1000 μL CS_2 beigefügt (im Abzug und mit Schutzkleidung arbeiten, evtl. unter Eiskühlung) und alles im geschlossenen Reagenzglas mit Hilfe eines Vortex-Schüttlers innig vermenget. Anschließend wurde das Reagenzglas auf einem weiteren Schüttelgerät eingespannt und für 15 min geschüttelt. Nach Abschluss der Reaktion wurden von der oberen wässrigen Phase 100 μL entnommen und im 25 mL-Maßkolben mit destilliertem Wasser verdünnt. Die entstandene Lösung wurde am Spektrometer gegen destilliertes Wasser vermessen ($\lambda_{\text{Absorption}} = 283 \text{ nm}$).

Die Quantifizierung der Aminverunreinigungen erfolgte nach der Methode der Standardaddition über drei Standardzugaben. Die Nachweisgrenze für Amine liegt bei circa 0,2 Masse-% der eingewogenen ionischen Flüssigkeit.

Für Morpholin, Pyrrolidin, n-Butylamin und n-Propylamin wurde die Methode kalibriert und Wiederfindungsuntersuchungen in verschiedenen ionischen Flüssigkeiten angestellt.

4.3.3 Extraktion von aromatischen Aminbasenrückständen aus ionischen Flüssigkeiten und ternäres Phasenverhalten

Um abschätzen zu können, wie oft eine Vorstufe einer ionischen Flüssigkeit extrahiert werden muss, bis eine ausreichend geringe Restmenge an Amin erreicht ist, wurde das ternäre Phasenverhalten untersucht.

Zum Erstellen der Phasendiagramme wurde eine Apparatur zum Mischen, Thermostatisieren und Equilibrieren bestehend aus einem Wasserthermostaten mit angeschlossenem Wasserbad, einem 25 mL-Schlenkgefäß und einem Magnetrührer zusammengestellt.

Es folgt eine detaillierte Beschreibung zur Bestimmung der Punkte auf der Binodalkurve im ternären Phasendiagramm $[C_6mim]Cl/1\text{-Methylimidazol/Diethylether}$.

Zu 5 mL $[C_6mim]Cl$ in einem 25 mL-Schlenkgefäß wurden variierende Volumina an 1-Methylimidazol und Diethylether bis zum maximalen Gesamtvolumen von 15 mL gegeben (z.B.: 1 mL 1-Methylimidazol und 9 mL Ether). Die Mischung wurde im verschlossenen Gefäß bei Wasserbadthermostatisierung ($22^\circ C$) mittels Magnetrührer für eine Stunde intensiv gerührt. Anschließend wurde bei anhaltender Thermostatisierung für eine Stunde die vollständige Phasenseparation abgewartet. Beiden Phasen wurde eine Probe entnommen, die nach Einwaage mit dem unter 4.3.2.3 beschriebenen HPLC-UV-DAD-Verfahren untersucht wurde. Durch die Quantifizierung von $[C_6mim]Cl$ und 1-Methylimidazol ließ sich der Gehalt an Diethylether zurückrechnen und die Zusammensetzung beider Phasen bestimmen. Nach dem Eintragen mehrerer Phasenzusammensetzungen und ihrer Verbindungslinie, der Konode, wurde ein ternäres Phasendiagramm erhalten (siehe Abbildung 4-4).

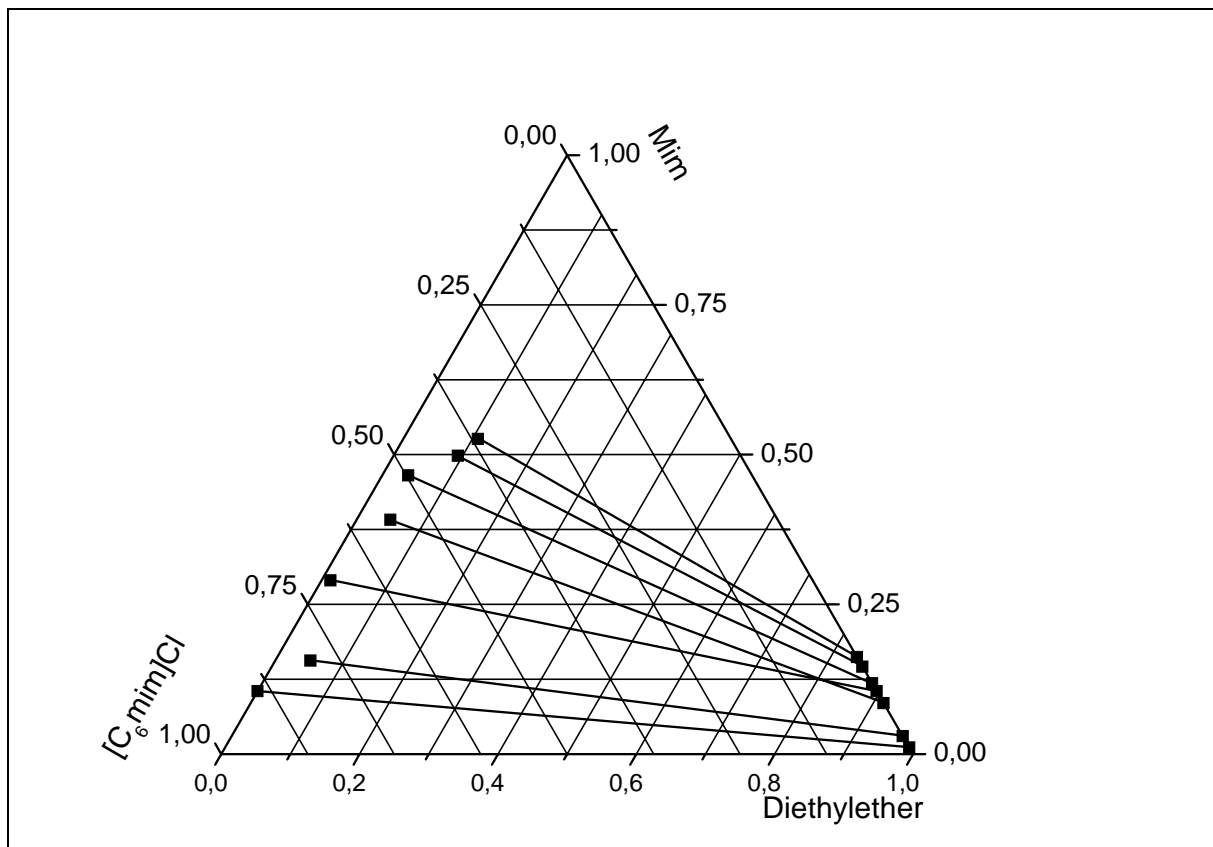


Abbildung 4-4 Ternäres Phasendiagramm von $[C_6mim]Cl$, 1-Methylimidazol und Diethylether mit eingezeichneten Konoden (Massenbrüche)

Aus dem Phasendiagramm für das System $[C_6mim]Cl/1$ -Methylimidazol/Diethylether ist ersichtlich, dass die höhere Affinität für 1-Methylimidazol auf der Seite der $[C_6mim]Cl$ -Phase liegt. Somit sind große Mengen an Diethylether bzw. viele Extraktionsschritte nötig, um die ionische Flüssigkeit vom Amin zu befreien. Die große Mischungslücke besagt eine geringe Löslichkeit vom Ether in der ionischen Flüssigkeit und eine nicht nachweisbare Löslichkeit von $[C_6mim]Cl$ in der Etherphase.

Diethylether bietet sich als Extraktionsmittel für aromatische Amine aus ionischen Flüssigkeits-Vorstufen in kontinuierlich arbeitenden Extraktionssystemen, wie einem Perforator, an.

Zum Vergleich wurde ein weiteres Phasendiagramm erarbeitet, bei dem Diethylether durch Toluol ersetzt wurde (siehe Abbildung 4-5).

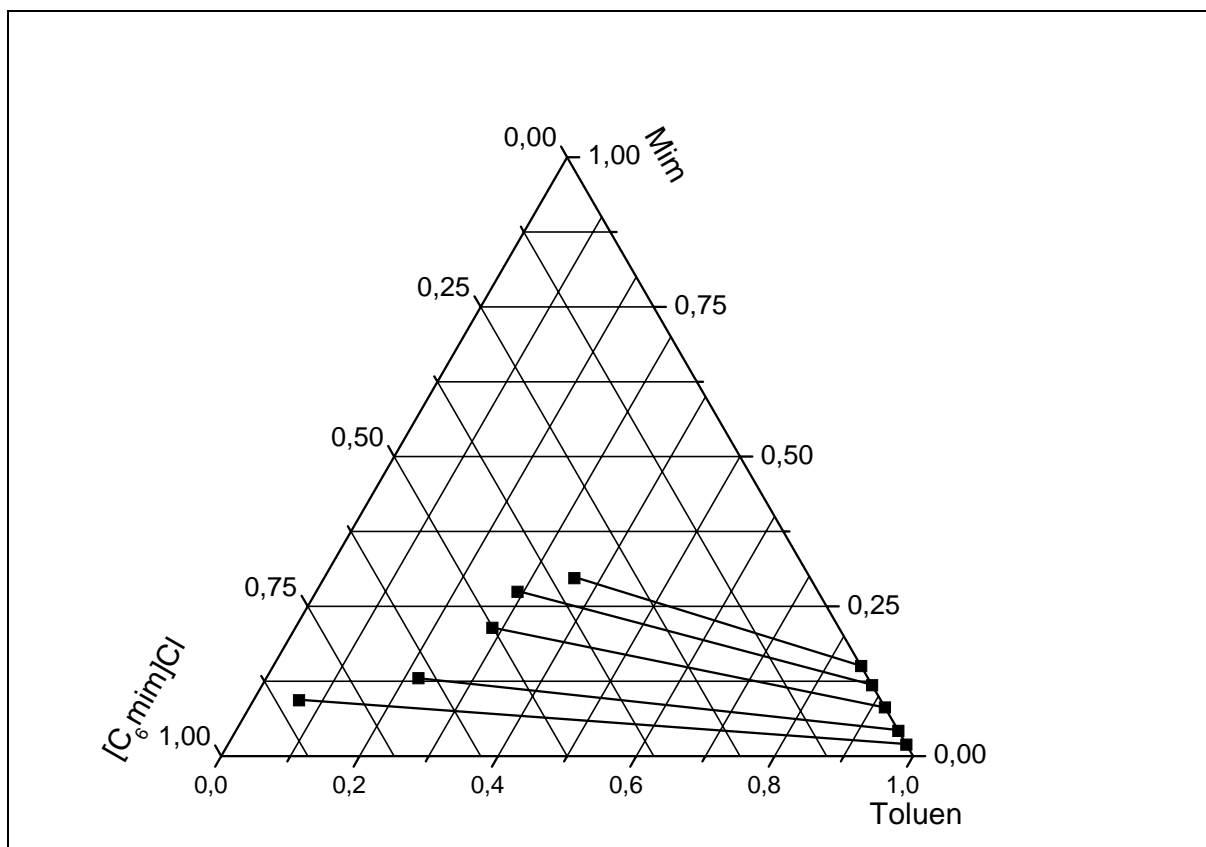


Abbildung 4-5 Ternäres Phasendiagramm von $[C_6mim]Cl$, 1-Methylimidazol und Toluol mit eingezeichneten Konoden (Massenbrüche)

Die resultierende Mischungslücke des Systems $[C_6mim]Cl/1$ -Methylimidazol/Toluol ist wesentlich kleiner als die mit Diethylether. Toluol ist im hohen Maße in der ionischen Flüssigkeit löslich. Diese Affinität steigt zusammen mit der 1-Methylimidazol-Beladung der $[C_6mim]Cl$ -Phase noch an.

Die hohe Aromatenaffinität von ionischen Flüssigkeiten ist bereits durch mehrere Arbeiten anderer Autoren belegt (siehe Abschnitt 2.4.4). Auf Grund dessen ist Toluol ein ungeeignetes Extraktionsmittel im vorgestellten System und Diethylether wurde vorgezogen.

4.4 Probenbereitung für die HS-GC-Untersuchungen

Zur Aufklärung der Struktur-Eigenschaftsbeziehung von ionischen Flüssigkeiten bezüglich der Solvatationswechselwirkungen wurde die Dampfdruckgaschromatographie (HS-GC) genutzt. Neben der zentralen Untersuchung von fünf Analyten in elf ionischen Flüssigkeiten mit homologen Beziehungen wurden im Vorfeld verschiedene Messreihen erstellt. Sie dienen der Klärung verschiedener Fragen, wie der Überprüfung des linearen Zusammenhangs

zwischen Dampfdruck und Peakfläche, der Aussagebeständigkeit bei Analytwechsel für eine Lösungsmittelinteraktion und dem Einfluss von Verunreinigungen auf das Analyseergebnis.

4.4.1 Messungen zur Bestimmung der Lösungsmittleigenschaften von ionischen Flüssigkeiten nach 2.5.1

Für die Proben zur Bestimmung der Lösungsmittelinteraktionen wurden 20 mL-Headspace-Probenfläschchen verwendet. In das Probenfläschchen wurden 7,872 mmol der ionischen Flüssigkeit eingewogen. Die Genauigkeit hierbei betrug $\pm 0,5$ mg. Die entsprechenden Massen für sämtliche ionischen Flüssigkeiten, die während der Anfertigung dieser Arbeit in Gebrauch waren, sind Tabelle 4.2 zu entnehmen.

Tabelle 4.2 Verwendete ionische Flüssigkeiten, ihre Molmassen und die Massen für 7,872 mmol der entsprechenden ionischen Flüssigkeit

Ionische Flüssigkeit	$M_i[\text{g/mol}]^{-1}$	$m \text{ g}^{-1}$
[C ₄ mim][NTf ₂]	419,35	3,3011
[C ₆ mim][NTf ₂]	447,72	3,5245
[C ₈ mim][NTf ₂]	475,45	3,7427
[Allylmim][NTf ₂]	403,30	3,1748
[C ₂ OC ₂ mim][NTf ₂]	435,37	3,4272
[C ₆ chin][NTf ₂]	494,45	3,8923
[C ₆ py][NTf ₂]	444,39	3,4982
[C ₆ mpyr][NTf ₂]	450,44	3,5459
[C ₄ mim][BF ₄]	226,03	1,7793
[C ₆ mim][BF ₄]	254,07	2,0000
[C ₆ dmim][BF ₄]	268,09	2,1104
[C ₈ mim][BF ₄]	282,12	2,2208
[C ₄ mim]Cl	174,66	1,3749
[C ₆ mim]Cl	202,72	1,5958
[C ₈ mim]Cl	230,77	1,8166
[C ₄ mim][CH ₃ SO ₄]	250,30	1,9704
[C ₄ mim][OAc]	198,26	1,5607

Zu der ionischen Flüssigkeit wurde der Analyt mit Hilfe einer 5 μL -Dosierspritze gegeben. Hierbei wurde die Spritze nicht eingetaucht, sondern an der Glasinnenwand kurz über der ionischen Flüssigkeit entleert. Zum einen wurde so keine ionische Flüssigkeit mit der Spritzenadel entfernt und zum anderen war die Vergleichbarkeit mit bei Raumtemperatur festen ionischen Flüssigkeiten gegeben.

Für jede ionische Flüssigkeit wurden Proben mit drei bzw. vier Volumina Analyt bereitet. Die Mengen waren 1, 2 und 3 μL für die Neben- und Voruntersuchungen und zusätzlich 4 μL für die Messreihe an den elf homologen ionischen Flüssigkeiten der zentralen Untersuchung. Für einen Analyt ergaben sich somit vier konstante Molenbrüche gegenüber allen benutzten ionischen Flüssigkeiten. Die Molenbrüche sämtlicher Analyten sind in Tabelle 4.3 zu finden.

Tabelle 4.3 Molenbrüche x_{Analyt} der vier Konzentrationen des Analyten in der ionischen Flüssigkeit, mit $n_{\text{Ionische Flüssigkeit}} = 7,872 \text{ mmol}$

Analytname	$x_{\text{Analyt}} 10^3$			
	1	2	3	4
n-Heptan	0,861	1,721	2,579	3,436
n-Octan	0,779	1,555	2,330	3,104
Benzen	1,429	2,854	4,275	5,692
Toluen	1,198	2,393	3,586	4,775
Mesitylen	0,919	1,836	2,751	3,665
Tetrachlorethen	1,240	2,476	3,709	4,939
Acetonitril	2,439	4,866	7,281	9,684
n-Propanol	1,688	3,371	5,047	6,718
1,4-Dioxan	1,483	2,961	4,435	5,905
Propylacetat	1,106	2,209	3,310	4,409
Pyridin	1,571	3,138	4,699	6,256

Nach Zugabe des Analyten wurde das Probenfläschchen mit einer Teflon-beschichteten Silikon/Aluminium-Kappe (Septum) gasdicht verschlossen und in den automatischen Probengeber des Headspace-Systems (siehe Abschnitt 4.2) gegeben.

Da die meisten ionischen Flüssigkeiten nur in begrenzter Menge zur Verfügung standen, mussten sie nach erfolgter Messung wieder aufgearbeitet werden. Hierzu wurden sie circa zwei Stunden dem Vakuum bei 70°C am Rotationsverdampfer ausgesetzt, wodurch sich der

Gehalt an Analyt unter die Nachweisgrenze des HS-GC-System reduzieren lies. Einzig Pyridin war auf diesem Wege nicht aus der ionischen Flüssigkeit entfernbar.

4.4.2 Bestimmung des Responsefaktor eines Analyten und der Beleg für den linearen Zusammenhang von Dampfdruck und Messsignal

Zur Bestimmung des Responsefaktors RF für die Berechnung des Dampfdrucks p und des Aktivitätskoeffizienten γ^∞ der Analyten wurde die Reinsubstanz vermessen. 5 mL des Analyten wurden in 20 mL-Headspace-Probenfläschchen gefüllt und luftdicht verschlossen. So wurde gewährleistet, dass zur Einstellung des Dampfdrucks bei einer Temperatur immer ausreichend Flüssigkeitsphase vorhanden war. Die Peakfläche zur Ermittlung des Responsefaktors wurde aus drei Wiederholmessungen gemittelt.

Die acht Proben zur Überprüfung des linearen Zusammenhangs zwischen Dampfdruck und Messsignal im verwendeten Headspace-System wurden, wie oben beschrieben, bereitet, mit Toluol als Analyten. Jede der acht Proben wurde bei einer anderen Temperatur vermessen (siehe Abschnitt 4.5.1).

4.4.3 Einfluss der Verunreinigungen Wasser und Methylimidazol in $[C_6mim]Cl$ auf das Messsignal von Toluol

Um abschätzen zu können, wie groß der Einfluss von Verunreinigungen in ionischen Flüssigkeiten auf die erhaltenen Messsignale war, wurden zwei Messreihen mit zunehmendem Wasser- und 1-Methylimidazoliumgehalt bearbeitet. Da sowohl Wasser- als auch Aminbasenrückstände aus den ionischen Flüssigkeits-Vorstufen mit Halogenidanion schwer zu entfernen sind und somit dort verstärkt auftreten, wurde $[C_6mim]Cl$ für die Untersuchung ausgewählt (siehe Abschnitt 4.3.3). Auf die Untersuchung von Halogenidverunreinigungen in ionischen Flüssigkeiten mit ausgetauschtem Anion wurde verzichtet, da sie erstens durch die gängige Herstellungsprozedur leicht vermeidbar sind und zweitens, weil eine derartige Verunreinigung auch als Gemisch aus zwei ionischen Flüssigkeiten angesehen werden kann.

Für die Proben wurde das molare Verhältnis von ionischer Flüssigkeit zu Verunreinigung schrittweise verändert, wobei eine Gesamtstoffmenge von 7,872 mmol beibehalten wurde. Da die verwendete Charge $[C_6mim]Cl$ 19 mol-% (2,0 Masse-%) Wasser und 0.44 mol-%

(0,2 Masse-%) 1-Methylimidazol enthält, sind dies die Minimalwerte der beiden Messreihen. Als Analyt, der den Einfluss von Verunreinigungen auf das Messsignal sichtbar machen sollte, wurde Toluol verwendet. 1 µL Toluol wurde jeder Probe zugegeben. Eine Übersicht über die Messreihe zur Wasserverunreinigung ist in Tabelle 4.4 zu finden.

Tabelle 4.4 Zusammensetzung der Proben zur Bestimmung des Einflusses der Wasserverunreinigung in [C₆mim]Cl auf das Messsignal von Toluol

Gehalt an Wasser in mol-%	$m_{[\text{C}_6\text{mim}]\text{Cl}}$ g	$V_{\text{H}_2\text{O}}$ µL	V_{Toluol} µL
19	1,5945	0	1
29	1,5706	24	1
39	1,5403	52	1
49	1,5004	94	1
59	1,4462	148	1
69	1,3633	231	1
79	1,2262	368	1
89	0,9439	651	1

Die Proben, die zur Aufklärung des 1-Methylimidazol-Einflusses bereitet wurden, sind in Tabelle 4.5 aufgeführt.

Tabelle 4.5 Zusammensetzung der Proben zur Bestimmung des Einflusses der 1-Methylimidazolverunreinigung in [C₆mim]Cl auf das Messsignal von Toluol

Gehalt an 1-Methylimidazol in mol-%	$\frac{m_{[\text{C}_6\text{mim}]\text{Cl}}}{\text{g}}$	$\frac{V_{1\text{-Methylimidazol}}}{\mu\text{L}}$	$\frac{V_{\text{Toluol}}}{\mu\text{L}}$
0,44	1,5945	0	1
5,00	1,5639	30	1
12,50	1,5097	82	1
20,00	1,4507	139	1
27,50	1,3853	203	1
35,00	1,3104	276	1
42,50	1,2291	355	1
50,00	1,1366	444	1

4.5 Messbedingungen für die HS-GC-Untersuchungen

Zur Bestimmung der intermolekularen Solvatationskräfte von ionischen Flüssigkeiten wurde ein Dampfraum-Gaschromatographiesystem ohne geräteseitige Modifikationen und innerhalb der normalen Betriebsspezifikationen genutzt.

4.5.1 HS-GC-Einstellungen für die Analytsubstanzen

Für die Headspace-gaschromatographischen Messungen der Analyten in ionischen Flüssigkeiten sind die verwendeten allgemeinen Geräteparameter in Tabelle 4.6 aufgeführt.

Tabelle 4.6 Verwendete Geräteparameter für die Messungen mit dem Headspace-Gaschromatographen

<i>Dampfraumprobengeber</i>	
Trärgas	Stickstoff
Thermostatisiertemperatur	Siehe Tabelle 4.7
Thermostatisierzeit / Dauer der Gleichgewichtseinstellung	60 min
Probenschüttler	Eingeschaltet
Injektionsnadeltemperatur	Thermostatisiertemperatur + 10°C
Temperatur der Überführungsleitung	Thermostatisiertemperatur + 20°C
Druckaufbauzeit	4 min
Injektionszeit	Siehe Tabelle 4.7
Verweilzeit	1 min
<i>Gaschromatograph</i>	
Trärgas	Stickstoff
Trennsäule	(1) Hewlett Packard 25 m x 0,32 mm; HP-1 0,17 µm (2) Varian 30 m x 0,25 mm; CP WAX52CB 0,25 µm
Injektortemperatur	130°C
Detektortemperatur	240°C
Split-Fluss	Siehe Tabelle 4.7
Temperaturprogramm	Isotherm 80°C für 8 min
Detektor	Flammenionisation (FID)

In Tabelle 4.7 finden sich die analytabhängigen Geräteparameter, wie sie für die Bestimmung der Analyten in den ionischen Flüssigkeiten verwendet wurden.

Tabelle 4.7 Individuelle Geräteparameter des Headspace-Gaschromatographen für die einzelnen Analyten

Analytname	Thermostatisier- temperatur in °C	Injektions- zeit in min	Trennsäule (siehe Tabelle 4.6)	Splitfluss in mL/min	Retentionszeit in min
n-Heptan	80	0,01	1	49	1,5
n-Octan	90	0,01	1	48	2,1
Benzen	70	0,01	1	51	2,0
Toluen	100	0,01	1	46	1,7
Mesitylen	120	0,01	1	43	3,3
Tetrachlorethen	100	0,08	2	46	5,0
Acetonitril	70	0,04	1	51	1,3
n-Propanol	90	0,08	2	48	4,6
1,4-Dioxan	80	0,02	1	49	1,5
Propylacetat	80	0,02	1	49	1,5
Pyridin	100	0,08	2	46	7,1

Abweichend von den obigen Angaben betrug die Thermostatisierzeit für die Messungen zur Bestimmung des Responsefaktors und zum Nachweis des linearen Zusammenhangs zwischen Dampfdruck und Messsignal nur 15 min, da hier nur mit reinem Analyt gearbeitet wurde.

Die Thermostatisiertemperaturen für die Toluenumproben und die dazugehörigen Dampfdrücke der Linearitätsmessung sind in Tabelle 4.8 aufgelistet.

Tabelle 4.8 Thermostatisiertemperaturen des Headspace-Autosamplers und die dazugehörigen Dampfdrücke von Toluol für die Linearitätsüberprüfung

Probennummer	Thermostatisiertemperatur in °C	P_{Toluol}^0 * kPa
1	30	4,53
2	40	7,34
3	50	11,54
4	60	17,66
5	70	26,36
6	80	38,46
7	90	54,97
8	100	77,07

*Dampfdrücke des reinen Analyten nach (2.5-7) aus tabellierten Daten^[109] interpoliert

Gerätebedingt musste der Split-Fluss bei Thermostatisiertemperaturvariation am Split-Ventil nachreguliert werden. Für die gesamte Linearitätsuntersuchung wurde ein Fluss von 52 mL/min gewählt.

5 Zusammenfassung

Das Ziel, eine Analysenmethode zu entwickeln um die ionischen Flüssigkeiten hinsichtlich ihrer Lösungsmittleigenschaften vergleichbar zu machen, ist mit der erarbeiteten Headspace-Gaschromatographie-Methode erfüllt worden. Sie zeichnet sich durch eine hohe Empfindlichkeit und damit verbunden durch eine hohe Aussagekraft aus. Auch schwache Unterschiede in den Lösungsmittleigenschaften von ionischen Flüssigkeiten sind signifikant unterscheidbar. Durch die Wahl der Analytsubstanzen konnten die ionischen Flüssigkeiten auf fünf verschiedene Lösungsmittelinteraktionen hin untersucht werden: n- und π -Elektronen-Dispersionskräfte (n-Hexan, Toluol), Wasserstoffbrückendonor- und Wasserstoffbrücken-Akzeptorkräfte (1,4-Dioxan, n-Propanol) sowie molekulare Ion-Dipol-Wechselwirkung (Acetonitril). Bei der Wahl der zu vermessenden ionischen Flüssigkeiten wurde derart vorgegangen, dass der Einfluss der Strukturelemente Anion, aminischer Kationgrundkörper und Kationenseitenkette auf die oben genannten fünf Lösungsmittelinteraktionen beurteilt werden konnte.

Die systematische Untersuchung des Einflusses der Strukturelemente von ionischen Flüssigkeiten auf deren Lösungsmittelwechselwirkungskräfte führte zu folgenden Ergebnissen:

- Für die n-Elektronen-Dispersion spielt die Länge der aliphatischen Seitenkette die größte Rolle, aber auch Anion und Kationkörper nehmen Einfluss. Aus den Ergebnissen ergibt sich [C₈chin][NTf₂] als die ionische Flüssigkeit mit den stärksten n-Elektronen-Dispersionswechselwirkungen und [Allylmpyr][CH₃SO₄] als die mit den schwächsten.
- Bei den π -Elektronen-Dispersionskräften üben Seitenkette und Anion einen gleichermaßen wichtigen Einfluss aus. Das Kationamin hat praktisch keine Bedeutung. Die stärkste Interaktion der untersuchten ionischen Flüssigkeiten hat hierbei wiederum [C₈chin][NTf₂] und dem gegenüber steht [Allylmim]Cl.
- Die Wasserstoffbrücken-Donoreigenschaft einer ionischen Flüssigkeit wird hauptsächlich von der Wahl des Anions geprägt. Die Seitenkette hat einen geringen und der Amingrundkörper keinen messbaren Einfluss. Nach den Daten hat [C₄mpyr][NTf₂] die höchste Donorfähigkeit und [Allylpy]Cl die kleinste der untersuchten ionischen Flüssigkeiten.
- Der Einfluss der Strukturelemente im Falle der Wasserstoffbrücken-Akzeptoreigenschaft hat die gleiche Wichtung wie bei den Donoreigenschaften. Am

stärksten interagiert hier die ionische Flüssigkeit [C₈mim][OAc] und am schwächsten [Allylmpyr][BF₄].

- Gegenüber einem molekularen Dipol verhalten sich die gemessenen ionischen Flüssigkeiten alle recht ähnlich in ihrem Solvatationsvermögen. Nur das Anion hat einen nennenswerten Einfluss. Aus der Kombination der Ergebnisse ergibt sich [C₈mpyr][CH₃SO₄] als die ionische Flüssigkeit, die am geeignetsten ist, einen Dipol zu lösen. [Allylchin]Cl ist hingegen am ungeeignetsten.

Die ausgearbeitete Methode liefert einen Ansatz zum Entwerfen von Lösungsmitteln, die optimal an eine Aufgabe angepasst sind.

Durch die Möglichkeit den Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung und den dazugehörigen Dampfdruck eines Analyten in ionischen Flüssigkeiten zu bestimmen, verhilft die Headspace-Gaschromatographie-Methode zu allgemein anwendbaren Daten, die mit den Ergebnissen anderer Autoren vergleichbar sind bzw. diese ergänzen. Auch für technische Anwendungen z.B. in der Separation sind solche Daten essentiell.

In Vorbereitung auf die chemisch/physikalischen Untersuchungen an den ionischen Flüssigkeiten wurde großer Wert darauf gelegt, dass eine zuverlässige Analytik zur Reinheitsbestimmung der verwendeten Salze etabliert wurde. So wurden HPLC-Methoden zur Gehaltsbestimmung von aromatischen Kationen und zur Rückstandsanalytik von aromatischen Aminen entwickelt. Für nichtaromatische Amine wurde speziell ein UV/VIS-spektroskopisches Verfahren unter Verwendung von Schwefelkohlenstoff als Derivatisierungsreagenz erarbeitet. Des Weiteren wurden Wassergehalt und Halogengehalt in den ionischen Flüssigkeiten überprüft. Um effektiver aromatische Aminverunreinigungen aus ionischen Flüssigkeiten abtrennen zu können, wurden Diagramme zu ternäre Phasensystemen mit Extraktionsmitteln erstellt.

Ausblickend ist mit der vorgelegten Arbeit und der Headspace-Gaschromatographie-Methode ein verhältnismäßig einfaches Verfahren zur Bestimmung von differenzierten Lösungsmittleigenschaften von ionischen Flüssigkeiten gegeben, das leicht reproduzierbar ist, sofern ein geeignetes Dampfrauminjektionssystem vorhanden ist. Die Daten können jederzeit ergänzt, erweitert und verglichen werden. Besonders lohnenswert erscheint hier die Überprüfung der ionischen Flüssigkeiten mit funktionalisierten Seitenketten. Exemplarisch seien hier die funktionellen Gruppen Amin^[129], Carboxyl^[130], Hydroxyl^[131] und Nitril^[132] genannt. Ergänzend zu den in dieser Arbeit betrachteten Lösungsmittelinteraktionen wäre eine Erweiterung um Analyten, die Aussagen über die Elektronenpaar-Donor- und Elektronenpaar-

Akzeptorwechselwirkungen (z.B.: Pyridin und 2,2,2-Trifluorethanol) von ionischen Flüssigkeiten zulassen, interessant.

6 Literaturverzeichnis

- [1.] A. Stark, K. R. Seddon, in *Kirk-Othmer Encyclopaedia of Chemical Technology*, Vol. 26, (Ed.: A. Seidel), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey **2007**, p. pp. 836-920.
- [2.] P. L. Short, *Chem. & Eng. News* **2006**, 84 15-21.
- [3.] J. B. Harper, M. N. Kobrak, *Mini-Reviews in Organic Chemistry* **2006**, 3 253-269.
- [4.] F. Kubota, M. Goto, *Solvent Extraction Research and Development-Japan* **2006**, 13 23-36.
- [5.] P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim **2002**.
- [6.] R. D. Rogers, K. R. Seddon, S. V. Volkov, *Green Industrial Applications of Ionic Liquids*, Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, Boston, London **2002**.
- [7.] S. V. Malhotra, *Ionic Liquids in Organic Synthesis*, Oxford University Press, **2007**.
- [8.] C. Chiappe, D. Pieraccini, *Journal of Physical Organic Chemistry* **2005**, 18 275-297.
- [9.] J. D. Holbrey, W. M. Reichert, M. Nieuwenhuyzen, O. Sheppard, C. Hardacre, R. D. Rogers, *Chemical Communications* **2003**, 476-477.
- [10.] R. P. Swatloski, S. K. Spear, J. D. Holbrey, R. D. Rogers, *Journal of the American Chemical Society* **2002**, 124 4974-4975.
- [11.] C. F. Poole, *Journal of Chromatography a* **2004**, 1037 49-82.
- [12.] Ch. Reichardt, *Green Chemistry* **2005**, 7 339-351.
- [13.] M. Freemantle, *Chemistry & Engineering News* **1998**, 76 12.
- [14.] Ch. Reichardt, in *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim **2003**, p. pp. 10-30.
- [15.] M. Eissen, J. O. Metzger, E. Schmidt, U. Schneidewind, *Angewandte Chemie* **2002**, 114 402-425.
- [16.] Ch. Capello, U. Fischer, K. Hungerbühler, *Green Chemistry* **2007**, 9 927-934.
- [17.] K. A. Shaffer, J. M. DeSimone, *Trends in Polymer Science* **1995**, 3 146-153.
- [18.] H. U. Blaser, M. Studer, *Green Chemistry* **2003**, 5 112-117.
- [19.] D. Sinou, *Advanced Synthesis & Catalysis* **2002**, 344 221-237.
- [20.] T. Dwars, G. Oehme, *Advanced Synthesis & Catalysis* **2007**, 344 239-260.
- [21.] E. Wiebus, B. Cornils, *Chemie Ingenieur Technik* **1994**, 66 916-923.

- [22.] I. T. Horváth, *Accounts of Chemical Research* **1998**, *31* 641-650.
- [23.] J. G. Riess, M. Le Blanc, *Pure and Applied Chemistry* **1982**, *54* 2382-2406.
- [24.] J. Li, W. J. Kao, *Biomacromolecules* **2003**, *4* 1055-1067.
- [25.] S. Chandrasekhar, C. Narsihmulu, S. S. Sultana, N. R. Reddy, *Organic Letters* **2002**, *4* 4399-4401.
- [26.] K. Tanaka, F. Toda, *Chemical Reviews* **2000**, *100* 1025-1074.
- [27.] M. Avalos, R. Babiano, P. Cintas, F. R. Clemente, J. L. Jiménez, J. C. Palacios, J. B. Sánchez, *Journal of Organic Chemistry* **1999**, *64* 6297-6305.
- [28.] in *Organikum* (Eds.: H. G. O. Becker, W. Berger, G. Domschke), Wiley-VCH, Weinheim **2001**, p. pp. 154-155.
- [29.] Ch. Reichardt, in *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim **2003**, p. pp. 5-10.
- [30.] Ch. Reichardt, in *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim **2003**, p. pp. 30-38.
- [31.] M. H. Abraham, *Chemical Society Reviews* **1993**, *22* 73-83.
- [32.] Ch. Reichardt, in *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim **2003**, p. pp. 62-73.
- [33.] H. P. Latscha, G. Schilling, H. A. Klein, in *Chemie - Datensammlung*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg **1990**, p. p. 314.
- [34.] Ch. Reichardt, in *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim **2003**, p. pp. 402-411.
- [35.] E. Grunwald, S. Winstein, *Journal of the American Chemical Society* **1948**, *70* 846-854.
- [36.] Ch. Reichardt, in *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim **2003**, p. pp. 396-402.
- [37.] Y. Marcus, *Journal of Physical Chemistry* **1987**, *91* 4422-4428.
- [38.] Ch. Reichardt, in *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim **2003**, p. pp. 411-443.
- [39.] E. M. Kosower, *Journal of the American Chemical Society* **1958**, *80* 3253-3260.
- [40.] K. Dimroth, Ch. Reichardt, T. Siepmann, F. Bohlmann, *Liebigs Annalen der Chemie* **1963**, *661* 1-37.
- [41.] M. J. Kamlet, R. W. Taft, *Journal of the American Chemical Society* **1976**, *98* 377-383.

- [42.] R. W. Taft, M. J. Kamlet, *Journal of the American Chemical Society* **1976**, 98 2886-2894.
- [43.] M. J. Kamlet, J. L. Abboud, R. W. Taft, *Journal of the American Chemical Society* **1977**, 99 6027-6038.
- [44.] J. D. Holbrey, K. R. Seddon, *Clean Products and Processes*. **1999**, 1 223-236.
- [45.] C. J. Adams, M. J. Earle, G. Roberts, K. R. Seddon, *Chemical Communications* **1998**, 2097-2098.
- [46.] T. A. Zawodzinski, R. A. Osteryoung, *Inorganic Chemistry* **1987**, 26 2920-2922.
- [47.] B. R. Mellein, S. N. V. K. Aki, R. L. Ladewski, J. F. Brennecke, *Journal of Physical Chemistry B* **2007**, 111 131-138.
- [48.] M. Kosmulski, J. Gustafsson, J. B. Rosenholm, *Thermochimica Acta* **2004**, 412 47-53.
- [49.] K. J. Baranyai, G. B. Deacon, D. R. MacFarlane, J. M. Pringle, J. L. Scott, *Australian Journal of Chemistry* **2004**, 57 145-147.
- [50.] K. R. Seddon, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* **1997**, 68 351-356.
- [51.] F. Endres, S. Z. El Abedin, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2006**, 8 2101-2116.
- [52.] J. G. Huddleston, A. E. Visser, W. M. Reichert, H. D. Willauer, G. A. Broker, R. D. Rogers, *Green Chemistry* **2001**, 3 156-164.
- [53.] K. R. Seddon, A. Stark, M. J. Torres, in *Clean Solvents- Alternative Media for Chemical Reactions and Processing*, Vol. 819, (Eds.: M. A. Abraham, L. Moens), ACS Symposium Series, Washington DC **2002**, p. pp. 34-49.
- [54.] Merck Ionic Liquid - Search, <http://ildb.merck.de/ionicliquids/EN/SearchPage.htm>. (Zugriff am 13.10.2007)
- [55.] J. Ranke, K. Molter, F. Stock, U. Bottin-Weber, J. Poczobutt, J. Hoffmann, B. Ondruschka, J. Filser, B. Jastorff, *Ecotoxicology and Environmental Safety* **2004**, 58 396-404.
- [56.] F. Stock, J. Hoffmann, J. Ranke, R. Stormann, B. Ondruschka, B. Jastorff, *Green Chemistry* **2004**, 6 286-290.
- [57.] R. P. Swatloski, J. D. Holbrey, S. B. Memon, G. A. Caldwell, K. A. Caldwell, R. D. Rogers, *Chemical Communications* **2004**, 668-669.
- [58.] S. D. Zhu, Y. X. Wu, Q. M. Chen, Z. N. Yu, C. W. Wang, S. W. Jin, Y. G. Ding, G. Wu, *Green Chemistry* **2006**, 8 325-327.
- [59.] A. Boesmann, L. Datsevich, A. Jess, A. Lauter, C. Schmitz, P. Wasserscheid, *Chemical Communications* **2001**, 2494-2495.

- [60.] A. Jess, J. Esser, in *Ionic Liquids Iiib: Fundamentals, Progress, Challenges and Opportunities: Transformations and Processes*, Vol. 902, Oxford University Press, **2005**, p. pp. 83-96.
- [61.] A. Arce, O. Rodriguez, A. Soto, *Journal of Chemical and Engineering Data* **2004**, 49 514-517.
- [62.] A. Arce, O. Rodriguez, A. Soto, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2004**, 43 8323-8327.
- [63.] C. Ye, Q. Zhou, X. Wang, J. Xiao, *Journal of Separation Science* **2007**, 30 42-47.
- [64.] Gmehling, J. and Krummen, M. [DE10154952A1]. **2003**.
- [65.] J. F. Liu, N. Li, G. B. Jiang, J. M. Liu, J. A. Jönsson, M. J. Wen, *Journal of Chromatography a* **2005**, 1066 27-32.
- [66.] A. E. Visser, R. P. Swatloski, W. M. Reichert, S. T. Griffin, R. D. Rogers, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2000**, 39 3596-3604.
- [67.] E. D. Bates, R. D. Mayton, I. Ntai, J. H. Davis, *Journal of the American Chemical Society* **2002**, 124 926-927.
- [68.] J. L. Anderson, D. W. Armstrong, *Analytical Chemistry* **2003**, 75 4851-4858.
- [69.] R. T. Carlin, H. C. De Long, J. Fuller, P. C. Trulove, *Journal of the Electrochemical Society* **1994**, 141 L73-L76.
- [70.] P. Bonhôte, A. P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Inorganic Chemistry* **1996**, 35 1168-1178.
- [71.] E. G. Yanes, S. R. Gratz, M. J. Baldwin, S. E. Robison, A. M. Stalcup, *Analytical Chemistry* **2001**, 73 3838-3844.
- [72.] W. Freyland, C. A. Zell, S. Z. El Abedin, F. Endres, *Electrochimica Acta* **2003**, 48 3053-3061.
- [73.] D. A. Jaeger, Ch. E. Tucker, *Tetrahedron Letters* **1989**, 30 1785-1788.
- [74.] A. Aggarwal, N. L. Lancaster, A. R. Sethi, T. Welton, *Green Chemistry* **2002**, 4 517-520.
- [75.] P. A. Z. Suarez, A. Z. Paulo, J. E. L. Dullius, S. Einloft, R. F. de Souza, J. Dupont, *Polyhedron* **1996**, 15 1217-1219.
- [76.] S. V. Ley, C. Ramarao, M. D. Smith, *Chemical Communications* **2001**, 2278-2279.
- [77.] P. Wasserscheid, H. Waffenschmidt, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2000**, 164 61-67.
- [78.] V. P. W. Böhm, W. A. Herrmann, *Chemistry-a European Journal* **2000**, 6 1017-1025.

- [79.] C. Wheeler, K. N. West, C. L. Liotta, C. A. Eckert, *Chemical Communications* **2001**, 887-888.
- [80.] J. A. Boon, J. A. Levisky, J. L. Pflug, J. S. Wilkes, *Journal of Organic Chemistry* **1986**, 51 480-483.
- [81.] R. M. Lau, F. van Rantwijk, K. R. Seddon, R. A. Sheldon, *Organic Letters* **2000**, 2 4189-4191.
- [82.] S. G. Cull, J. D. Holbrey, V. Vargas-Mora, K. R. Seddon, G. J. Lye, *Biotechnology and Bioengineering* **2000**, 69 227-233.
- [83.] J. L. Anderson, J. Ding, T. Welton, D. W. Armstrong, *Journal of the American Chemical Society* **2002**, 124 14247-14254.
- [84.] M. H. Abraham, W. E. Acree, *Green Chemistry* **2006**, 8 906-915.
- [85.] R. Kato, J. Gmehling, *Journal of Chemical Thermodynamics* **2005**, 37 603-619.
- [86.] R. Kato, J. Gmehling, *Fluid Phase Equilibria* **2004**, 226 37-44.
- [87.] R. Kato, J. Gmehling, *Fluid Phase Equilibria* **2005**, 235 124.
- [88.] A. Heintz, S. P. Verevkin, *Journal of Chemical and Engineering Data* **2005**, 50 1515-1519.
- [89.] T. M. Letcher, A. Marciniak, M. Marciniak, U. Domanska, *Journal of Chemical and Engineering Data* **2005**, 50 1294-1298.
- [90.] M. Krummen, D. Gruber, J. Gmehling, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2000**, 93 2114-2123.
- [91.] A. J. Carmichael, K. R. Seddon, *J.Phys.Org.Chem.* **2000**, 13 591-595.
- [92.] G. H. Tao, M. Zou, X. H. Wang, Z. Y. Chen, D. G. Evans, Y. Kou, *Australian Journal of Chemistry* **2005**, 58 327-331.
- [93.] M. J. Earle, B. S. Engel, K. R. Seddon, *Australian Journal of Chemistry* **2004**, 57 149-150.
- [94.] G. Angelini, C. Chiappe, P. De Maria, A. Fontana, F. Gasparrini, D. Pieraccini, M. Pierini, G. Siani, *Journal of Organic Chemistry* **2005**, 70 8193-8196.
- [95.] S. H. Lee, S. B. Lee, *Chemical Communications* **2005**, 3469-3471.
- [96.] C. Wakai, A. Oleinikova, M. Ott, H. Weingartner, *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, 109 17028-17030.
- [97.] A. Heintz, J. K. Lehmann, S. P. Verevkin, in *Ionic Liquids As Green Solvents: Progress and Prospects*, Vol. 856, Oxford University Press, **2003**, p. pp. 134-150.
- [98.] U. Domanska, A. Marciniak, *Journal of Chemical and Engineering Data* **2003**, 48 451-456.

- [99.] C. T. Wu, K. N. Marsh, A. V. Deev, J. A. Boxall, *Journal of Chemical and Engineering Data* **2003**, 48 486-491.
- [100.] U. Domanska, A. Pobudkowska, F. Eckert, *Green Chemistry* **2006**, 8 268-276.
- [101.] W. Marczak, S. P. Verevkin, A. Heintz, *Journal of Solution Chemistry* **2003**, 32 519-526.
- [102.] R. Kato, M. Krummen, J. Gmehling, *Fluid Phase Equilibria* **2004**, 224 47-54.
- [103.] Y. Beste, M. Eggersmann, H. Schoenmakers, *Chemie Ingenieur Technik* **2005**, 77 1800-1808.
- [104.] M. Seiler, W. Arlt, H. Kautz, H. Frey, *Fluid Phase Equilibria* **2002**, 201 359-379.
- [105.] C. B. Castells, D. I. Eikens, P. W. Carr, *Journal of Chemical and Engineering Data* **2000**, 45 369-375.
- [106.] H. Hachenberg, K. Beringer, in *Die Headspace-Gaschromatographie als Analysen- und Meßmethode*, Vieweg Verlag, Braunschweig, Wiesbaden **1996**, p. pp. 1-3.
- [107.] H. Hachenberg, K. Beringer, in *Die Headspace-Gaschromatographie als Analysen- und Meßmethode*, Vieweg Verlag, Braunschweig, Wiesbaden **1996**, p. pp. 4-20.
- [108.] H. Hachenberg, K. Beringer, in *Die Headspace-Gaschromatographie als Analysen- und Meßmethode*, Vieweg Verlag, Braunschweig, Wiesbaden **1996**, p. pp. 21-22.
- [109.] in *Handbook of Chemistry and Physics* (Ed.: D. L. Lide), CRC Press, Boca Raton, London, New York, Washington, D.C. **2002**, p. p. (6)66-(6)93.
- [110.] Thieme Römpf Online, <http://www.roempf.com/prod/index1.html>. (Zugriff am 13.10.2007)
- [111.] H. P. Latscha, G. Schilling, H. A. Klein, in *Chemie - Datensammlung*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg **1990**, p. pp. 245-247.
- [112.] in *Handbook of Chemistry and Physics* (Ed.: D. L. Lide), CRC Press, Boca Raton, London, New York, Washington, D.C. **2002**, p. p. (15)14-(15)18.
- [113.] H. P. Latscha, G. Schilling, H. A. Klein, in *Chemie - Datensammlung*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg **1990**, p. pp. 238-240.
- [114.] W. Funk, V. Dammann, G. Donnevert, in *Qualitätssicherung in der analytischen Chemie*, VCH Verlag, Weinheim **1992**, p. p. 17.
- [115.] M. Krummen, P. Wasserscheid, J. Gmehling, *Journal of Chemical and Engineering Data* **2002**, 47 1411-1417.
- [116.] A. Heintz, L. M. Casas, I. A. Nesterov, V. N. Emel'yanenko, S. P. Verevkin, *Journal of Chemical and Engineering Data* **2005**, 50 1510-1514.
- [117.] A. Heintz, S. P. Verevkin, D. Ondo, *Journal of Chemical and Engineering Data* **2006**, 51 434-437.

- [118.] G. M. Foco, S. B. Bottini, N. Quezada, J. C. de la Fuente, C. J. Peters, *Journal of Chemical and Engineering Data* **2006**, *51* 1088-1091.
- [119.] Q. Zhou, L. S. Wang, *Journal of Chemical and Engineering Data* **2006**, *51* 1698-1701.
- [120.] Q. Zhou, L. S. Wang, J. S. Wu, M. Y. Li, *Journal of Chemical and Engineering Data* **2007**, *52* 131-134.
- [121.] T. M. Letcher, A. Marciniak, M. Marciniak, U. Domanska, *Journal of Chemical Thermodynamics* **2005**, *37* 1327-1331.
- [122.] J. T. Hamill, C. Hardacre, M. Nieuwenhuyzen, K. R. Seddon, S. A. Thompson, B. Ellis, *Chemical Communications* **2000**, 1929-1930.
- [123.] M. S. Selvan, M. D. McKinley, R. H. Dubois, J. L. Atwood, *Journal of Chemical and Engineering Data* **2000**, *45* 841-845.
- [124.] T. G. A. Youngs, J. D. Holbrey, M. Deetlefs, M. Nieuwenhuyzen, M. F. C. Gomes, C. Hardacre, *Chemphyschem* **2006**, *7* 2279-2281.
- [125.] C. Jork, C. Kristen, D. Pieraccini, A. Stark, C. Chiappe, Y. A. Beste, W. Arlt, *Journal of Chemical Thermodynamics* **2005**, *37* 537-558.
- [126.] A. Klamt, F. Eckert, *Fluid Phase Equilibria* **2000**, *172* 43-72.
- [127.] J. S. Wilkes, M. J. Zaworotko, *Chemical Communications* **1992**, 965-967.
- [128.] A. W. M. Lee, W. H. Chan, C. M. L. Chiu, K. T. Tang, *Analytica Chimica Acta* **1989**, *218* 157-160.
- [129.] G. H. Song, Y. Q. Cai, Y. Q. Peng, *Journal of Combinatorial Chemistry* **2005**, *7* 561-566.
- [130.] J. Z. Li, Y. Q. Peng, G. H. Song, *Catalysis Letters* **2005**, *102* 159-162.
- [131.] J. C. Legeay, J. J. V. Eynde, J. P. Bazureau, *Tetrahedron* **2005**, *61* 12386-12397.
- [132.] D. B. Zhao, Z. F. Fei, R. Scopelliti, P. J. Dyson, *Inorganic Chemistry* **2004**, *43* 2197-2205.

Anhang

Anhang III.1

Daten zur Ermittlung des funktionellen Zusammenhangs zwischen den Dampfdrücken von Toluol und den resultierenden Peakflächen am Headspace-Gaschromatographen

T/K	p^0/kPa	V_{Toluol}/mL	Peakfläche
303,15	4,5	5	4118
313,15	7,3	5	7577
323,15	11,5	5	11529
333,15	17,7	5	15136
343,15	26,4	5	23065
353,15	38,5	5	34772
363,15	55,0	5	46089
373,15	77,1	5	61598

Anhang III.2

Proben für den Wassereinfluss auf das Messsignal sowie die erhaltenen Peakflächen als Messsignal

Anteil von Wasser in mol- %	m_{H_2O}/g	$V_{Wasser}/\mu L$	$V_{Toluol}/\mu L$	Peakfläche _{Toluol}
19	1,5945	0	1	48949
29	1,5706	24	1	48592
39	1,5403	52	1	53379
49	1,5004	94	1	58459
59	1,4462	148	1	59919
69	1,3633	231	1	68642
79	1,2262	368	1	82149
89	0,9439	651	1	128942

Anhang III.3

Proben für den 1-Methylimidazoleinfluss auf das Messsignal sowie die erhaltenen Peakflächen als Messsignal

Anteil von 1-Methylimidazol in mol-%	$m_{\text{HmimCl}} / \text{g}$	$V_{1\text{-Methylimidazol}} / \mu\text{L}$	$V_{\text{Toluen}} / \mu\text{L}$	Peakfläche _{Toluen}
0,5	1,5945	0	1	45993
5,0	1,5639	30	1	46594
12,5	1,5097	82	1	46292
20,0	1,4507	139	1	44100
27,5	1,3853	203	1	43803
35,0	1,3104	276	1	42881
42,5	1,2291	355	1	39552
50	1,1366	444	1	40208

Anhang III.4

Peakflächen und Anstiege b sowie die auf $[\text{C}_6\text{mim}][\text{BF}_4] = 1$ normierten b -Werte von n-Heptan für den Vergleich mit n-Octan

	Ionische Flüssigkeit			
	$[\text{C}_4\text{mim}]\text{Cl}$	$[\text{C}_6\text{mim}][\text{BF}_4]$	$[\text{C}_8\text{mim}]\text{Cl}$	$[\text{C}_8\text{mim}][\text{BF}_4]$
1 μL , Peakfläche	10989195	4770021	3130707	2942952
2 μL , Peakfläche	23087254	10977660	7029793	5877102
3 μL , Peakfläche	35826808	17191106	11025200	9471741
Anstieg b	12418807	6210543	3947247	3264395
b normiert	2,000	1,000	0,636	0,526

Anhang III.5

Peakflächen und Anstiege b sowie die auf $[\text{C}_6\text{mim}][\text{BF}_4] = 1$ normierten b -Werte von n-Octan für den Vergleich mit n-Heptan

	Ionische Flüssigkeit			
	$[\text{C}_4\text{mim}]\text{Cl}$	$[\text{C}_6\text{mim}][\text{BF}_4]$	$[\text{C}_8\text{mim}]\text{Cl}$	$[\text{C}_8\text{mim}][\text{BF}_4]$
1 μL , Peakfläche	7180375	3862835	2000864	1886668
2 μL , Peakfläche	15214394	7674883	4270515	3759921
3 μL , Peakfläche	26333624	12254346	6547291	5806034
Anstieg b	9576625	4195756	2273214	1959683
b normiert	2,282	1,000	0,542	0,467

Anhang III.6

Auf $[\text{C}_6\text{mim}][\text{NTf}_2] = 1$ normierte Anstieg b abgeleitet aus 1, 2 und 3 μL Analytmessreihen zum Vergleich von aromatischen Analytmolekülen

Ionische Flüssigkeit	b normiert		
	Benzen	Toluen	Mesitylen
$[\text{C}_6\text{mim}][\text{NTf}_2]$	1,000	1,000	1,000
$[\text{C}_2\text{OC}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$	1,851	0,934	1,781
$[\text{C}_6\text{mim}][\text{BF}_4]$	2,144	2,417	3,151
$[\text{C}_6\text{dmim}][\text{BF}_4]$	2,506	2,502	3,158
$[\text{C}_8\text{mim}]\text{Cl}$	2,282	2,290	2,890
$[\text{C}_6\text{mim}]\text{Cl}$	6,063	3,931	5,466
$[\text{C}_4\text{mim}]\text{Cl}$	14,247	6,602	8,890

Anhang III.7

Auf [C₆mim][NTf₂] = 1 normierte Anstiege *b*, abgeleitet aus 1, 2 und 3 µL Analytmessreihen zum Vergleich von Analytmolekülen mit dominanten Dispersionswechselwirkungen

Ionische Flüssigkeit	<i>b</i> normiert		
	Tetrachlorethen	n-Heptan	Toluen
[C ₈ mim][NTf ₂]	0,786	0,810	0,835
[C ₆ mim][NTf ₂]	1,000	1,000	1,000
[C ₈ mim][BF ₄]	1,162	0,700	-
[C ₆ mim][BF ₄]	1,926	1,332	2,417
[C ₆ dmim][BF ₄]	1,981	1,519	2,502
[C ₈ mim]Cl	1,130	0,847	2,290
[C ₆ mim]Cl	1,533	1,260	3,931
[C ₄ mim]Cl	2,677	2,663	6,602

Anhang III.8

Auf [C₆mim][NTf₂] = 1 normierte Anstiege *b*, abgeleitet aus 1, 2 und 3 µL Analytmessreihen zum Vergleich von Analytmolekülen mit Wasserstoffbrücken-Akzeptorpotential

Ionische Flüssigkeit	<i>b</i> normiert	
	1,4-Dioxan	Propylacetat
[C ₈ mim][NTf ₂]	1,039	-
[C ₆ mim][NTf ₂]	1,000	1,000
[C ₈ mim][BF ₄]	1,856	2,199
[C ₆ mim][BF ₄]	1,957	2,699
[C ₆ dmim][BF ₄]	2,111	3,314
[C ₈ mim]Cl	3,443	4,168
[C ₆ mim]Cl	3,726	4,464
[C ₄ mim]Cl	5,455	11,006

Anhang III.9

Responsefaktoren RF nach Abschnitt 2.5.1, Gleichung 2.5-6 und die relevanten Messdaten

	Analyt					
	n-Propanol	1,4-Dioxan	Acetonitril	n-Heptan	Toluen	Pyridin
T/K	363,15	353,15	343,15	353,15	373,15	373,15
5 mL, Peakfläche	5404000	2532100	4767000	8862300	9541700	8439600
5 mL, Peakfläche	5647200	2731900	5388900	8881900	9976500	9092800
5 mL, Peakfläche	5511200	2915900	5014800	9145000	9761700	8228800
M_w	5520800	2726633	5056900	8963067	9759967	8587067
p^0/kPa	97,93	50,20	69,57	66,49	77,07	67,47
RF kPa	56375	54315	72688	134803	126638	127272

Anhang III.10

Messdaten, Anstiege b , Aktivitätskoeffizienten γ^∞ und Dampfdrücke p von n-Propanol; 363,15K; $p^0 = 97,93$ kPa; $RF = 56375$ kPa⁻¹

	[C ₄ mim] [OAc]	[C ₄ mim] Cl	[C ₄ mim] [CH ₃ SO ₄]	[C ₄ mim] [BF ₄]	[C ₄ mim] [NTf ₂]	[C ₆ mim] [NTf ₂]	[C ₈ mim] [NTf ₂]	[C ₆ mpyr] [NTf ₂]	[Allylmim] [NTf ₂]	[C ₆ py] [NTf ₂]	[C ₆ chin] [NTf ₂]
Ionische Flüssigkeit 1 μ L, Peakfläche	559	2233	5486	13125	9149	8414	7545	8827	10354	65164	8538
2 μ L, Peakfläche	1167	5088	10774	28125	18720	17517	14816	18527	21704	-	17402
3 μ L, Peakfläche	1780	7827	16825	41334	-	25704	23247	27927	33377	82721	26770
4 μ L, Peakfläche	2390	11198	23054	55235	39763	33972	-	38777	45317	90990	36016
Anstieg b [μ L]	610,6	2963,4	5875,5	13953,9	10249,9	8486,1	7851	9925	11656,2	8632,9	9180,2
Standard- abweichung s [μ L]	0,6	97,2	154,4	247,0	235,2	149,7	334,9	219,9	93,4	126,1	74,9
s in %	0,11	3,28	2,63	1,77	2,29	1,76	4,27	2,22	0,80	1,46	0,82
b normiert, [C ₆ mim][NTf ₂] = 1	0,072	0,349	0,692	1,644	1,208	1,000	0,925	1,170	1,374	1,017	1,082
$\pm b$ normiert	0,000	0,011	0,018	0,029	0,028	0,018	0,039	0,026	0,011	0,015	0,009
γ^∞	0,07	0,32	0,63	1,49	1,10	0,91	0,84	1,06	1,25	0,92	0,98
$\pm \gamma^\infty$	0,00	0,01	0,02	0,03	0,03	0,02	0,04	0,02	0,01	0,01	0,01
$\gamma^{\infty*}$	0,08	0,40	0,80	1,90	1,39	1,15	1,07	1,35	1,59	1,17	1,25
$\pm \gamma^{\infty*}$	0,00	0,01	0,02	0,03	0,03	0,02	0,05	0,03	0,01	0,02	0,01
p /kPa	0,011	0,053	0,104	0,248	0,182	0,151	0,139	0,176	0,207	0,153	0,163
$\pm p$ /kPa	0,000	0,002	0,003	0,004	0,004	0,003	0,006	0,004	0,002	0,002	0,001
p /kPa*	0,014	0,067	0,132	0,314	0,231	0,191	0,177	0,224	0,263	0,194	0,207
$\pm p$ /kPa*	0,000	0,002	0,003	0,006	0,005	0,003	0,008	0,005	0,002	0,003	0,002

* $RF = 44385$ kPa⁻¹ ermittelt über $\gamma^\infty = 1,15$ in [C₆mim][NTf₂]^[85]

Anhang III.11

Messdaten, Anstiege b , Aktivitätskoeffizienten γ^∞ und Dampfdrücke p von 1,4-Dioxan; 353,15K; $p^0 = 50,20$ kPa; $RF = 54315$ kPa⁻¹

	[C ₄ mim] [OAc]	[C ₄ mim] Cl	[C ₄ mim] [CH ₃ SO ₄]	[C ₄ mim] [BF ₄]	[C ₄ mim] [NTf ₂]	[C ₆ mim] [NTf ₂]	[C ₈ mim] [NTf ₂]	[C ₆ mpyr] [NTf ₂]	[Allylmim] [NTf ₂]	[C ₆ py] [NTf ₂]	[C ₆ chin] [NTf ₂]
Ionische Flüssigkeit 1 μ L, Peakfläche	7427	10699	6044	4793	1975	2080	2278	2547	2239	1933	1999
2 μ L, Peakfläche	15559	21056	13361	10241	4438	4106	4807	4885	4718	4347	4392
3 μ L, Peakfläche	23883	29725	-	15685	6186	5954	7298	7676	7980	-	6194
4 μ L, Peakfläche	32126	42804	26468	19702	7758	8991	9268	8992	10121	8855	9043
Anstieg b [μ L]	8242,1	10498,4	6771,6	5017,1	1909,7	2258,1	2346,1	2212,6	2690,8	2299,7	2293,4
Standard- abweichung s [μ L]	26,1	609,2	188,9	247,6	145,9	186,8	94,8	211,4	144,9	39,6	136,4
s in %	0,32	5,80	2,79	4,94	7,64	8,27	4,04	9,56	5,38	1,72	5,95
b normiert, [C ₆ mim][NTf ₂] = 1	3,650	4,649	2,999	2,222	0,846	1,000	1,039	0,980	1,192	1,018	1,016
$\pm b$ normiert	0,012	0,270	0,084	0,110	0,065	0,083	0,042	0,094	0,064	0,018	0,060
γ^∞	2,03	2,58	1,67	1,23	0,47	0,56	0,58	0,54	0,66	0,57	0,56
$\pm \gamma^\infty$	0,01	0,15	0,05	0,06	0,04	0,05	0,02	0,05	0,04	0,01	0,03
$\gamma^{\infty*}$	2,29	2,91	1,88	1,39	0,53	0,63	0,65	0,61	0,75	0,64	0,64
$\pm \gamma^{\infty*}$	0,01	0,17	0,05	0,07	0,04	0,05	0,03	0,06	0,04	0,01	0,04
p /kPa	0,152	0,193	0,125	0,092	0,035	0,042	0,043	0,041	0,050	0,042	0,042
$\pm p$ /kPa	0,000	0,011	0,003	0,005	0,003	0,003	0,002	0,004	0,003	0,001	0,003
p /kPa*	0,171	0,218	0,141	0,104	0,040	0,047	0,049	0,046	0,056	0,048	0,048
$\pm p$ /kPa*	0,001	0,013	0,004	0,005	0,003	0,004	0,002	0,004	0,003	0,001	0,003

* $RF = 48173$ kPa⁻¹ ermittelt über $\gamma^\infty = 0,53$ in [C₄mim][NTf₂]^[116]

Anhang III.12

Messdaten, Anstiege b , Aktivitätskoeffizienten γ^∞ und Dampfdrücke p von Acetonitril; 343,15K; $p^0 = 69,57$ kPa; $RF = 72688$ kPa⁻¹

	[C ₄ mim] [OAc]	[C ₄ mim] Cl	[C ₄ mim] [CH ₃ SO ₄]	[C ₄ mim] [BF ₄]	[C ₄ mim] [NTf ₂]	[C ₆ mim] [NTf ₂]	[C ₈ mim] [NTf ₂]	[C ₆ mpyr] [NTf ₂]	[Allylmim] [NTf ₂]	[C ₆ py] [NTf ₂]	[C ₆ chin] [NTf ₂]
Ionische Flüssigkeit 1 μ L, Peakfläche	10588	-	27323	6885	5813	4867	4727	4340	5933	5525	5473
2 μ L, Peakfläche	21254	24093	30858	13177	9712	10185	9889	8080	10299	11130	12497
3 μ L, Peakfläche	32061	35083	36589	20167	16291	15059	15067	12351	-	16863	18311
4 μ L, Peakfläche	43189	48418	40087	26056	20482	20695	19754	16314	22378	22677	-
Anstieg b [μ L]	10861,0	12162,5	4402,3	6450,3	5058,6	5235,8	5025,9	4019,3	5561,4	5718,9	6419,0
Standard- abweichung s [μ L]	74,1	676,9	313,2	142,3	361,3	99,0	83,2	69,0	414,1	33,2	349,3
s in %	0,68	5,57	7,12	2,21	7,14	1,89	1,66	1,72	7,45	0,58	5,44
b normiert, [C ₆ mim][NTf ₂] = 1	2,074	2,323	0,841	1,232	0,966	1,000	0,960	0,768	1,062	1,092	1,226
$\pm b$ normiert	0,014	0,129	0,060	0,027	0,069	0,019	0,016	0,013	0,079	0,006	0,067
γ^∞	0,88	0,98	0,36	0,52	0,41	0,42	0,41	0,32	0,45	0,46	0,52
$\pm \gamma^\infty$	0,01	0,05	0,03	0,01	0,03	0,01	0,01	0,01	0,03	0,00	0,03
$\gamma^{\infty*}$	0,87	0,98	0,35	0,52	0,41	0,42	0,40	0,32	0,45	0,46	0,51
$\pm \gamma^{\infty*}$	0,01	0,05	0,03	0,01	0,03	0,01	0,01	0,01	0,03	0,00	0,03
p /kPa	0,149	0,167	0,061	0,089	0,070	0,072	0,069	0,055	0,077	0,079	0,088
$\pm p$ /kPa	0,001	0,009	0,004	0,002	0,005	0,001	0,001	0,001	0,006	0,000	0,005
p /kPa*	0,148	0,166	0,060	0,088	0,069	0,072	0,069	0,055	0,076	0,078	0,088
$\pm p$ /kPa*	0,001	0,009	0,004	0,002	0,005	0,001	0,001	0,001	0,006	0,000	0,005

* $RF = 73143$ kPa⁻¹ ermittelt über $\gamma^\infty = 0,42$ in [C₆mim][NTf₂]^[117]

Anhang III.13

Messdaten, Anstiege b , Aktivitätskoeffizienten γ^∞ und Dampfdrücke p von n-Heptan; 353,15K; $p^0 = 66,49$ kPa; $RF = 134803$ kPa⁻¹

	[C ₄ mim] [OAc]	[C ₄ mim] Cl	[C ₄ mim] [CH ₃ SO ₄]	[C ₄ mim] [BF ₄]	[C ₄ mim] [NTf ₂]	[C ₆ mim] [NTf ₂]	[C ₈ mim] [NTf ₂]	[C ₆ mpyr] [NTf ₂]	[Allylmim] [NTf ₂]	[C ₆ py] [NTf ₂]	[C ₆ chin] [NTf ₂]
Ionische Flüssigkeit 1 μ L, Peakfläche	63090	76310	85550	86580	40580	34430	21730	33470	61300	35300	26290
2 μ L, Peakfläche	119350	155590	182930	187720	96580	59560	46470	76260	121810	65510	-
3 μ L, Peakfläche	-	220520	300420	258900	143410	99060	66260	110100	187450	105210	76550
4 μ L, Peakfläche	254690	339080	358970	362310	-	128100	101570	141060	257200	137530	103250
Anstieg b [μ L]	64410,0	85324,0	93775,0	89837,0	51415,0	32051,0	25931,0	35661,0	65334,0	34639,0	25578,6
Standard- abweichung s [μ L]	2823,2	7853,6	8302,9	4412,1	2647,2	1861,4	2210,9	1919,1	1462,8	1238,7	388,5
s in %	4,38	9,20	8,85	4,91	5,15	5,81	8,53	5,38	2,24	3,58	1,52
b normiert, [C ₆ mim][NTf ₂] = 1	2,010	2,662	2,926	2,803	1,604	1,000	0,809	1,113	2,038	1,081	0,798
$\pm b$ normiert	0,088	0,245	0,259	0,138	0,083	0,058	0,069	0,060	0,046	0,039	0,012
γ^∞	8,34	11,04	12,14	11,63	6,65	4,15	3,36	4,62	8,46	4,48	3,31
$\pm \gamma^\infty$	0,37	1,02	1,07	0,57	0,34	0,24	0,29	0,25	0,19	0,16	0,05
$\gamma^{\infty*}$	17,74	23,50	25,82	24,74	14,16	8,83	7,14	9,82	17,99	9,54	7,04
$\pm \gamma^{\infty*}$	0,78	2,16	2,29	1,21	0,73	0,51	0,61	0,53	0,40	0,34	0,11
p /kPa	0,478	0,633	0,696	0,666	0,381	0,238	0,192	0,265	0,485	0,257	0,190
$\pm p$ /kPa	0,021	0,058	0,062	0,033	0,020	0,014	0,016	0,014	0,011	0,009	0,003
p /kPa*	1,017	1,347	1,480	1,418	0,811	0,506	0,409	0,563	1,031	0,547	0,404
$\pm p$ /kPa*	0,045	0,124	0,131	0,070	0,042	0,029	0,035	0,030	0,023	0,020	0,006

* $RF = 63360$ kPa⁻¹ ermittelt über $\gamma^\infty = 8,83$ in [C₆mim][NTf₂]^[85]

Anhang III.14

Messdaten, Anstiege b , Aktivitätskoeffizienten γ^∞ und Dampfdrücke p von Toluol; 373,15K; $p^0 = 77,07$ kPa; $RF = 126638$ kPa⁻¹

	[C ₄ mim] [OAc]	[C ₄ mim] Cl	[C ₄ mim] [CH ₃ SO ₄]	[C ₄ mim] [BF ₄]	[C ₄ mim] [NTf ₂]	[C ₆ mim] [NTf ₂]	[C ₈ mim] [NTf ₂]	[C ₆ mpyr] [NTf ₂]	[Allylmim] [NTf ₂]	[C ₆ py] [NTf ₂]	[C ₆ chin] [NTf ₂]
Ionische Flüssigkeit 1 μ L, Peakfläche	23570	32930	23780	24365	9429	7638	6407	7108	12186	7743	6374
2 μ L, Peakfläche	49050	56240	49420	53144	20391	15625	13815	15301	26698	15207	12829
3 μ L, Peakfläche	75690	105530	76950	77021	32560	24497	19871	22233	39811	23404	18305
4 μ L, Peakfläche	101650	128400	99010	107632	41215	33106	26244	32207	52005	31171	24633
Anstieg b [μ L]	26088,0	33570,0	25322,0	27367,8	10752,7	8527,6	6556,7	8222,9	13257,0	7848,1	6025,3
Standard- abweichung s [μ L]	150,6	3705,9	768,9	872,3	494,5	127,5	201,8	414,6	368,1	95,2	131,0
s in %	0,58	11,04	3,04	3,19	4,60	1,50	3,08	5,04	2,78	1,21	2,17
b normiert, [C ₆ mim][NTf ₂] = 1	3,059	3,937	2,969	3,209	1,261	1,000	0,769	0,964	1,555	0,920	0,707
$\pm b$ normiert	0,018	0,435	0,090	0,102	0,058	0,015	0,024	0,049	0,043	0,011	0,015
γ^∞	2,23	2,87	2,16	2,34	0,92	0,73	0,56	0,70	1,13	0,67	0,51
$\pm \gamma^\infty$	0,01	0,32	0,07	0,07	0,04	0,01	0,02	0,04	0,03	0,01	0,01
$\gamma^{\infty*}$	3,54	4,55	3,43	3,71	1,46	1,16	0,89	1,11	1,80	1,06	0,82
$\pm \gamma^{\infty*}$	0,02	0,50	0,10	0,12	0,07	0,02	0,03	0,06	0,05	0,01	0,02
p /kPa	0,206	0,265	0,200	0,216	0,085	0,067	0,052	0,065	0,105	0,062	0,048
$\pm p$ /kPa	0,001	0,029	0,006	0,007	0,004	0,001	0,002	0,003	0,003	0,001	0,001
p /kPa*	0,327	0,421	0,317	0,343	0,135	0,107	0,082	0,103	0,166	0,098	0,076
$\pm p$ /kPa*	0,002	0,046	0,010	0,011	0,006	0,002	0,003	0,005	0,005	0,001	0,002

* $RF = 79764$ kPa⁻¹ ermittelt über $\gamma^\infty = 1,16$ in [C₆mim][NTf₂]^[85]

Anhang III.15

Auf [C₆mim][NTf₂] = 1 normierte Anstiege *b* von sieben Analyten zum Vergleich von [C₆mim][BF₄] und [C₆dmim][BF₄]

Ionische Flüssigkeit		[C ₆ mim][BF ₄]	[C ₆ dmim][BF ₄]
<i>b</i> normiert	n-Heptan	1,332	1,519
	Toluen	2,417	2,502
	Tetrachlorethen	1,981	1,981
	Propylacetat	2,699	3,314
	1,4-Dioxan	1,957	2,111
	n-Propanol	1,057	0,985
	Acetonitril	0,877	1,002

Anhang III.16

Messdaten, Anstiege *b*, Aktivitätskoeffizienten γ^∞ und Dampfdrücke *p* von Pyridin; 373,15K;
 $p^0 = 67,47$ kPa; $RF = 127272$ kPa⁻¹

Ionische Flüssigkeit	[C ₆ mim][NTf ₂]	[C ₆ mim]Cl
1 μ L, Peakfläche	4196	11659
2 μ L, Peakfläche	8812	24472
3 μ L, Peakfläche	14044	37226
4 μ L, Peakfläche	19115	52154
Anstieg <i>b</i> [μ L]	4999,0	13424,0
Standardabweichung <i>s</i> [μ L]	91,0	370,0
<i>s</i> in %	1,82	2,76
<i>b</i> normiert, [C ₆ mim][NTf ₂] = 1	1,000	2,685
\pm <i>b</i> normiert	0,018	0,074
γ^∞	0,37	0,99
$\pm \gamma^\infty$	0,01	0,03
<i>p</i> /kPa	0,039	0,105
\pm <i>p</i> /kPa	0,001	0,003

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich meinem Doktorvater Prof. Dr. B. Ondruschka für die interessante Themenstellung, sein Interesse am Fortgang meiner Arbeit, für die gewährten Freiheiten, für seine Anregungen und Hinweise und für die Anfertigung des Erstgutachtens danken.

Herrn Prof. Dr. K.-L. Oehme gilt mein Dank für die wissenschaftliche Diskussion und die Anfertigung des Zweitgutachtens.

Meinen besonderen Dank möchte ich Frau Dr. A. Stark aussprechen, für die Einführung in die Thematik, für die immer gewährte freundliche Unterstützung und für das gezeigte Interesse an meiner Arbeit.

Für die Unterstützung während des Abschlusses meiner Arbeit danke ich Associate Professor M. M. Hoffmann (State University of New York College at Brockport).

Ich danke der Arbeitsgruppe „Ionische Flüssigkeiten“ für eine freundliche und professionelle Arbeitsatmosphäre. Insbesondere möchte ich an dieser Stelle Frau C. Palik für ihre Unterstützung meiner praktischen Tätigkeiten danken.

Weiterhin möchte ich allen Mitarbeitern des Institutes für Technische Chemie und Umweltchemie danken, die mir während meiner Arbeit geholfen haben.

Für die Bereitstellung von Chemikalien für die Arbeit, danke ich den Firmen: BASF, Fluka und Merck.

Meinen Eltern möchte für die moralische und finanzielle Unterstützung danken, die sie mir über die Zeit meiner Ausbildung gewährten.

Schließlich möchte ich mich noch namentlich bei meinen Kollegen Herrn Dr. J. Hoffmann, Herrn M. Strümpel und Herrn J. Zimmermann aus dem Labor 016 des ITUC für das freundschaftliche Arbeitsverhältnis bedanken.

Lebenslauf

Oliver Braun

Geboren am: 05.10.1978

Geburtsort: Erfurt

Familienstand: Ledig

Ausbildung

Schulbildung: September 1985 bis Juli 1991 Politechnische Oberschule 51
in Erfurt

September 1991 bis Juli 1997 Heinrich-Hertz-Gymnasium in
Erfurt

Schulabschluss: Abitur im Jahre 1997

Grundwehrdienst: von Juli 1997 bis April 1998 (Truppendienst im Heer)

Studium: Chemie/Umweltchemie Diplom
Bioorganische Chemie (Nebenfach)
von Oktober 1998 bis Februar 2004
an der Friedrich-Schiller-Universität Jena

Abschluss des Studiums: am 05. Februar 2004 als Diplomchemiker (Umweltchemie)

Praktische Qualifikationen

Wissenschaftlicher Mitarbeiter seit dem 01. Mai 2004 am Institut für Technische Chemie
und Umweltchemie Jena bei Prof. Dr. B. Ondruschka in der
Arbeitsgruppe Ionische Flüssigkeiten

Praktikum Juli bis September 2002 am Max-Planck-Institut für
Chemische Ökologie

Jena, 16.10.2007

Oliver Braun

Selbstständigkeitserklärung

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel, persönlichen Mitteilungen und Quellen angefertigt habe.

Jena, 16.10.2007

Oliver Braun