

**„Über den Anionenaustausch an Kunstharzen als Teilschritt der
Abtrennung von Ionischen Flüssigkeiten aus wässrigen
Gemischen und Prozesslösungen“**

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 Dipl. Chem. Martin Sellin

geboren am 19. Juni 1981 in Osterburg/Altmark

Gutachter:

Prof. Dr. Bernd Ondruschka
Dr. Annegret Stark
Prof. Dr. Thomas Heinze
Prof. Dr. Martin Bertau

Friedrich-Schiller-Universität Jena
Friedrich-Schiller-Universität Jena
Friedrich-Schiller-Universität Jena
TU Bergakademie Freiberg

Tag der öffentlichen Verteidigung: 12. Mai 2010

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Problemstellung	1
2	Grundlagen	4
2.1	Abtrennung von Ionischen Flüssigkeiten aus Gemischen	4
2.1.1	Flüssig-Flüssig-Extraktion	6
2.1.2	Aussalzeffekte	7
2.1.3	Thermolyse	8
2.1.4	Carbendestillation	9
2.1.5	Kristallisation	9
2.1.6	Membranfiltration	9
2.1.7	Elektrodialyse	10
2.1.8	Destillation, Kurzwegdestillation	10
2.1.9	Alkalische Spaltung von protischen Ionischen Flüssigkeiten	11
2.1.10	Extraktion mit überkritischem CO ₂	11
2.1.11	Entfärbung	11
2.2	Überblick über Ionenaustauscherharze	12
2.2.1	Einordnung und Strukturen	12
2.2.2	Funktion von Ionenaustauscherharzen	15
2.2.3	Kinetik an Ionenaustauscherharzen	23
2.2.4	Austauscherharze in der Synthese von Ionischen Flüssigkeiten	24
2.3	Thermische Stabilität von Ionischen Flüssigkeiten	26
2.4	Hydrophobe Eigenschaften der Ionischen Flüssigkeiten	28
2.4.1	Wasserlöslichkeit Ionischer Flüssigkeiten	28
2.4.2	¹ H NMR Verschiebung von Ethanol in Ionischen Flüssigkeiten	35
3	Experimenteller Teil – Materialien und Methoden	44
3.1	Quelle und Synthese von Ionischen Flüssigkeiten	44
3.2	¹ H NMR von Mischungen aus Ionischen Flüssigkeiten und Ethanol	46
3.3	Austauscherharze	47
3.3.1	Stark basisches Harz	49

3.3.2	Schwach basische Harze	50
3.4	Versuche zum Anionenaustausch an Harzen im Satzbetrieb.....	51
3.4.1	Gleichgewichte am stark basischen Austauscher	51
3.4.2	Gleichgewichte an schwach basischen Austauschern	53
3.4.3	Berechnungen.....	56
3.5	Maßstabsvergrößerung für den Austausch $[\text{NTf}_2]^-$ gegen $[\text{CH}_3\text{COO}]^-$	59
3.6	Wasserlöslichkeit von $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ bei variierenden Bedingungen	60
3.7	Analytik der Anionenaustauschversuche	60
3.7.1	HPLC	60
3.7.2	Ionenchromatographie.....	61
3.7.3	TGA	62
3.7.4	Chloridtitration.....	67
3.7.5	Fluoridnachweis	68
3.7.6	^1H NMR, ^{19}F NMR.....	68
4	Ergebnisse und Diskussion	69
4.1	Vorbetrachtung und Strategie	69
4.2	Umwandlung von hydrophoben Ionischen Flüssigkeiten in hydrophile Ionische Flüssigkeiten an Anionenaustauscherharzen	72
4.2.1	Stark basische Anionenaustauscherharze	73
4.2.2	Schwach basische Anionenaustauscherharze	79
4.2.2.1	Gleichgewicht zwischen $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$, Lewatit MP62 und verschiedenen Säuren	81
4.2.2.2	Verschiedene hydrophobe Ionische Flüssigkeiten, Lewatit MP62 und Essigsäure	85
4.2.2.3	Hydrophobe Ionische Flüssigkeiten, Lewatit MP62 und Kohlensäure.....	89
4.2.2.4	Hydrophile Ionische Flüssigkeiten, Lewatit MP62, Kohlensäure bzw. Essigsäure	90
4.2.2.5	Vergleich verschiedener schwach basischer Harze.....	93
4.2.2.6	Weitere Aspekte an schwach basischen Anionenaustauschern.....	95
4.2.3	Maßstabsvergrößerung.....	98
4.3	Untersuchungen zur Regeneration von Anionenaustauscherharzen mit $[\text{NTf}_2]$ -Beladung	101
4.3.1	$[\text{NTf}_2]$ -Abtrennung vom stark basischen Austauscherharz	101
4.3.2	$[\text{NTf}_2]$ -Abtrennung vom schwach basischen Austauscherharz	103

4.4	Phasenverhalten hydrophober Ionischer Flüssigkeiten mit Wasser.....	110
4.5	Bewertung der Ergebnisse im Hinblick auf alternative Methoden.....	112
5	Zusammenfassung	115
	Literaturverzeichnis.....	118
	Danksagung.....	126
	Persönliche Angaben.....	127
	Anhang	128

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Möglichkeiten für die Abtrennung von Edukten, Produkten, Nebenprodukten und Verunreinigungen aus Reaktionsphasen, die Ionische Flüssigkeiten enthalten. ¹⁴	5
Abbildung 2: Möglichkeiten für die Abtrennung von Ionischen Flüssigkeiten (IL) aus Reaktionsphasen mit Reaktionskomponenten, Lösungsmitteln und Verunreinigungen, vgl. ¹⁴	6
Abbildung 3: Anwendungsgebiete von klassischen Ionenaustauscherharzen mit je einem Beispiel.	13
Abbildung 4: Grundstruktur der polystyrenbasierten Austauscherharze und ihre Unterteilung in verschiedene Typen in Abhängigkeit von der funktionellen Gruppe.	14
Abbildung 5: A: Ideale Austauscherisothermen mit Gleichgewichtskoeffizienten K_A^B von 0,1 bis 50. B: Nichtideale (K_A^B nicht konstant) Austauscherisothermen mit S-förmigem Verlauf und Selektivitätsumkehr (a), mit S-förmigem Verlauf ohne Selektivitätsumkehr (b) und mit überkapazitativem Austausch (c).	19
Abbildung 6: ¹ H NMR Verschiebung von Ethanol-OH (A) und C2-H im [C ₂ mim]-Kation (B) in Mischungen aus Ethanol und verschiedenen Ionischen Flüssigkeiten.	37
Abbildung 7: Chemische Verschiebung δ des OH-Protons von Ethanol im ¹ H NMR in Mischungen von Ethanol und Ionischer Flüssigkeit ($\chi = 0,5$).	39
Abbildung 8: Vergleich der chemischen Verschiebung δ von Ethanol-OH und C2-H im [C ₂ mim]-Kation in Mischungen von Ethanol und Ionischer Flüssigkeit mit [C ₂ mim]-Kation ($\chi = 0,5$).	40
Abbildung 9: Selbstdiffusionskoeffizienten D der Komponenten in Mischungen von [C ₂ mim][CH ₃ COO] und Ethanol sowie [C ₂ mim][CH ₃ SO ₃] und Ethanol.	42
Abbildung 10: A: Beispiel einer TGA-Zerfallskurve mit Programm A (Tabelle 9) und einer Mischung aus [C ₂ mim][CH ₃ COO] und [C ₂ mim][NTf ₂]. B: Korrelation zwischen dem prozentualen Gewichtsanteil in der Mischung und dem TGA-Messergebnis.	63
Abbildung 11: Temperaturbereich der Zersetzung der Ionischen Flüssigkeiten (IL) mit [C ₂ mim]-Kation unter den Bedingungen B von Tabelle 9 (jeweils ca. 1 mg IL) und die Wärmetönung (DTA) der Zersetzung (exotherm, endotherm oder in der Summe neutral).	64
Abbildung 12: A: Beispiel einer TG-Analyse mit DTA-Signal (rot) (Mischung aus [C ₂ mim][CH ₃ COO] und [C ₂ mim][NTf ₂], Messprogramm B Tabelle 9). B: Korrelation zwischen Einwaage und TGA-Masse von [C ₂ mim][CH ₃ COO].	65
Abbildung 13: Korrelation zwischen dem beobachteten Massenverlust der TGA und dem tatsächlichen Gehalt an Li[NTf ₂] in wässrigen Proben (20 μ L).	67
Abbildung 14: Einige Datenpunkte für die Austauscherisotherme an Lewatit Monoplus M500 (Acetat-Form) für den Austausch von [NTf ₂] ⁻ gegen [CH ₃ COO] ⁻ am [C ₂ mim]-Kation mit unterschiedlichen Lösungsmitteln (A), Konzentrationen (B) und Temperaturen (C).	74
Abbildung 15: A: Gleichgewichtskoeffizient $K_{[CH_3COO]}^{[NTf_2]}$ für den Anionenaustausch nach Schema 6. B: Anionenaustausch [NTf ₂] ⁻ gegen [CH ₃ COO] ⁻ (Schema 6) als Funktion der [CH ₃ COO]-Äquivalente.	76
Abbildung 16: Einige Datenpunkte für die Austauscherisothermen an Lewatit Monoplus M500 (Chlorid-Form) für den Austausch von [NTf ₂] ⁻ gegen Cl ⁻ (A) und von [BF ₄] ⁻ gegen Cl ⁻ (B) am [C ₄ mim]-Kation.	77
Abbildung 17: Verlauf des Anionenaustausches von [NTf ₂] ⁻ gegen Acetat mit Lewatit MP62 (Schema 7) mit Angabe der Konzentration an Ionischer Flüssigkeit in wässriger Phase und deren Anionenzusammensetzung.	81
Abbildung 18: Typisches Bild für das Zusammenballen von schwach basischem Austauscherharz (hier Dowex M43) in Wasser beim Kontakt mit hydrophoben Ionischen Flüssigkeiten wie [C ₂ mim][NTf ₂] (links) und das Erscheinungsbild des Harzes nach vollständigem Anionenaustausch (rechts).	82
Abbildung 19: A: Anionenaustausch an hydrophoben Ionischen Flüssigkeiten (IL) mit Lewatit MP62 und CO ₂ . Dargestellt ist der prozentuale Molanteil des [HCO ₃]-Produktes in der wässrigen Lösung. B: Zeitlicher Verlauf des Anionenaustausches [NTf ₂] ⁻ gegen [HCO ₃] ⁻ am [C ₂ mim]-Kation mit CO ₂ und Lewatit MP62.	90
Abbildung 20: Anionenaustausch nach Schema 10. Dargestellt ist der prozentuale Molanteil des Produktes [C ₂ mim][HCO ₃] bzw. [C ₂ mim][CH ₃ COO] in der wässrigen Lösung nach Einstellung des Gleichgewichtes.	91
Abbildung 21: Korrelation zwischen zwei Anionenaustauschreaktionen an Lewatit MP62 (Abbildung 20) und β -Werten (Tabelle 3) für die Ionischen Flüssigkeiten mit den Anionen X ⁻	92

Abbildung 22: Ausbeute an $[\text{C}_2\text{mim}][\text{CH}_3\text{COO}]$, wie sie beim Anionenaustausch von $[\text{NTf}_2]^-$ gegen $[\text{CH}_3\text{COO}]^-$ an $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ für die einzelnen Schritte im Satzbetrieb mit Lewatit MP62 und Essigsäure erhalten wurde. A: 0,32 mol Ansatz mit 0,4 mol _{IL} /L _{Wasser} . B: 0,64 mol Ansatz mit 0,8 mol _{IL} /L _{Wasser} . Das Washwasser je Schritt beträgt 400 mL.	99
Abbildung 23: Rückgewinnung von $[\text{NTf}_2]^-$ aus Lewatit M500 mit wässrigen Lösungen verschiedener Chloride. Das Verhältnis zwischen $[\text{NTf}_2]^-$ und Chlorid beträgt 1:1 bzw. 1:5.	102
Abbildung 24: Regeneration von Lewatit MP62 in $[\text{NTf}_2]^-$ -Form mit 0,4 M wässriger LiOH-Lösung und Waschschritten mit jeweils 400 mL Wasser. Die Ansatzgröße beträgt 0,32 mol $[\text{NTf}_2]^-$	104
Abbildung 25: Regeneration von Lewatit MP62 in $[\text{NTf}_2]^-$ -Form mit 0,8 M wässriger LiOH-Lösung und Waschschritten mit jeweils 400 mL Wasser. Die Ansatzgröße beträgt 0,64 mol $[\text{NTf}_2]^-$	104
Abbildung 26: A: Regeneration von Lewatit MP62 in $[\text{NTf}_2]^-$ -Form mit 1,4 Äquivalenten LiOH bei verschiedenen Konzentrationen der LiOH-Lösung. B: Regeneration von Lewatit MP62 in $[\text{NTf}_2]^-$ -Form bei RT mit verschiedenen Hydroxidlösungen mit der Konzentration 0,4 mol/L.	106
Abbildung 27: Regeneration von Lewatit MP62 in $[\text{NTf}_2]^-$ -Form mit verschiedenen Äquivalenten an Base. Die Konzentration der wässrigen Base beträgt immer 0,4 mol/L.	107
Abbildung 28: Regeneration von Dowex M43 in $[\text{NTf}_2]^-$ -Form mit verschiedenen Äquivalenten an Base. Die Konzentration der wässrigen Base beträgt immer 0,4 mol/L.	108
Abbildung 29: Konzentration von $[\text{C}_2\text{mim}]^+$ in der wässrigen Phase (Zweiphasensystem Wasser/ $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$) in Abhängigkeit von der Salzkonzentration (A) in Wasser und in Abhängigkeit von zusätzlichen organischen Lösungsmitteln (B).	111

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Gleichgewichtskoeffizienten für den Ionenaustausch laut Gleichung 2 für ausgewählte einwertige Ionen an ausgewählten Ionenaustauscherharzen. Tabelle reproduziert nach ⁷⁹	17
Tabelle 2: Selektivitätskoeffizienten für einen stark sauren ⁷¹ und einen stark basischen ⁷⁹ Ionenaustauscher mit unterschiedlicher Vernetzung (% DVB).	21
Tabelle 3: Parameter für die Anionen der verwendeten Ionischen Flüssigkeiten (IL). ¹²²	34
Tabelle 4: Chemische Verschiebung δ des Ethanol OH-Protons in Mischungen von Ionischen Flüssigkeiten und Ethanol ($\chi = 0,5$).	40
Tabelle 5: Anionenaustauscherharze, die in dieser Arbeit verwendet wurden, mit Angaben vom Hersteller und aus der Literatur. ¹⁶⁵⁻¹⁶⁸	48
Tabelle 6: Feuchtigkeitsgehalt der Anionenaustauscherharze nach Entfernung des Lösungsmittels durch Vakuumfiltration ohne weitere Trocknung.	49
Tabelle 7: Säuren, die für den Anionenaustausch an schwach basischen Austauscherharzen verwendet wurden, deren Einwaage und die resultierende Zusammensetzung der Mischung.	55
Tabelle 8: Ionische Flüssigkeiten für die Kalibration der verschiedenen Kationen an der HPLC mit Herkunft, Reinheit laut Hersteller, Wassergehalt nach KF-Titration und Retentionszeit.	61
Tabelle 9: Messbedingungen der TGA für die Bestimmung von $[\text{NTf}_2]$ -Verbindungen und Mischungen von Ionischen Flüssigkeiten (IL) mit unterschiedlichen Anionen.	62
Tabelle 10: Thermische Zersetzung von $[\text{NTf}_2]$ -Salzen (1 mg) unter den Bedingungen C und D (Tabelle 9).	66
Tabelle 11: Anionenaustausch nach Schema 8. Die letzte Spalte enthält den prozentualen Molanteil von $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ (Edukt) an der erhaltenen Ionischen Flüssigkeit in der wässrigen Lösung (Produkt). Die relative Unsicherheit der Konzentrationsangaben in mol/L beträgt $\pm 2,5$ %.	83
Tabelle 12: Anionenaustausch nach Schema 9. Die letzte Spalte enthält den prozentualen Molanteil des Eduktes $[\text{K}][\text{X}]$ an der erhaltenen Ionischen Flüssigkeit in der wässrigen Lösung (Produkt). Die relative Unsicherheit der Konzentrationsangaben in mol/L beträgt $\pm 2,5$ %.	86
Tabelle 13: Einige Austauschreaktionen aus Tabelle 12 nach 8 Stunden bei 60 °C. Die letzte Spalte enthält den prozentualen Molanteil der Eduktes $[\text{K}][\text{X}]$ an der erhaltenen Ionischen Flüssigkeit in der wässrigen Lösung (Produkt). Die relative Unsicherheit der Konzentrationsangaben in mol/L beträgt $\pm 2,5$ %.	88
Tabelle 14: Anionenaustausch X^- in $[\text{C}_2\text{mim}]\text{X}$ gegen $[\text{HCO}_3^-]$, $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ oder $[\text{OTf}^-]$ an drei schwach basischen Harzen. Angegeben ist der prozentuale Molanteil des Eduktes $[\text{C}_2\text{mim}]\text{X}$ an der erhaltenen Ionischen Flüssigkeit in der wässrigen Lösung (Produkt).	94

Tabelle 15:	pH-Werte der wässrigen Lösung beim Mischen von verschiedenen Salzen oder Ionischen Flüssigkeiten mit Lewatit MP62 mit $0,4 \text{ mol}_{\text{Salz, IL}}/\text{L}_{\text{Wasser}}$	96
Tabelle 16:	Wiederfindung von $[\text{NTf}_2]^-$ in der wässrigen (ethanolischen) Lösung nach dem Mischen von $\text{Li}[\text{NTf}_2]$ -Lösung mit schwach basischen Austauschharzen (freie Base). Verglichen wird die theoretische Wiederfindung mit der tatsächlich gemessenen und der Rückgewinnung von $[\text{NTf}_2]^-$ in den Regenerationsexperimenten.	109
Tabelle 17:	Vergleich von möglichen Verfahren 1 kg $[\text{C}_2\text{mim}][\text{CH}_3\text{COO}]$ (IL) aus 10 L Wasser abzutrennen, wenn weitere Verunreinigungen wie Salze und Saccharide in der Lösung vorliegen.....	114

Schemenverzeichnis

Schema 1:	Beladung des stark basischen Anionenaustauschers Amberlyst A26 nach Dinares <i>et al.</i> unter Verwendung von methanolisch-wässrigen Lösungen von Säuren und Ammoniumsalzen. ¹¹³	25
Schema 2:	Einige mögliche Zerfallsprodukte von Ionischen Flüssigkeiten mit verschiedenen Anionen.....	26
Schema 3:	H-Donor- und Akzeptorwechselwirkungen in einer Mischung aus Ethanol und $[\text{C}_2\text{mim}]$ -basierter Ionischer Flüssigkeit mit dem Anion X^-	36
Schema 4:	Theoretischer Kreislauf für die Aufarbeitung einer hydrophilen Ionischen Flüssigkeiten $[\text{Kation}]\text{X}_1$ (blau) durch Umwandlung in hydrophobe Ionische Flüssigkeiten $[\text{Kation}]\text{X}_2$ (rot).....	70
Schema 5:	Kreisführung von $[\text{C}_2\text{mim}][\text{CH}_3\text{COO}]$ mit Hilfe von $[\text{NTf}_2]^-$ und Anionenaustauscherharz.....	72
Schema 6:	Anionenaustauschgleichgewicht an Lewatit M500.....	74
Schema 7:	Anionenaustausch an schwach basischen Harzen mit Essigsäure.....	81
Schema 8:	Anionenaustausch an Lewatit MP62 mit verschiedenen Säuren.....	83
Schema 9:	Anionenaustausch an Lewatit MP62 mit verschiedenen hydrophoben Ionischen Flüssigkeiten und Essigsäure.....	86
Schema 10:	Anionenaustausch an hydrophilen Ionischen Flüssigkeiten mit Essigsäure oder CO_2	91
Schema 11:	Verlauf für die Freisetzung von Hydroxidionen aus schwach basischen Anionenaustauscherharzen in Gegenwart von Wasser und Anionen X^- in wässriger Lösung.....	97
Schema 12:	Verlauf für den Anionenaustausch an schwach basischen Anionenaustauscherharzen am Beispiel des Austausches von $[\text{NTf}_2]^-$ gegen $[\text{HCO}_3]^-$ am $[\text{C}_2\text{mim}]$ -Kation mit CO_2	98
Schema 13:	Porenwasser und Oberflächenfilm von Wasser an den Austauscherharzpartikel nach der Abtrennung aus Wasser durch Vakuumfiltration.....	99
Schema 14:	Anwendung von schwach basischen Harzen mit hohen Konzentrationen an Ionischer Flüssigkeit. Nach Beladung der gepackten Säule mit Wasser, Ionischer Flüssigkeit und Säure wird die Mischung bis zur Einstellung des Gleichgewichtes im Kreis gepumpt und anschließend eluiert.....	101
Schema 15:	Regeneration von Anionenaustauscherharzen am Beispiel der $[\text{NTf}_2]^-$ -Beladung.....	101
Schema 16:	Regeneration schwach basischer Anionenaustauscherharze mit Basen.....	103

Wiederkehrende Abkürzungen:

im	Imidazol
mim	1-Methylimidazol
dmim	1,2-Dimethylimidazol
py	Pyridin
mpy	Methylpyridin
pyr	Pyrrolidin
pip	Piperidin
morph	Morpholin
KF	Karl-Fischer-Titration
λ_{\max}	Absorptionsmaximum
t_{RT}	Retentionszeit
FB	freie Base (funktionelle Gruppe in Anionenaustauscherharzen)
MTBE	Methyl-tertiär-butylether
MIBK	Methylisobutylketon
LM	Lösungsmittel
DVB	Divinylbenzen
IL	Ionische Flüssigkeit
DTA	Differenz-Thermoanalyse
TGA	Thermogravimetrische Analyse
PEG	Polyethylenglycol
RT	Raumtemperatur
α	Wasserstoffbrückendonorfähigkeit
β	Wasserstoffbrückenakzeptorfähigkeit

Anionen der Ionischen Flüssigkeiten:

[NfO] ⁻	Nonafluorbutylsulfonat
[BzO] ⁻	Benzoat
[OTf] ⁻	Triflat, Trifluormethansulfonat
[NTf ₂] ⁻	Bis(trifluormethansulfonyl)amid
[CTf ₃] ⁻	Tris(trifluormethansulfonyl)methid
[BOB] ⁻	Bisoxalatoborat
[OTs] ⁻	Tosylat, p-Toluensulfonat

Kationen der Ionischen Flüssigkeiten:

Nach einer üblichen Vorgehensweise erfolgt die Benennung der Kationen von Ionischen Flüssigkeiten in eckigen Klammern nach der ihr zu Grunde liegenden Base und der Struktur sowie Länge der vorhandenen Seitenketten. Beispiele:

[C ₄ mim] ⁺	1-Butyl-3-methylimidazolium-Kation
[C _{4,2,3} NH] ⁺	Butylethylpropylammonium-Kation
[HO-C ₂ dmim] ⁺	1-(2-hydroxyethyl)-2,3-dimethylimidazolium-Kation
[C _{2,2,2,2} N] ⁺	Tetraethylammonium-Kation
[Hmim] ⁺	1-Methylimidazolium-Kation
[C _{2,2,2} S] ⁺	Triethylsulfonium-Kation
[C _{4,4,4,10} P] ⁺	Tributyldecylphosphonium-Kation

1 Einleitung und Problemstellung

Für die Stoffklasse von Salzen mit einem Schmelzpunkt von unter 100 °C hat sich seit Anfang der 90-iger Jahre des letzten Jahrhunderts die Bezeichnung Ionische Flüssigkeiten (IL) durchgesetzt. Unter diesem Namen hat sich seitdem ein eigenständiger Forschungsschwerpunkt etabliert. Dies zeigt sich eindrucksvoll durch die stetig steigende Zahl an wissenschaftlichen Arbeiten, aber auch durch die Gründung von Firmen, die diese Stoffklasse kommerzialisieren. Trotz des noch jungen Namens ist diese Stoffklasse keine Neuentdeckung, was Arbeiten mit Salzschmelzen, die heute der Definition der Ionischen Flüssigkeiten genügen, über die letzten 100 Jahre belegen.¹⁻³

Die besonderen Eigenschaften der Ionischen Flüssigkeiten werden häufig im Vergleich zu klassischen organischen Lösungsmitteln präsentiert,¹ was ihren Einsatz als alternatives Lösungsmittel in den Vordergrund rückt. Der entscheidende Vorteil der Ionischen Flüssigkeiten ist danach ihr vernachlässigbar geringer Dampfdruck unter Normalbedingungen und die oft geringe Entflammbarkeit. Alle anderen Eigenschaften ergeben sich aus der Kombination einer fast unendlichen Vielfalt möglicher Anionen und Kationen. Dabei werden unterschiedliche Viskositäten (bisher > 22 mPas), Zersetzungstemperaturen (bisher < ca. 450 °C) und Schmelzpunkte (bisher > -90 °C) erhalten. Weitere Eigenschaften, wie die Polarität, die Löslichkeit für Solute und Löslichkeit in anderen Lösungsmitteln, sowie die chemische Stabilität ergeben sich aus der Struktur der Ionen und sind somit einstellbar.^{4,5} Die Wahl der Struktur und Kombination der Ionen führt zu Ionischen Flüssigkeiten, die für ihre Anwendung maßgeschneidert sind, was sich im Begriff „designer solvent“ widerspiegelt.

Die besonderen Eigenschaften der Ionischen Flüssigkeiten machen sie generell als Lösungsmittel und im speziellen als Lösungsmittel für die Katalyse sowie in flüssig-flüssig-Extraktionen interessant.^{6,7} Ein Überblick zu Ionischen Flüssigkeiten, die den Weg von der Laborkuriosität zur vorindustriellen oder industriellen Anwendung gefunden haben, zeigt weitere und oft überraschende Anwendungsgebiete.¹

Die großen Vorteile von Ionischen Flüssigkeiten gegenüber den klassischen organischen Lösungsmitteln haben sie bis jetzt nicht zu ihrem generellen applikativen Durchbruch geführt. Die Gründe hierfür könnten der im Vergleich höhere Anschaffungspreis oder Probleme bei der Wiederverwendung der Ionischen Flüssigkeit sein. Tatsächlich führen die genannten positiven Eigenschaften der Ionischen Flüssigkeiten im Vergleich mit organischen Lösungsmitteln zu Nachteilen bei der Aufarbeitung. Genauso, wie der geringe Dampfdruck

der Ionischen Flüssigkeit deren Abtrennung durch destillative Verfahren einengt, erschwert ihr niedriger Schmelzpunkt und die Struktur der Ionen die Kristallisation. Die chemische sowie thermische Stabilität führt zu weiteren Einschränkungen für mögliche Recyclingideen. Die große Zahl möglicher Kation-Anion-Kombinationen mit der resultierenden Bandbreite an physikalischen und chemischen Eigenschaften schließt eine allgemeine Recyclingstrategie für diese Substanzklasse aus.

Es wird argumentiert, dass ein „designer solvent“ so maßzuschneidern ist, dass dessen Rückführung und Wiederverwendung ohne oder mit geringem Aufwand gelingt. Dass dies in sehr vielen Fällen möglich ist, wurde bereits insbesondere für homogenkatalytische Reaktionen demonstriert.⁶ Dabei ist der Katalysator bei ionischem Aufbau gut in der Ionischen Flüssigkeit verankert, so dass das Recycling des IL-Kataysatorsystems durch einfache Destillation oder Extraktion der Produkte erfolgt. Die Anforderungen an eine Ionische Flüssigkeit, einerseits optimale Eigenschaften für die gewünschte Anwendung zu besitzen und andererseits Eigenschaften für eine einfache Reinigung und Rückführung zu besitzen, lassen sich allerdings nicht immer miteinander vereinbaren.

Ein derartiger Fall stellt die Motivation für diese Arbeit dar. In einem vielversprechenden Verfahren mit Ionischen Flüssigkeiten wie $[C_4mim]Cl$ oder $[C_2mim][CH_3COO]$ werden diese als nicht derivatisierende Lösungsmittel für Cellulose verwendet.⁸ Durch Ausfällen der Cellulose in Wasser werden Cellulosefasern oder Celluloseformkörper und eine wässrige Lösung der gut wasserlöslichen Ionischen Flüssigkeit erhalten. Die Wiedergewinnung der möglichst reinen Ionischen Flüssigkeit aus derartigen Prozesslösungen, die auch Nebenprodukte, Zusatzstoffe oder Verunreinigungen enthalten können, ist dabei entscheidend für die Wirtschaftlichkeit des Prozesses. Weiterhin sollte nach derzeitigem Kenntnisstand zur Toxizität und Umweltverträglichkeit dieser Stoffklasse eine Entsorgung nach wenigen Umläufen oder gar nach einmaliger Verwendung vermieden werden.⁹

Es sei angemerkt, dass dies nur ein konkretes Beispiel für das allgemeine Problem bei der Arbeit mit Ionischen Flüssigkeiten darstellt. Wenn ein Prozess nicht genügend maßgeschneidert werden konnte, kann die Abtrennung von Produkten, Nebenprodukten oder Verunreinigungen aus Ionischen Flüssigkeiten oder die Isolierung von Ionischen Flüssigkeiten aus Prozesslösungen Probleme bereiten.

Die Zielstellung für diese Arbeit ist somit die Entwicklung einer alternativen Methode, Ionische Flüssigkeiten aus Prozesslösungen abzutrennen, aufzuarbeiten und somit ihrer Wiederverwendung zugänglich zu machen. Die Methode soll sich am erläuterten

Trennproblem der wässrigen Spinnbäder der Cellulosefaserproduktion orientieren. Trotzdem soll das Verfahren so allgemein wie möglich anwendbar sein, um auch bei anderen Ionischen Flüssigkeiten und Verfahren Anwendung zu finden.

Eine Möglichkeit stellt die reversible Änderung der Eigenschaften der Ionischen Flüssigkeiten während der Aufarbeitung dar. Die Ionische Flüssigkeit wird dabei so verändert, dass eine einfache Stofftrennung und Aufarbeitung möglich wird. Anschließend wird die ursprüngliche Ionische Flüssigkeit wiederhergestellt. Die Ionenstruktur dieser Substanzklasse macht es möglich, substanzielle Veränderungen der Eigenschaften nicht durch den Bruch und die Neubildung von chemischen Bindungen,¹⁰ sondern durch Ionenaustausch zu gewährleisten.

In dieser Arbeit wird untersucht, inwieweit so ein Wechsel der Eigenschaft zwischen hydrophil und hydrophob erreicht werden kann. So könnte man aus einer hydrophilen Ionischen Flüssigkeit eine hydrophobe Ionische Flüssigkeit generieren, die zur Ausbildung von Mischungslücken mit Wasser neigt. Zweiphasensysteme zwischen Ionischen Flüssigkeiten und Wasser, u. a. zur Extraktion, sind seit längerer Zeit Gegenstand der Forschung.¹¹⁻¹³ Der anschließende Ionenaustausch zur ursprünglichen hydrophilen Ionischen Flüssigkeit schließt den Kreis. Zu bedenken ist dabei, dass so formal nicht die ganze Ionische Flüssigkeit der Aufreinigung unterzogen wird, sondern entweder das Kation oder das Anion.

Vorüberlegungen haben ergeben, dass für diese Aufgabe der Austausch der Anionen besser geeignet ist und dass für den Anionenaustausch zur Erzeugung der ursprünglichen hydrophilen Ionischen Flüssigkeit Anionenaustauscherharze verwendet werden können.

Die Hauptaufgabe der vorliegenden Arbeit ist demnach die Eignung von klassischen Anionenaustauscherharzen für den Anionenaustausch an Ionischen Flüssigkeiten zu untersuchen. Des Weiteren werden Untersuchungen vorgestellt, mit denen das hydrophile bzw. hydrophobe Verhalten Ionischer Flüssigkeiten besser verstanden werden kann. Dieses Verständnis ist wichtig für die Auswahl geeigneter Anionen und Kationen.

2 Grundlagen

2.1 Abtrennung von Ionischen Flüssigkeiten aus Gemischen

Dieser Abschnitt erläutert einige bisher beschriebene Verfahren, die in einem Recyclingprozess oder Aufreinigungsprozess für Ionische Flüssigkeiten verwendet werden können. Es wird deutlich, dass es bisher kein allgemeingültiges Verfahren gibt und dass das Recycling auf eine bestimmte Ionische Flüssigkeit und einen bestimmten Prozess zugeschnitten werden muss. In Abbildung 1 ist dieser Sachverhalt in Anlehnung an Wasserscheid graphisch dargestellt.¹⁴ Veranschaulicht sind die Möglichkeiten, eine bestimmte Substanz aus einer Ionischen Flüssigkeit durch Extraktion, Kristallisation, Destillation oder weitere Verfahren abzutrennen. Der dafür nötige Aufwand steigt von unten nach oben an.

Um dies zu verdeutlichen, wird hier das Beispiel von Spinnbädern aus der Cellulosefaserproduktion mit Ionischen Flüssigkeiten erläutert.⁸ Diese fallen an, da Cellulose in Ionischer Flüssigkeit gelöst wird und anschließend zur Formgebung in einem Wasserbad wieder ausgefällt wird. Es sind demnach wässrige Lösungen, in denen Salze (z. B. NaCl), Monosaccharide, Oligosaccharide und gegebenenfalls Ligninbausteine als Verunreinigungen sowie eine Ionische Flüssigkeit, wie z. B. $[\text{C}_2\text{mim}][\text{CH}_3\text{COO}]$, enthalten sind. Möglicherweise sind auch Reaktionsprodukte aus Ionischer Flüssigkeit und Cellulose vorhanden.¹⁵ Der Gehalt der Bestandteile hängt stark von der Qualität der verwendeten Cellulose (Regeneratcellulose oder Direktaufschluss einer Cellulosequelle) und von der Verwendung weiterer Zusatzstoffe wie z. B. Stabilisatoren, ab.

In diesem Prozess ist eine Abtrennung und Aufarbeitung der Ionischen Flüssigkeit erforderlich, da diese in getrockneter und gereinigter Form erneut zum Lösen von Cellulose eingesetzt werden soll. Die möglichen Optionen zur Lösung dieser Aufgabe lassen sich aus Abbildung 1 entnehmen. Keine der Substanzen, außer dem Lösungsmittel Wasser, lässt sich herausdestillieren. Für eine Extraktion mit unpolaren Lösungsmitteln (z. B. Alkane) ist die Löslichkeit der Verunreinigungen (Salze, Saccharide,...) in derartigen Lösungsmitteln zu gering und eine Extraktion mit Wasser entfällt, da sowohl die genannten Substanzen als auch die Ionische Flüssigkeit gut wasserlöslich sind (vollständige Mischbarkeit von $[\text{C}_2\text{mim}][\text{CH}_3\text{COO}]$ mit Wasser). Nach Abtrennung von Wasser durch Destillation ergibt sich die Möglichkeit, Salze auf Grund ihrer geringen Löslichkeit in Ionischen Flüssigkeiten auszukristallisieren. Dies gilt nicht für die anderen Komponenten. Mono- und Oligosaccharide zeigen eine sehr gute Löslichkeit in reinen Ionischen Flüssigkeiten wie $[\text{C}_2\text{mim}][\text{CH}_3\text{COO}]$.¹⁶ Eine Extraktion mit überkritischem CO_2 ist ebenfalls keine Lösung für

das Trennproblem, da durch CO₂ nur Wasser aus dem Gemisch ausgetragen wird. Versuche, Membrantechnik für vergleichbare Trennprobleme anzuwenden, sind bisher mit geringer Selektivität der Trennung der verschiedenen Komponenten verbunden (Abschnitt 2.1.6).

Das Beispiel der wässrigen Spinnbäder zeigt, dass die Abtrennung von Verunreinigungen aus Ionischen Flüssigkeiten nicht immer durch klassische Methoden erreicht werden kann.

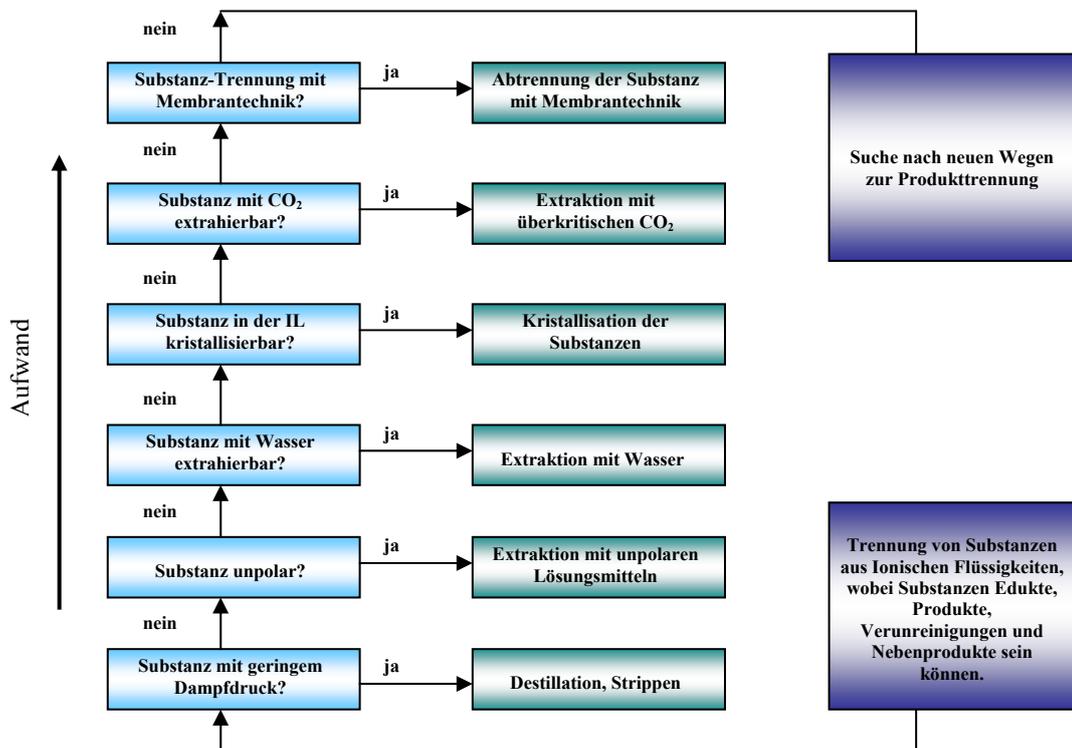


Abbildung 1: Möglichkeiten für die Abtrennung von Edukten, Produkten, Nebenprodukten und Verunreinigungen aus Reaktionsphasen, die Ionische Flüssigkeiten enthalten.¹⁴

Diese Betrachtungsweise ist allerdings einseitig, da auch die Ionische Flüssigkeit selektiv aus einer Mischung abgetrennt werden könnte. In Abbildung 2 ist diese Betrachtungsweise für die Abtrennung der Ionischen Flüssigkeit aus einer Mischung dargestellt. Auch hier soll das Beispiel der Isolierung von [C₂mim][CH₃COO] aus Wasser mit den verschiedenen Verunreinigungen der Cellulosefaserproduktion angeführt werden. Das Herausextrahieren der Ionischen Flüssigkeit aus einer solchen Mischung kann nur mit einem wasserunlöslichen, unpolaren Lösungsmittel erfolgen. Der Verteilungskoeffizient der hydrophilen Ionischen Flüssigkeit [C₂mim][CH₃COO] zwischen Wasser und organischen Lösungsmitteln ist allerdings sehr klein. Weiterhin ist ein Membrantrennprozess, in dem nur die Ionische Flüssigkeit und Wasser die Membran passiert, denkbar, allerdings mit geringer Selektivität verbunden. Trennprozesse, in denen die Ionische Flüssigkeit wie [C₂mim][CH₃COO] mit überkritischem CO₂ oder durch Kristallisation entfernt werden, entfallen. Grund ist hier die

Unlöslichkeit der Ionischen Flüssigkeit in CO_2 und der niedrige Schmelzpunkt. Die thermische Abtrennung der Ionischen Flüssigkeiten als weitere Möglichkeit wurde für wenige Beispiele realisiert (Abschnitt 2.1.3 und 2.1.8).

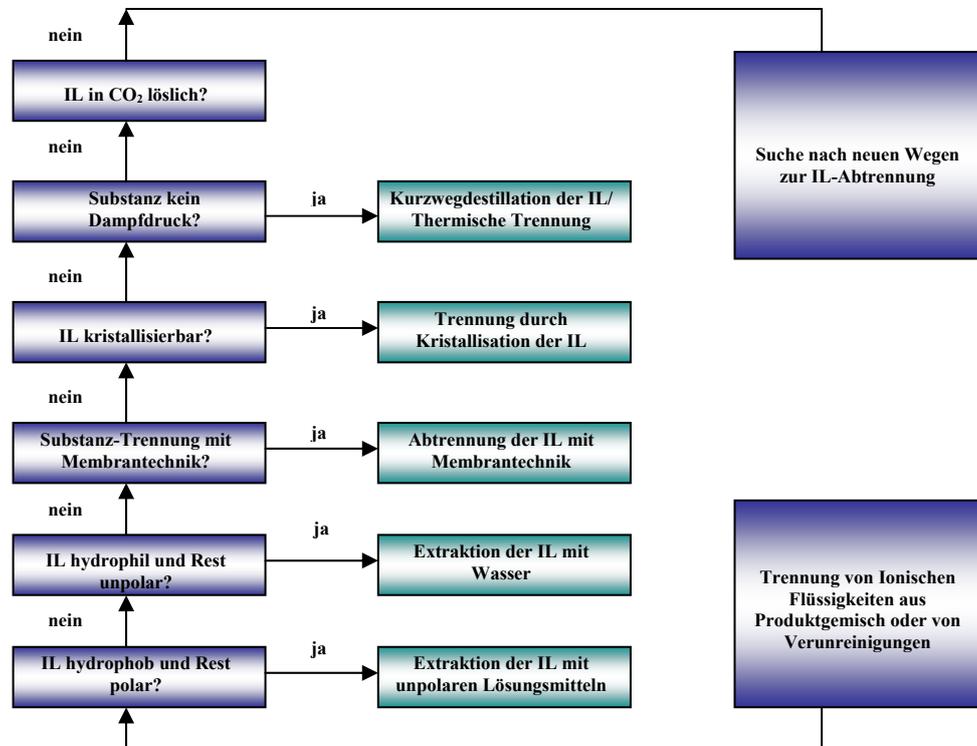


Abbildung 2: Möglichkeiten für die Abtrennung von Ionischen Flüssigkeiten (IL) aus Reaktionsphasen mit Reaktionskomponenten, Lösungsmitteln und Verunreinigungen, vgl.¹⁴

Im Folgenden werden einige aus der Literatur bereits bekannte Trennungsmethoden genauer betrachtet. Im Vordergrund stehen dabei Methoden, wie sie für ein Recycling der Ionischen Flüssigkeit verwendet werden können. Dabei spielt keine Rolle, ob die Verfahren im Zusammenhang mit der Reinigung von Ionischen Flüssigkeiten, deren Herstellung oder zur Produkttrennung untersucht wurden. Neben den bereits genannten Verfahren (Abbildung 1 und Abbildung 2) werden auch weitere Verfahren wie die Thermolyse oder das Aussalzen vorgestellt.

2.1.1 Flüssig-Flüssig-Extraktion

Die Reinigung von Ionischen Flüssigkeiten durch das Extrahieren von Verunreinigungen ist nur in wenigen speziellen Fällen möglich. So bilden fast alle Ionischen Flüssigkeiten mit sehr unpolaren Lösungsmitteln wie Heptan Flüssig-Flüssig-Zweiphasensysteme aus. Sehr hydrophobe Ionische Flüssigkeiten mit Anionen wie $[\text{NTf}_2]^-$ oder $[\text{PF}_6]^-$ (siehe Abschnitt 2.4) bilden auch mit Wasser ein flüssiges Zweiphasensystem. Wenn polare Substrate aus gut

wasserlöslichen Ionischen Flüssigkeiten entfernt werden sollen, stößt die Flüssig-Flüssig-Extraktion an ihre Grenzen. Bekannt sind allerdings auch Mischungslücken zwischen aprotischen polaren Lösungsmitteln, wie Aceton, THF und Essigester und hydrophilen Ionischen Flüssigkeiten mit Acetat oder Chloridanion.¹⁷

In einem Patent von 2004 wird ein Reinigungsverfahren mit Hilfe von kontinuierlicher Flüssig-Flüssig-Extraktion beschrieben.¹⁸ Dabei wird eine hydrophile Ionische Flüssigkeit in Wasser gelöst und kontinuierlich mit einem nichtwasserlöslichen Lösungsmittel extrahiert, wodurch die Ionische Flüssigkeit langsam in die organische Phase übergeht und Salze und andere polare Verunreinigungen in der wässrigen Phase verbleiben. Als Beispiel wird die Reinigung von $[C_4mim][CH_3SO_3]$ mit Methylenchlorid als organisches Lösungsmittel angegeben. Dabei wird die Konzentration von Verunreinigungen deutlich reduziert (von 8000 ppm Chlorid und 300 ppm Natrium auf 2-50 ppm Chlorid und 1-5 ppm Natrium). Dies ist eines der wenigen Beispiele zur Extraktion von hydrophilen Ionischen Flüssigkeiten aus wässrigen Lösungen.

2.1.2 Aussalzeffekte

Durch Zugabe von Salzen (z. B. K_3PO_4 oder Na_2SO_4) zu wässrigen Lösungen von Ionischen Flüssigkeiten kann erreicht werden, dass dieses System sich in zwei flüssige Phasen auf trennt. Eine Phase ist reich an Ionischer Flüssigkeit und die zweite ist die wässrige Salzlösung. In der Ionischen Flüssigkeit gelöste Stoffe lassen sich so abtrennen. Der Aussalzeffekt von K_3PO_4 bei wässrigen Lösungen von $[C_4mim]Cl$ wurde als erstes beschrieben.¹⁹ Auch bei $[C_2mim][EtSO_4]$ und $[C_4mim][CH_3SO_4]$ ist dieser Effekt zu beobachten.²⁰ In den letzten drei Jahren hat die Zahl der Veröffentlichungen auf diesem Gebiet stark zugenommen. Eine Vielzahl von Ionischen Flüssigkeiten lässt sich in Abhängigkeit ihrer Anionen und Kationen unterschiedlich gut aus Wasser abscheiden.^{19,21-27} Dabei ist zu beobachten, dass sich die Abtrennung der Ionischen Flüssigkeit verbessert, wenn Ionische Flüssigkeiten mit geringer Ladungsdichte wie $[OTf]$ verwendet werden, wohingegen Ionische Flüssigkeiten mit hydrophilen Anionen (Acetat, Chlorid,...) höhere Konzentrationen anorganischer Salze zur Bildung des Zweiphasensystems benötigen.²³

Die unterschiedliche aussalzende Wirkung der Salze wird durch ihre Chaotropie oder Kosmotropie gut beschrieben. Dieser Name ist eng mit der von Hofmeister gefundenen Reihe der Anionen verbunden, die die ein- und aussalzende Wirkung von Salzen auf Peptide in wässrigen Lösungen bewertet.²⁸ Eine typische Reihe der Anionen, die je nach Randbedingung leicht abweicht, ist $[PO_4]^{3-} > [CO_3]^{2-} > [SO_4]^{2-} > [H_2PO_4]^- > F^- > Cl^- > Br^- > [NO_3]^- > I^- >$

$[\text{ClO}_4]^- > [\text{SCN}]^-$ mit von links nach rechts fallender Kosmotropie bzw. fallendem Aussalzpotalential.²⁹ Diese Reihe wird oft mit der Eigenschaft der Anionen, die Wasserstoffbrückenbindungsstruktur in Wasser zu modifizieren, erklärt. Dieses Modell ist allerdings sehr abstrakt und möglicherweise nur als anschauliches Bild zu verstehen. Eine alternative Erklärung ist, dass die Anionen mit hoher Ladungsdichte (in der Reihe links) eine starke Hydratation in Wasser erfahren und dadurch die Oberflächenspannung des Wassers zunimmt. Das Aussalzen der Ionischen Flüssigkeit durch die Zunahme von hydrophoben Wechselwirkungen zwischen den Molekülen der Ionischen Flüssigkeit ist in diesem Fall mit der Zunahme der Entropie der Mischung verbunden. Im Gegensatz dazu neigen Anionen mit geringer Ladungsdichte (in der Reihe rechts) zur Wechselwirkung mit hydrophoben Bereichen der gelösten Ionischen Flüssigkeit. Auf diese Weise wirken diese Anionen als Lösungsvermittler und stabilisieren die wässrige Lösung.³⁰ Die Anionen, die in der Reihe rechts stehen, bewirken daher einen sehr geringen Aussalzeffekt oder gar einen Einsalzeffekt bei Ionischen Flüssigkeiten.²⁵

Neben der Zugabe von Salzen gibt es noch weitere Möglichkeiten, Ionische Flüssigkeiten durch die Bildung von zweiphasigen Systemen aus wässrigen Lösungen abzutrennen. Sowohl die Zugabe von PEG (Polyethylenglycol)^{31,32} als auch die Verwendung verschiedener Monosaccharide hat zum Erfolg geführt.^{33,34}

2.1.3 Thermolyse

Sobald Ionische Flüssigkeiten über eine für jede Ionische Flüssigkeit charakteristische Grenze erhitzt werden, neigen sie zur Zersetzung (siehe Abschnitt 2.3). Die Zersetzungsprodukte sind nicht von ionischer Struktur und können abdestilliert werden. In einem Patent wird daher beschrieben, wie z. B. $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}$ partiell bei 200-300 °C im Vakuum in 1-Methylimidazol, 1-Ethylimidazol, Chlormethan und Chlorethan abgebaut werden kann.³⁵ Diese Komponenten können nach Kondensation wieder zur Reaktion gebracht werden, unter der Bildung einer Mischung aus $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}$, $[\text{C}_1\text{mim}]\text{Cl}$ und $[\text{C}_2\text{C}_2\text{im}]\text{Cl}$. Dieses Verfahren ist energetisch sehr aufwendig und es können Probleme wie die Zersetzung von Chlorethan in HCl und Ethen auftreten.

2.1.4 Carbendestillation

Unter dem Einfluss von starken Basen wie KO^tBu können 1,3-Dialkylimidazoliumsalze in der C2-Position (zwischen den beiden Stickstoffen) deprotoniert werden, wodurch je nach Alkylrest unterschiedlich stark stabilisierte Carbene gebildet werden. Diese Carbene lassen sich destillieren. So besitzt z. B. das 1-Ethyl-3-methylimidazoliden einen Siedepunkt von 52 bis 57 °C bei 40 Pa. Nach Einkondensieren des Carbens kann es durch Umsetzung mit beliebigen Säuren in Ionische Flüssigkeiten umgewandelt werden.³⁶ In einem Patent ist dieser Prozess für die Aufreinigung von $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}$ (auch $[\text{CH}_3\text{COO}]^-$ und $[\text{CH}_3\text{SO}_3]^-$) beschrieben, kann aber analog dazu dem Recycling dienen.³⁷

2.1.5 Kristallisation

Die Kristallisation von Ionischen Flüssigkeiten zur Aufreinigung erscheint auf Grund ihrer Struktur und Schmelzpunkte als wenig praktikabel. So neigen viele Ionische Flüssigkeiten zur Bildung von unterkühlten Schmelzen und erstarren als amorphes Glas.³⁸ Nur bei einer sauberen Kristallisation (Idealfall als Einkristalle) lässt sich ein Reinigungseffekt erzielen. So ist vor allem die Reinigung von sogenannten Vorstufen (engl. precursors), also Strukturen mit Halogenid als Anion, durch Kristallisation und Zonenschmelzen beschrieben.^{39,40} Grund ist der recht hohe Schmelzpunkt dieser Halogenide bzw. die geringe Delokalisierung der negativen Ladung, die zu starker Ionenpaarbindung führt. Unter speziellen Bedingungen lassen sich aber auch Ionische Flüssigkeiten mit Schmelzpunkten bis -25 °C kristallisieren.^{41,42}

2.1.6 Membranfiltration

Mit Hilfe der Membranfiltration können wasserlösliche, schwerflüchtige Verunreinigungen auf Grund von Größen-, Ladungs- und/oder Löslichkeitsunterschieden aus wasserlöslichen Ionischen Flüssigkeiten abgetrennt werden. So wurde die Abtrennung von Lactose aus einer wässrigen Lösung von $[\text{C}_1\text{mim}][\text{CH}_3\text{SO}_4]^{43,44}$ und die Entfernung von CYPHOS 101 und ECOENG 500⁴⁵ aus Suzuki-Kupplungsreaktionen durch Membranfiltration beschrieben.^{46,47} Außerdem lässt sich durch Membrantrennverfahren eine Anreicherung von Ionischen Flüssigkeiten in Wasser erreichen.^{48,49} Die niedrigen Flussraten bei der Mikrofiltration von viskosen Ionischen Flüssigkeiten wie $[\text{C}_{10}\text{mim}][\text{NTf}_2]$ oder $[\text{C}_{1,8,8,8}\text{N}][\text{NTf}_2]$ konnte durch die Zugabe von Alkoholen entscheidend verbessert werden.⁵⁰ Die Abtrennung wässriger Salzlösungen aus Ionischen Flüssigkeiten hingegen bereitet Probleme. So hat $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$

trotz deutlich größerer Radien der Ionen eine höhere Wahrscheinlichkeit zum Membrandurchtritt als NaCl.⁴⁹ Als Begründung werden größere Radien der Hydratationshülle im Fall von NaCl angegeben.

2.1.7 Elektrodialyse

Die prinzipielle Aufarbeitung von wässrigen Salzlösungen durch Elektrodialyse ist in einem Patent beschrieben. Anion und Kation des gewünschten Salzes werden durch elektrischen Strom in einen Anoden- und einen Kathodenraum abgetrennt.⁵¹ Im Bezug auf Ionische Flüssigkeiten wurde dieses Verfahren an der Universität Erlangen für die Ionische Flüssigkeit [C₂mim][C₂H₅OSO₃] untersucht, wobei wässrige Lösungen von [C₂mim][OH] und Ethylschwefelsäure erhalten wurden.⁵² Das Anion und das Kation der Ionischen Flüssigkeit wandern dabei durch bipolare Membranen und werden damit von der ursprünglichen wässrigen Lösung und den darin enthaltenen nichtionischen Verunreinigungen abgetrennt. Die beiden Komponenten können anschließend unter Rückbildung der Ionischen Flüssigkeit zusammengegeben werden.

2.1.8 Destillation, Kurzwegdestillation

Unter bestimmten Bedingungen ist es möglich, Ionische Flüssigkeiten zu destillieren.^{53,54} Für das 1,3-Dialkylimidazoliumkation mit [NTf₂]⁻ als Anion sind dabei Temperaturen von 300 °C bei etwa 1 mbar erforderlich. Es lassen sich allerdings nur Ionische Flüssigkeiten mit sehr hydrophoben und stark delokalisierten Anionen in kleinen Mengen destillieren. Die gefundenen Destillationsraten liegen in der verwendeten Kugelrohrapparatur unterhalb von 100 mg/h und nehmen mit Zunahme der Kationenmolmasse weiter ab.

In einem Patent der BASF AG wird die Kurzwegdestillation als Möglichkeit beschrieben, die Destillation in größeren Maßstäben durchzuführen.⁵⁵ Als Beispiel wird die Destillation von [C₂mim][CH₃COO] und [C₄mim]Cl bei 0,01 mbar und 100 °C angegeben. Als Kondensat werden farblose Ionische Flüssigkeiten mit einem Durchsatz von 100 g/h beschrieben, wobei nicht verdampfbare Reste als schwarzer Teer zurückbleiben. Grundvoraussetzung sind allerdings Gemische, die absolut frei von Lösungsmitteln und Wasser sind.

Die beiden beschriebenen Arbeiten zur Destillation wurden hier getrennt angegeben, da nicht klar ist, ob in beiden Fälle der gleiche Mechanismus zu Grunde liegt. Im ersten Fall werden Ionische Flüssigkeiten mit schwach koordinierenden Anionen destilliert und im zweiten Fall sind stark koordinierende bzw. sogar basische Anionen beteiligt. Möglicherweise wird im

ersten Fall ein Ionenpaar und im zweiten Fall ein Carben und eine Säure (vgl. Abschnitt 2.1.4) durch die Gasphase transportiert.

2.1.9 Alkalische Spaltung von protischen Ionischen Flüssigkeiten

Im Fall von Ionischen Flüssigkeiten, die durch die Neutralisation einer Aminbase mit einer Säure gebildet werden, ist das Recycling durch alkalische Spaltung möglich. In der Literatur ist die Spaltung von $[C_{4,4,4}NH][Al_2Cl_7]$ angegeben.⁵⁶ Die Ionische Flüssigkeit wird mit einer äquimolaren Menge an NaOH in Kontakt gebracht und das gebildete Tributylamin abdestilliert, welches mit HCl und $AlCl_3$ die ursprüngliche Ionische Flüssigkeit bildet. Dieses Verfahren lässt sich allgemein anwenden, wobei hier nur das Kation zurückgewonnen wird. Auch ein patentierter Prozess der BASF AG mit $[Hmim]Cl$ nutzt diese Methode.⁵⁷

2.1.10 Extraktion mit überkritischem CO_2

Die Extraktion mit überkritischem CO_2 könnte eine sehr elegante Möglichkeit darstellen, Substanzen aus Ionischen Flüssigkeiten auszutragen und somit zu reinigen. Dabei wird ausgenutzt, dass sich CO_2 zwar in Ionischen Flüssigkeiten löst, Ionische Flüssigkeiten aber nicht in CO_2 .⁴⁹ CO_2 -lösliche und flüchtige Substanzen können damit aus Ionischen Flüssigkeiten ausgetragen werden. Eine weitere interessante Entdeckung sind Dreiphasensysteme in einer Mischung aus CO_2 , Wasser (auch MeOH) und Ionischer Flüssigkeit (z. B. $[C_4mim][BF_4]$).⁵⁸⁻⁶¹ Wu *et al.*⁴⁹ vermuten, dass dies ebenfalls auf einen Aussalzeffekt (Abschnitt 2.1.2) zurückgeht, da in Wasser gebildetes Hydrogencarbonat kosmotrop wirkt.

Ein Zweiphasensystem und hohe CO_2 -Löslichkeit wurde in der Ionischen Flüssigkeit $[C_4mim][CH_3COO]$ beobachtet und mit einer reversiblen Komplexbildung zwischen Kation und CO_2 begründet.⁶²

2.1.11 Entfärbung

Eine der bekanntesten Qualitätsmängel von Ionischen Flüssigkeiten sind, neben dem Wassergehalt und Verunreinigungen mit Salzen, Säuren und Aminen aus der Synthese, Verfärbungen. Diese resultieren aus der Synthese oder entstehen während der Anwendung. Grund oder molekulare Struktur dieser Verunreinigungen, die die Verfärbungen hervorrufen, sind bisher wenig bekannt, wobei einige Zersetzungsreaktionen in Betracht kommen. Die

Verfärbungen werden durch Substanzen im Spurenbereich hervorgerufen und nur in einigen Fällen ist eine Entfärbung überhaupt nötig bzw. sinnvoll.⁶³

Für die Entfärbung wurden verschiedene Sorbentien wie Aktivkohle, SiO₂, Al₂O₃ und Ionenaustauscherharze untersucht.^{64,65} So lassen sich mit Aktivkohle je nach Struktur der Ionischen Flüssigkeit unterschiedliche Erfolge bei der Entfärbung erreichen. Bessere Ergebnisse sind mit adsorbierenden Austauscherharzen zu erreichen. Die geringste Wirkung wird bei der Verwendung von Al₂O₃ und SiO₂ gefunden. Clare *et al.*⁶⁶ warnen allerdings vor der Anreicherung kleinster Partikel derartiger Adsorbentmaterialien in der Ionischen Flüssigkeit und deren möglichen Einfluss auf Eigenschaften und Reaktivität. Nach Nockemann *et al.*⁶⁷ lassen sich die Verfärbungen besser dadurch vermindern, dass bei der Synthese sehr reine oder frisch destillierte Ausgangsstoffe verwendet werden. Dies ist allerdings nur teilweise hilfreich, da viele Verfärbungen erst bei der Anwendung in einem Prozess auftreten. Eine weitere Möglichkeit der Aufhellung ist die Behandlung mit Wasserstoffperoxid, wie es in einem Patent der BASF AG beschrieben wird.⁶⁸

2.2 Überblick über Ionenaustauscherharze

Zielstellung dieser Arbeit ist die Verwendung von Ionenaustauscherharzen zur Umwandlung von Ionischen Flüssigkeiten. Dabei geht es vor allem um die Bildung von wasserlöslichen Ionischen Flüssigkeiten mit hydrophilem Anion aus wasserunlöslichen Ionischen Flüssigkeiten durch Anionenaustausch. Ein Überblick über die Art und Struktur von Austauscherharzen sowie ihre Funktionsweise ist daher in den folgenden Abschnitten zusammengestellt (2.2.1 bis 2.2.3). Abschließend wird in Abschnitt 2.2.4 auf die bisher gezeigten Anwendungen von Ionenaustauscherharzen bei der Synthese von Ionischen Flüssigkeiten eingegangen.

2.2.1 Einordnung und Strukturen

Ionenaustauscherharze sind in den meisten Lösungsmitteln unlösliche und ungeschmelzbare Kunstharze mit einer großen äußeren und inneren Oberfläche. Damit diese Kunstharze als Ionenaustauscher wirken können, tragen sie an ihrem Polymerrückgrat funktionelle Gruppen ionischer Struktur. An diesen ionischen Gruppen sind Gegenionen gebunden, so dass sich innerhalb der Polymermatrix Salze befinden, von denen nur die Gegenionen mobil sind. Ionen mit gleicher Ladung wie die Gegenionen, die sich in einer umgebenden Lösung befinden, können sich mit mobilen Gegenionen des Harzes austauschen.⁶⁹

Die Ionenaustauscher bilden nur eine kleine Gruppe innerhalb der reaktiven Kunstharze und die Anwendungsgebiete dieser Ionenaustauscherharze ziehen sich inzwischen durch alle Wissenschaftszweige.⁶⁹ Abbildung 3 spiegelt die verschiedenen Anwendungsgebiete der Ionenaustauscherharze wider und gibt jeweils ein anschauliches Beispiel.



Abbildung 3: Anwendungsgebiete von klassischen Ionenaustauscherharzen mit je einem Beispiel.

Die Polymerharze auf Basis von Polyacrylaten oder Polystyren, vernetzt mit Divinylbenzen (DVB), haben sich schon seit geraumer Zeit gegenüber anderen Polymeren wie Polyphenolen durchgesetzt.⁷⁰ Trotz dieser geringen Variabilität der Polymergrundgerüste existiert eine sehr große Bandbreite von Austauscherharzen auf Grund unterschiedlicher Vernetzung, Porengröße und Struktur der ionischen funktionellen Gruppen. Anhand dieser funktionellen Gruppen werden die Ionenaustauscherharze in verschiedene Untergruppen eingeteilt (Abbildung 4).⁷¹

Bei der Herstellung der Harze wird zunächst in einer Suspensionspolymerisation Styren mit definierten Mengen Divinylbenzen als Vernetzer copolymerisiert (Polystyren-DVB-Harz) und anschließend mit funktionellen Gruppen versehen. Die Sulfonsäuregruppen der stark sauren Austauscher werden durch Reaktion mit SO_3 eingebracht. Die quaternären Amine der stark basischen Austauscherharze werden durch Substitution von Chlorid gegen Trialkylamin in chlormethylierten Polymeren erhalten. Funktionelle Gruppen mit primären Aminen werden hingegen durch elektrophile Substitution mit N-Chlormethylphthalimid und anschließender Verseifung gebildet. Die Gruppe der schwach sauren Harze wird z. B. durch direkte

Copolymerisation von Acrylsäure mit bestimmten Anteilen Divinylbenzen als Vernetzer dargestellt (Polyacryl-DVB-Harz).⁷²

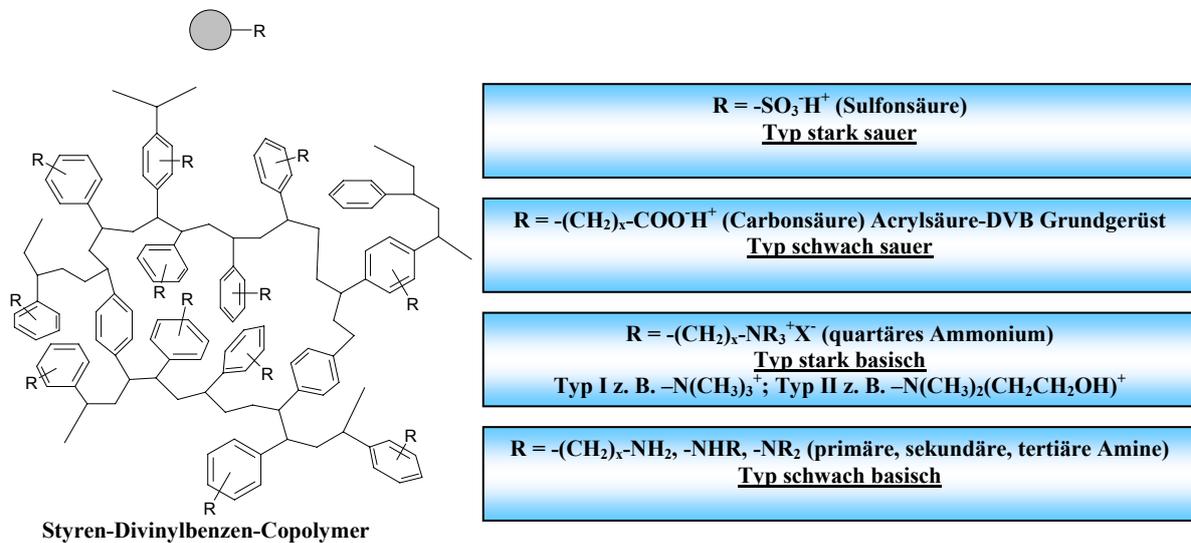


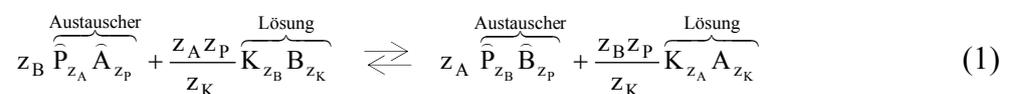
Abbildung 4: Grundstruktur der polystyrenbasierten Austauscherharze und ihre Unterteilung in verschiedene Typen in Abhängigkeit von der funktionellen Gruppe.

Grundlegend sind weiterhin die besonderen Eigenschaften der Poren. Makroporöse Harze besitzen eine vom Feuchtigkeitsgehalt unabhängige Porenstruktur, Ionenaustauscherharze vom Gelytyp dagegen besitzen nur im feuchten Zustand zugängliche Poren. Erst durch die Aufnahme eines Lösungsmittels (Quellen) wird die große innere Oberfläche zugänglich. Man spricht in diesem Zusammenhang von versteckter Porosität. Unterschiede im Grad der Quellung werden durch die Art der funktionellen Gruppe, der Struktur des Polymerrückgrates, der Art und Ladung der Gegenionen, dem Grad der Vernetzung, der Kapazität des Harzes und der Konzentration der äußeren Lösung bestimmt.^{73,74} Die Geschwindigkeit des Ionenaustausches nimmt mit dem Grad der Quellung zu.⁷⁵ Ein anschauliches Modell für die Einflussfaktoren auf die Quellung ist durch das Gregor-Modell gegeben.⁷⁶ Danach stellt die hohe Zahl an Ladungsträgern im Austauscherharz nach ihrer Hydratisierung formal einen hochkonzentrierten Elektrolyten dar. Im Kontakt mit einer wässrigen Lösung geringerer Konzentration bildet sich eine osmotische Druckdifferenz aus, welche nur durch Aufnahme von Wasser seitens des Harzes ausgeglichen werden kann. Dieser Ausgleich ist nicht vollständig, sondern geht soweit, bis ein Gleichgewicht zwischen osmotischer Druckdifferenz und Quelldruck erreicht ist. Der Quelldruck entspricht dabei dem Druck, den das Harz der Wasseraufnahme durch seine eingeschränkte „Dehnbarkeit“ entgegensetzt.

2.2.2 Funktion von Ionenaustauscherharzen

Aus thermodynamischer Sicht ist eine Ionenaustauscherharzphase ein teilweise abgeschlossenes System, welches nur einige Bestandteile mit der Umgebung austauschen kann. Die Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichtes mit einem umgebenden Medium ist unvollständig, da das Gleichgewicht nur für die Komponenten erreicht wird, die die Phasengrenze überschreiten können.⁷⁵ Neben dem Austausch von Ionen an den funktionellen Gruppen, also der Adsorption im Inneren, existiert weiterhin die Adsorption, also die Anlagerung an die äußere Phasengrenzfläche, welche meist nicht durch elektrostatische Wechselwirkungen hervorgerufen wird. Diese Unterscheidung ist nur für einige Betrachtungen wichtig, so dass der Vorgang als Sorption verallgemeinert werden kann. Weiterhin sei hier auf die Fähigkeit von Ionenaustauschern zur Ausbildung einer Donnan-Potential-Doppelschicht hingewiesen.^{77,78} Im Fall von Anionenaustauscherharzen liegt diese an der Phasengrenzfläche zwischen Elektrolytlösung und Harz. Auf der Seite der Lösung ist diese Barriere positiv geladen, was Kationen aus der Lösung abstößt und am Eintritt in das Harz hindert (Donnan-Ausschluss). Die Anionen der Lösung hingegen werden angezogen und werden teilweise bereits hier durch die Anionen aus dem Harz ausgetauscht.⁷¹ Die Ausbildung derartiger Doppelschichten ist allerdings auf niedrige Konzentrationen beschränkt. Wie an späterer Stelle noch diskutiert wird, geht bei höheren Konzentrationen der Donnan-Ausschluss verloren und es werden auch Kationen aus der Lösung in das Harz aufgenommen.

Das Gleichgewicht zwischen den stationären und mobilen Komponenten im Harz sowie der mobilen Komponenten in Lösung lässt sich im Fall eines Austausches von Ion B in Lösung gegen ein Ion A am Austauscherharz folgendermaßen darstellen (Gleichung 1):



A, B, K = mobile Ionen in Lösung

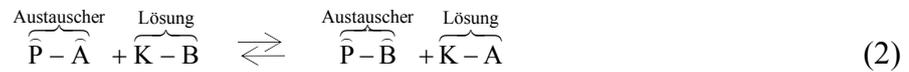
\widehat{A} , \widehat{B} = mobile Ionen gebunden im Austauscherharz

\widehat{P} = stationäres Ion im Austauscherharzpolymer

z_A, z_B, z_K, z_P = Ladung der Ionen

Das Gegenion zu B in Lösung ist das Co-Ion K mit gleichem Ladungssinn wie das stationäre Ion P der funktionellen Gruppe im Austauscherpolymer. In vielen Fällen sind die Ladungen der Ionen $z = 1$, wodurch sich das Schema stark vereinfacht (Gleichung 2). Dies ist der Fall,

der ausnahmslos in dieser Arbeit betrachtet wird. Bisher wurde auch keine Vereinbarung getroffen, ob es sich um einen Anionen- oder einen Kationenaustauscher handelt. Der Ionenaustausch zwischen A und B kann somit sowohl einen Anionenaustausch als auch einen Kationenaustausch beschreiben.



Als beschreibende Größen können der Verteilungskoeffizient K_A und der Gleichgewichtskoeffizient K_A^B (auch $k_{A/B}$) angegeben werden (Gleichung 3).⁷¹ Die beschriebenen Größen sind in Gleichung 3 für den speziellen Fall mit ausschließlich einwertigen Ionen definiert, lassen sich aber auch für das allgemeine Gleichgewicht (Gleichung 1) angeben. Der Verteilungskoeffizient K_A beschreibt das Konzentrationsverhältnis des entsprechenden Ions A zwischen dem Austauscher und der Lösung. Der Gleichgewichtskoeffizient K_A^B entspricht der Gleichgewichtskonstante bei der formalen Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die Gleichgewichtsreaktion in Gleichung 2. Der Gleichgewichtskoeffizient ist also ein Maß für die Lage des Ionenaustauschgleichgewichtes und damit ein Maß für die Anwendbarkeit des Prozesses.⁷⁵ Da in der Herleitung für die Konstante keine Aktivitäten, sondern Konzentrationen verwendet werden, stellt K_A^B keine wahre thermodynamische Gleichgewichtskonstante dar, wodurch sich die Bezeichnung als Koeffizient durchgesetzt hat.⁷¹

$$K_A = \frac{\widehat{c}_A}{c_A} \quad K_A^B = \frac{\widehat{c}_B c_A}{\widehat{c}_A c_B} = \frac{K_B}{K_A} \quad (3)$$

\widehat{c} = Konzentration des Ions im Ionenaustauscherharz

c = Konzentration des Ions in Lösung

Derartige Gleichgewichtskoeffizienten sind für viele verschiedene Austauschertypen und Ionen tabelliert. In Tabelle 1 sind einige dieser Koeffizienten für verschiedene Ionen und Austauscherharze angegeben. Wie bereits angedeutet, unterscheiden sich die Werte für ein gegebenes Ionenpaar je nach Austauscherharz.⁷⁹

Tabelle 1: Gleichgewichtskoeffizienten für den Ionenaustausch laut Gleichung 2 für ausgewählte einwertige Ionen an ausgewählten Ionenaustauscherharzen. Tabelle reproduziert nach ⁷⁹.

Kationenaustauscher stark sauer			Anionenaustauscher stark basisch		
Ion B	K_A^B [#]	K_A^B [*]	Ion B	K_A^B [†]	K_A^B [‡]
Li ⁺	0,79	0,85	[OH] ⁻	1,0	1,0
H ⁺	1,00	1,00	F ⁻	1,6	0,3
Na ⁺	1,49	1,50	[CH ₃ COO] ⁻	3,2	0,5
[NH ₄] ⁺	1,76	1,95	[HCOO] ⁻	4,6	0,5
K ⁺	2,09	2,50	[HCO ₃] ⁻	6	1,2
Rb ⁺	2,29	2,60	Cl ⁻	22	2,3
Cs ⁺	2,31	2,70	[CN] ⁻	28	3
Cu ⁺		5,3	Br ⁻	50	6
Ag ⁺	5,84	7,6	[NO ₃] ⁻	65	8
			[ClO ₄] ⁻	74	12
			[HSO ₄] ⁻	85	15
			I ⁻	175	17

[#] DOWEX 50 stark sauer, 8 % Vernetzung; ^{*} AG 50 W X8 stark sauer, 8 % Vernetzung, [†] stark basisch, Typ 1, [‡] stark basisch, Typ 2

Anhand dieser Tabelle kann man für ein bestimmtes Austauscherharz den zu erwartenden Austausch voraussagen. Für stark saure Kationenaustauscherharze bezieht sich der Wert K_A^B in der Regel auf den Austausch von Ions B in Lösung gegen das Ion A = H⁺ (daher der Wert 1 für H⁺ in Tabelle 1). Ein K_A^B -Koeffizient größer als 1 bedeutet damit, dass das entsprechende Ion stärker an das Austauscherharz gebunden wird als H⁺, wohingegen Werte kleiner als 1 einen unvorteilhaften Austausch beschreiben. Daher ist ein Wert kleiner 1 nützlich, wenn H⁺-Ionen aus einer Lösung abgetrennt und im Harz gebunden werden sollen. Die gleichen Argumentationen gelten für die tabellierten Werte der Anionen. Hier wird oft das [OH]-Ion als Referenz verwendet. Für einige Anionen werden K_A^B -Koeffizienten von über 50 gefunden, was nach dem Massenwirkungsgesetz einem sehr bevorzugtem Austausch dieses Ions entspricht. Das Anionenaustauscherharz hat somit eine deutlich höhere Affinität zu diesem Ion als zu [OH]⁻. Die Kopplung zweier Gleichgewichtsreaktionen unter Eliminierung des Referenz-Ions liefert den Koeffizienten K_A^B für ein beliebiges Ionenpaar nach $K_A^B = K_{\text{Referenz}}^B / K_{\text{Referenz}}^A$. Ein in der Tabelle 1 weiter oben stehendes Ion wird also gegen ein weiter

unten stehendes Ion am Harz ausgetauscht. Wenn die Ionen möglichst unterschiedliche Koeffizienten aufweisen, wird das Gleichgewicht positiv beeinflusst.

Für die beiden aufgeführten Kationenaustauschertypen werden nur kleine Unterschiede der K_A^B -Koeffizienten gefunden, da es sich um das gleiche stark saure Austauscherharz mit gleicher Vernetzung von unterschiedlichen Herstellern handelt. Größere Unterschiede sind aber zwischen den beiden angegebenen Anionenaustauschern zu beobachten. Es handelt sich um stark basische Harze mit unterschiedlichen quartären Ammoniumgruppen. Hier werden bereits große Unterschiede und teilweise eine Selektivitätsumkehr beobachtet (z.B. $K_{[\text{OH}]}^F = 1,6$ bzw. $0,3$). Beim Übergang zu schwach basischen oder schwach sauren Harzen kann eine vollständige Selektivitätsumkehr auftreten.

Gleichgewichtskoeffizienten sind nur im Fall hoher Verdünnung, homogener Austauscherharze und idealen Verhaltens für einen größeren Bereich der Ionenzusammensetzung gültig. Besser werden die Verhältnisse durch die Darstellung von Austauscherisothermen wiedergegeben. Dies ist die Darstellung des Ionenverhältnisses im Austauscherharz und in der umgebenden Lösung nach der Einstellung des Gleichgewichtes bei einer konstanten Temperatur. Für die graphische Darstellung werden der Beladungsgrad y im Harz und das Ionenverhältnis x in Lösung definiert (Gleichung 4 und 5). Beide eingeführten Variablen sind per Definition Wertveränderliche zwischen 0 und 1 und die Summe der beiden ergibt 1. Damit sind diese Variablen sehr anschaulich in einem quadratischen Diagramm als Austauscherisotherme $y = f(x)$ darstellbar (Abbildung 5).

$$y_A = \frac{z_A \hat{c}_A}{z_P \hat{c}_P} \quad y_B = \frac{z_B \hat{c}_B}{z_P \hat{c}_P} \quad y_A + y_B = 1 \quad (4)$$

$$x_A = \frac{z_A c_A}{z_A c_A + z_B c_B} \quad x_B = \frac{z_B c_B}{z_A c_A + z_B c_B} \quad x_A + x_B = 1 \quad (5)$$

- y Beladungsgrad des Austauscherharzes mit den Ionen
- x Ionenanteil in Lösung
- \hat{c}_P Konzentration der stationären Ionen im Austauscherharz
(Kapazität des Austauscherharzes)

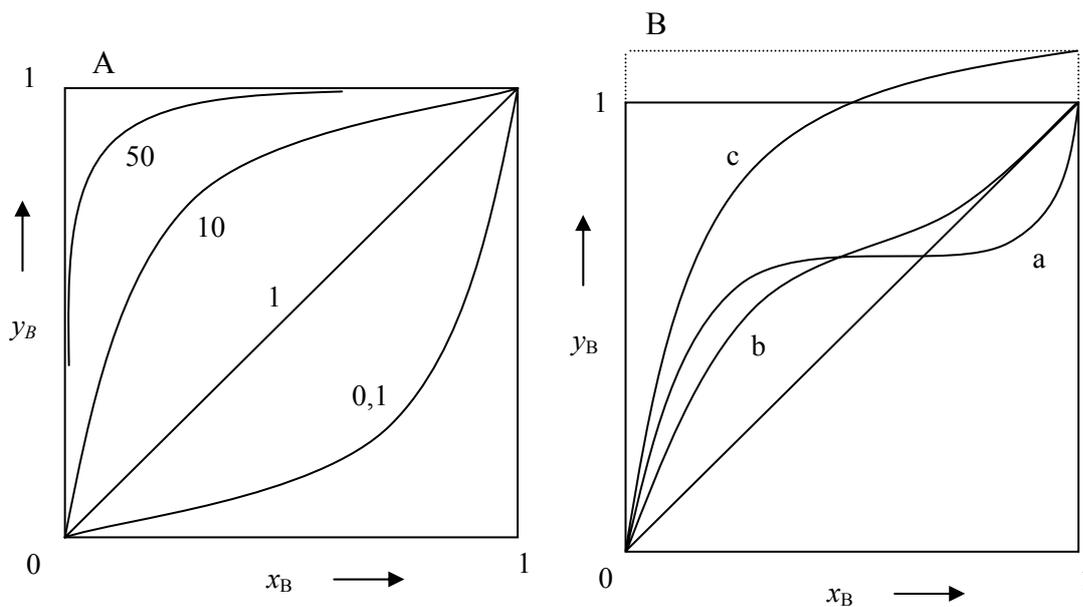


Abbildung 5: **A:** Ideale Austauscherisothermen mit Gleichgewichtskoeffizienten K_A^B von 0,1 bis 50.
B: Nichtideale (K_A^B nicht konstant) Austauscherisothermen mit S-förmigem Verlauf und Selektivitätsumkehr (a), mit S-förmigem Verlauf ohne Selektivitätsumkehr (b) und mit überkapazitivem Austausch (c).

Unter der Bedingung von konstanten Gleichgewichtskoeffizienten K_A^B ergeben sich Hyperbeln mit Spiegelsymmetrie zur Diagonalen im Diagramm. Im Sonderfall $K_A^B = 1$ entsteht eine Diagonale, die den Ionenaustausch ohne Selektivität für ein bestimmtes Ion unter allen Bedingungen wiedergibt. Hyperbeln mit fallendem Anstieg (oberhalb der Diagonalen) mit $K_A^B > 1$ zeigen größere Selektivität für das auszutauschende Ion B an. Diese Hyperbeln haben eine allgemeine Form (Gleichung 6) und lassen sich auch aus der Langmuir-Adsorptionsisothermen herleiten, da die Ionen wie im Langmuir-Modell eine Monolage einnehmen und die Sorption mit zunehmender Beladung abnimmt.⁷⁹

$$y_B = \frac{K_A^B x_B}{1 + (K_A^B - 1)x_B} \quad (6)$$

In der Realität werden häufig nichtideale Austauscherisothermen (K_A^B nicht konstant) beobachtet. Ein häufiger Fall ist dabei, dass die Selektivität für das aus der Lösung zu entfernende Ion mit steigender Beladung des Austauschers abnimmt (Abbildung 5 B, b). Dies liegt in der Inhomogenität des Harzes begründet. Zu Beginn des Austausches werden die selektiveren Plätze besetzt und die Selektivität nimmt dadurch mit zunehmender Beladung ab. Weiterhin können auch Abstoßungskräfte zwischen den Ionen im Harz zu sinkender

Selektivität führen.⁷⁵ Bei hohen Molverhältnissen des auszutauschenden Ions B in Lösung kann es auch zur Umkehr der Selektivität kommen (Abbildung 5 B, a). Interessant ist der Fall, in dem das auszutauschende Ion auf Grund seiner Größe nicht alle Plätze der funktionellen Gruppen im Harz erreichen kann (Siebefeekt). Für hohe Molverhältnisse ($x_B \rightarrow 1$) wird dann ein Maximum in der Austauscherbeladung erreicht. In Abbildung 5 B ist weiterhin der Verlauf einer Isotherme dargestellt, wie sie bei überkapazitativem Austausch anzutreffen ist. Dieser Effekt tritt vor allem in hochkonzentrierten Lösungen, in denen der Donnan-Ausschluss seine Gültigkeit verliert, auf. In diesem Fall kommt es zur Aufnahme von Elektrolytlösung also auch zur Aufnahme von Co-Ionen in das Harz, wodurch mehr Ionen gebunden werden können als die Kapazität der Fest-Ionen vorgibt.⁷¹ Die in Gleichung 4 und 5 definierte Verlaufszahl für die Austauscherbeladung bekommt eine zusätzliche Variable und kann nun Werte größer als 1 annehmen. Hier kann die Isotherme für das zweite mobile austauschbare Ion nur bei Kenntnis der Isotherme des Co-Ions in der Harzphase errechnet werden.

Als Triebkräfte für den Ionenaustausch an Austauscherharzen gelten zwei unterschiedliche Prozesse. Zunächst verläuft der Prozess unter Abnahme des Gradienten des chemischen Potentials zwischen der Austauscherphase und der umgebenden Lösung und als zweites strebt das System die Erniedrigung des Quellungsdruckes im Austauscherharz an.^{72,75} Zur Erläuterung wird das Beispiel des Kationenaustausches am stark sauren Austauscher betrachtet. Wie Tabelle 1 zu entnehmen ist, steigt die Affinität des Harzes für die Kationen in der Reihe $\text{Li}^+ < \text{H}^+ < \text{Na}^+ < [\text{NH}_4]^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+ < \text{Cu}^+ < \text{Ag}^+ < \text{Tl}^+$ von links nach rechts an. In der gleichen Reihenfolge (von links nach rechts) fällt der Ionenradius, steigt der Radius des hydratisierten Ions, fällt die freie Hydratationsenthalpie der Ionen in wässriger Lösung und steigt die Bindungsenthalpie zwischen den teilweise hydratisierten Kationen und den weichen $[\text{R-SO}_3]^-$ -Gruppen (Fest-Ionen im Harz). Der letzte Punkt lässt sich anschaulich so erklären, dass die weichen polarisierbaren $[\text{R-SO}_3]^-$ -Anionen wenig hydratisiert im Harz vorliegen und somit die größte Anziehung auf Kationen mit ebenfalls geringer Hydratationshülle bzw. großer Polarisierbarkeit ausüben. Der Einfluss der Bindungsenthalpie und die damit verbundene Tendenz zur Bildung von Ionenpaaren auf die Selektivität der Austauscher wird in der Literatur kritisch bewertet und daher hier nur am Rande erwähnt.^{72,80,81}

Die Zunahme der Selektivität für Ionen mit geringer Hydratationsenthalpie wird durch die Bildung kleinerer Hydratationshüllen im Harz gegenüber der äußeren Lösung begründet.^{72,82} Diese kleineren Werte im Harz werden durch den geringeren Platzbedarf im Harz und durch

den Quelldruck, welcher der Aufnahme von Wasser in das Harz entgegenwirkt, hervorgerufen. Mit steigender Vernetzung des Harzes steigt dieser Quelldruck weiter an, wodurch hochvernetztes Austauschharz weniger Wasser aufnimmt und die Hydratisierung der Ionen im Harz gegenüber der wässrigen Lösung weiter abnimmt.⁸³ Diese Anschauung wird häufig als qualitative Beschreibung der Triebkraft für den Austausch verwendet. Ein im Harz gebundenes und teilhydratisiertes Ion A mit hoher Hydratationsenthalpie wird von einem vollhydratisierten Ion B mit geringer Hydratationsenthalpie in Lösung ausgetauscht. Dabei wird für Ion A durch die deutliche Vergrößerung der Lösungsmittelhülle ein großer Energiebetrag frei, wohingegen Ion B durch die Verringerung seiner Lösungsmittelhülle nur einen kleinen Energiebetrag verbraucht. In der Summe wird durch die Aufnahme von B in das Harz Energie frei. Im Fall von gleich geladenen Ionen A und B ist die Entropieänderung gering und der Prozess läuft daher freiwillig ab. Die Hydratationsenthalpie wird häufig zu einer erstaunlich guten Vorhersage und Erklärung von Selektivitäten verwendet.⁷² Dieses Erklärungsmodell liefert auch eine gute Begründung für die Zunahme der Selektivitätskoeffizienten bei Zunahme der Vernetzung (Tabelle 2). Diese Zunahme wurde bis zu einer Vernetzung von 15 % gefunden und beruht auf der Zunahme der Hydratationsunterschiede der Ionen in Lösung und im Polymer.⁸⁴ Wichtig ist an dieser Stelle zu erwähnen, dass sich die Selektivitätsreihenfolge der Ionen durch Änderung der Vernetzung nicht ändert.

Tabelle 2: Selektivitätskoeffizienten für einen stark sauren⁷¹ und einen stark basischen⁷⁹ Ionenaustauscher mit unterschiedlicher Vernetzung (% DVB).

Ion B	K_A^B (2)	K_A^B (4)	K_A^B (8)	K_A^B (10)	K_A^B (16)
Na ⁺ *		1,2	1,5		1,6
Ag ⁺ *		3,6	6,7		15,5
Br [#]	2,45	2,8	3,28	4,1	
I [#]	3,38	4,42	9,94	19,03	

* A = H⁺, durchschnittliche Werte für handelsübliche Harze

A = Cl⁻, theoretische Werte an Dowex 1

Neben dem Effekt der Hydratationsenthalpie wird auch die Größe des Ions als Triebkraft für den Austausch diskutiert. So nimmt die Affinität von Kationenaustauschern für Ammoniumkationen mit der Alkylkettenlänge und von Anionenaustauschern für Carbonsäureanionen mit dem Grad der Chlorierung am aliphatischen Rest zu. Dieses Phänomen lässt sich aber auch mit der Hydratationsenthalpie dieser Ionen begründen, denn

die Hydratation der Ionen nimmt mit der sterischen Abschirmung der Ladung und der Polarisierbarkeit des Ions ab.

Weitere wichtige Parameter, die die Präferenz bestimmter Ionen über andere beeinflussen, sind nicht-elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den Ionen und dem Polymerrückgrat (hydrophobe Wechselwirkungen),^{85,86} weitere Wechselwirkungen zwischen den Ionen und den funktionellen Gruppen (z. B. Wasserstoffbrückenbindungen),^{87,88} die Säurestärke der konjugierten Säure eines Anions beim Austausch an schwach basischen Austauschern und die Ladung der Ionen, wobei hochgeladene Ionen höhere Selektivitäten aufweisen.⁷¹ Der letzte Punkt widerspricht der Vorstellung, dass die Hydratationsenthalpie für den Austausch eine gute Erklärung liefert. Hochgeladene Ionen haben bei gleicher Größe deutlich größere Beträge für die Energiefreisetzung bei der Hydratation und sollten somit geringe Affinitäten zum Austauscherharz aufweisen. Dieser Widerspruch ist nur scheinbar und es lässt sich belegen, dass auch hier die Hydratation die Triebkraft darstellt.⁸⁹

Der Einfluss der elektrostatischen Wechselwirkungen und der Ionenpaarbindung kann allerdings nicht ganz vernachlässigt werden. Beim Übergang von stark sauren Ionenaustauschern zu schwach sauren Ionenaustauschern kann sich die Selektivität umkehren. Im Gegensatz zu der Selektivitätsreihe für stark saure Austauscher in Tabelle 1 wird bei schwach sauren Austauschern mit der funktionellen Gruppe $[\text{R-COO}]^-$ die Reihenfolge $\text{Ag}^+ < \text{K}^+ < \text{Na}^+ < \text{Cs}^+ < \text{Li}^+$ für K_A^B angegeben. Dies widerspricht der Reihenfolge für die Hydratationsenthalpien. Die gängige Erklärung ist die Ausbildung von wenig dissoziierten Ionenpaaren zwischen den härteren Kationen und den relativ harten Carboxylatanionen. Eine geringe Dissoziation ist mit schwacher Hydratation verbunden und damit mit großem Energiegewinn beim Übergang in die Lösung. In der Tat wird für schwach saure Kationenaustauscher die geringste Quellung im Fall von Li^+ beobachtet.⁷⁵

Nicht immer ist jedoch die Triebkraft für den Austausch mit einer günstigen Differenz der freien Hydratationsenthalpien zu begründen. Als Beispiel sei an dieser Stelle der Selektivitätskoeffizient ($K_A^B > 3$) für den Austausch von $[\text{C}_{4,4,4,4}\text{N}]^+$ (B) in Lösung gegen Natrium an einem sehr wenig vernetzten stark sauren Kationenaustauscher vorgestellt (0,5 % DVB).⁹⁰ Durch die geringe Vernetzung ergeben sich fast keine Unterschiede in der Hydratation der Ionen in der Lösung und im Austauscherharz. Tatsächlich ergeben kalorimetrische Messungen, dass dieser Austausch in der Summe endotherm verläuft, da die Ausdehnung des Harzes bei der Aufnahme des Kations mit einem Wärmeverlust verbunden ist. Das der Austausch trotzdem freiwillig abläuft, ($K > 3$, $\Delta G^\circ < 0$) liegt also in einer deutlichen Zunahme der Entropie begründet. Dieser Effekt wurde analog für Anionen mit

hydrophoben Seitenketten bei Anionenaustauschreaktionen beobachtet.⁸⁵ Der hohe Entropiegewinn bei der Abtrennung solcher hydrophober Ionen aus der Lösung wird mit der Zunahme der Unordnung in Lösung begründet. Die Stabilisierung hydrophober Ionen in wässriger Lösung erfordert eine hohe Ordnung der Wassermoleküle. Ein Nebeneffekt dieser endothermen, entropiegetriebenen Austauschreaktionen ist, dass der Gleichgewichtskoeffizient mit der Temperatur weiter ansteigt und sich bei Temperaturniedrigung auch unter 1 absenken kann.

Es liegt nahe, die gleichen Modellvorstellungen für die Abtrennung von hydrophoben Ionen aus wässriger Phase zu verwenden, wie sie schon bei Aussalzeffekten präsentiert wurden (Abschnitt 2.1.2). Die fortschreitende Freisetzung von Ionen mit großer Hydratationsenthalpie aus dem Harz bewirkt die Erhöhung der Oberflächenspannung im Wasser. Hydrophobe Ionen werden dadurch in der wässrigen Phase destabilisiert und durch Zunahme von hydrophoben und elektrostatischen Wechselwirkungen mit dem Harz aus der Lösung „ausgefällt“.

2.2.3 Kinetik an Ionenaustauscherharzen

Die Kinetik des Ionenaustausches spielt für die konzeptionelle Ausführung der Ionenaustauscheranlagen eine entscheidende Rolle. Nur so lässt sich entscheiden, ob ein Austauschprozess schnell genug für die Ausführung im Säulenbetrieb ist und ob Transportlimitationen vorliegen. Da in dieser Arbeit fast alle Untersuchungen im Satzreaktor durchgeführt wurden, und dabei immer auf die vollständige Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichtes geachtet wurde, ist die Kinetik hier nur von untergeordnetem Interesse. Nur in wenigen Beispielen wurde der zeitliche Verlauf des Austausches aufgenommen. Dieser Abschnitt ist daher nur ein kurzer Überblick und es soll auf umfassende Literatur zu diesem Thema verwiesen werden.^{79,91,92}

Als limitierende kinetische Vorgänge werden die Filmdiffusion, die Diffusion der Ionen durch die Phasengrenzschicht zwischen Lösungsphase und Austauscherharz sowie die Gel- bzw. Porendiffusion diskutiert. Eine Limitierung durch Filmdiffusion ist bei sehr niedrigen Konzentrationen zu erwarten, wohingegen bei hohen Konzentrationen der Lösung ($> 0,3$ M) die Porendiffusion geschwindigkeitsbestimmend ist.⁹³ Auf diese beiden Fälle lässt sich mit dem Unterbrechungsexperiment testen.⁹⁴ Für verschiedene Austauscherharze wurden verschiedene Modelle aufgestellt, die den Transport der Ionen in Abhängigkeit von Konzentrationsgradienten, elektrostatischen Gradienten und Aktivitätsgradienten beschreiben und die experimentellen Ergebnisse teilweise sehr gut wiedergeben können. Die Bestimmung der Diffusionskonstanten der Ionen im Harz und in der Lösung ist dabei entscheidend. Die

Kennzahl He nach Helfferich trägt zur Vorhersage der zu erwartenden Kinetik bei (Gleichung 7).⁹² Eine Kontrolle der Kinetik durch Filmdiffusion ist bei $He > 1$ zu erwarten.

$$He \equiv \frac{\hat{c}_p \hat{D} \delta}{c_K D r_p} (5 + 2K_B^A) \quad \delta = \frac{2r_p}{Sh} \quad \frac{\hat{D}}{D} = \frac{(2 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^2} \quad (7)$$

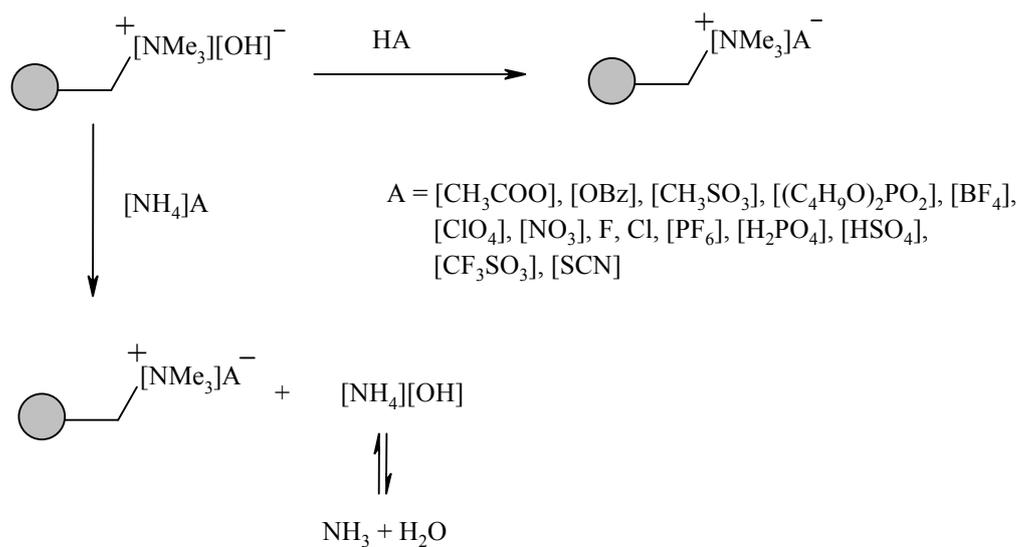
D	mittlere Diffusionskonstante der Ionen
\hat{D}	mittlere Diffusionskonstante der Ionen im Austauschharz
r_p	Partikelradius [cm]
Sh	Sherwoodzahl
ε	Porenvolumen

2.2.4 Austauschharze in der Synthese von Ionischen Flüssigkeiten

Auf die Verwendung von Ionenaustauscherharzen bei der Synthese von Ionischen Flüssigkeiten soll im Folgenden detaillierter eingegangen werden, wobei die analytische Ionenchromatographie, die auf ähnlichen Prinzipien beruht, hier vernachlässigt wird. Die Verwendung von Anionenaustauschern in der Synthese von Ionischen Flüssigkeiten ist naheliegend, da sie eine einfache Variante für den Anionenaustausch darstellt. Das Nebenprodukt des Anionenaustausches wird am Austauscher gebunden. Damit ist eine einfache Aufarbeitung mit hoher Reinheit des Produktes verbunden.⁹⁵ Trotzdem scheint die Nutzung in der Synthese von Ionischen Flüssigkeiten bisher sehr eingeschränkt zu sein. Grund könnte der relativ hohe Preis für derartige Austauscherharze darstellen, der eine Regeneration und Wiederverwendung notwendig macht.

In der Literatur sind einige Arbeiten, insbesondere aus der Gruppe von Ohno *et al.*, mit Anionenaustauschern für die Synthese von Ionischen Flüssigkeiten mit Hydroxidation zu finden. Diese werden direkt verwendet oder als Zwischenstufe vor der Neutralisation mit einer Säure zur Einführung des gewünschten Anions genutzt.⁹⁶⁻¹⁰⁹ Ausgangspunkt ist in den meisten Fällen das entsprechende Halogenid. Die Verwendung von Hydroxiden ist deshalb besonders vorteilhaft, da der Austauscher in OH-Form geliefert wird, fast jedes andere Anion fester am Austauscher bindet (Tabelle 1) und NaOH für die Regeneration relativ preisgünstig ist. Beispielsweise erfolgt die Synthese einer Reihe von Ionischen Flüssigkeiten des Kations Cholinium durch Umwandlung von Choliniumiodid am stark basischen Anionenaustauscherharz Amberlite IRA78 in das entsprechende Hydroxid, gefolgt von der anschließenden Neutralisation mit einer großen Zahl an organischen Säuren. Des Weiteren wird der Austausch mit $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{CH}_3\text{SO}_3]^-$, $[\text{OTs}]^-$, $[\text{SCN}]^-$, $[\text{PO}_3]^{3-}$, $[\text{SO}_4]^{2-}$, Camphorsulfat

oder $[\text{Ph}_4\text{B}]^-$ an stark basischen Anionenaustauscherharzen beschrieben.^{104,110-112} Dinares *et al.* haben weiterhin die breite Verwendbarkeit des stark basischen Anionenaustauschers Amberlyst A26 für den Anionenaustausch an Ionischen Flüssigkeiten vorgestellt.¹¹³ Das in OH-Form gelieferte Austauscherharz wird vollständig mit dem gewünschten Anion beladen. Dabei kommen verschiedene Ammoniumsalze und Säuren in wässrig-methanolischer Lösung zum Einsatz (Schema 1).



Schema 1: Beladung des stark basischen Anionenaustauschers Amberlyst A26 nach Dinares *et al.* unter Verwendung von methanolisch-wässrigen Lösungen von Säuren und Ammoniumsalzen.¹¹³

Durch diese Neutralisationsreaktion wird eine vollständige Beladung der Harze erreicht. Anschließend werden die gewünschten Ionischen Flüssigkeiten durch Elution der entsprechenden Bromide oder Iodide erhalten. Dinares *et al.* ist es allerdings nicht gelungen, den Austauscher mit den Anionen $[\text{NTf}_2]^-$ oder $[\text{CH}_3\text{OSO}_3]^-$ zu beladen.

Nockemann *et al.*¹¹⁴ verwenden zur Aufreinigung eine Kombination von Kationen- und Anionenaustauschersäulen, um hohe Reinheiten von wasserlöslichen Ionischen Flüssigkeiten zu erzielen. Beispielsweise wird das Natrium und Chlorid enthaltene Rohprodukt Cholinaccharinat über einen mit Saccharinat beladenen Anionenaustauscher (Entfernung von Chlorid) und über einen mit Cholinium beladenen Kationenaustauscher (Entfernung von Natrium) geleitet und so gereinigt. Die Einführung eines typischen Kations einer Ionischen Flüssigkeit mittels Kationenaustauscher wurde von Murugesan *et al.*¹¹⁵ beschrieben.

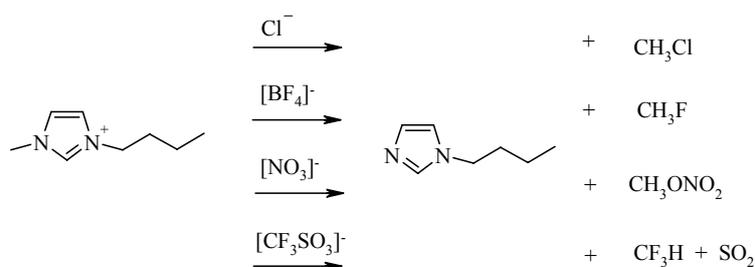
Nicht nur präparative Aspekte sind in der Literatur zu finden. Auch das Sorptionsverhalten von Amberlite IRN150 (Mischbettaustauscher mit der Beladung $\text{H}^+ / [\text{OH}]^-$) für das $[\text{C}_4\text{mim}]$ -Kation ist beschrieben.¹¹⁶

2.3 Thermische Stabilität von Ionischen Flüssigkeiten

Die thermische Stabilität (bzw. besser Instabilität) von Ionischen Flüssigkeiten ist Grundlage der verwendeten Analytik (Abschnitt 3.7). Ionische Flüssigkeiten und wässrige Lösungen Ionischer Flüssigkeiten wurden in dieser Arbeit durch thermogravimetrische Analyse (TGA) vollständig zersetzt und dadurch analysiert. Anhand der thermischen Zersetzung von Ionischen Flüssigkeiten konnte deren Konzentration in wässrigen Proben ermittelt werden. In binären Mischungen von Ionischen Flüssigkeiten mit konstantem Kation konnte weiterhin das Verhältnis der Anionen bestimmt werden. Anhand der charakteristischen Zersetzungstemperaturen war auch eine Identifizierung bestimmter Anionen möglich. Der folgende kurze Abschnitt erläutert das unterschiedliche Verhalten der Ionischen Flüssigkeiten bei der thermischen Zersetzung.

Unter den Tetraalkylammonium- und Tetraalkylphosphoniumkationen gilt, dass die thermische Stabilität mit der Größe der Alkylreste abnimmt und die Phosphoniumverbindungen im Vergleich generell größere Stabilität aufweisen.⁴

Unter den Ionischen Flüssigkeiten mit 1,3-Dialkylimidazoliumkation hat sich als Hauptweg für den thermischen Zerfall der nucleophile Angriff des Anions auf den Kohlenstoff der Alkylseitenkette herausgestellt. Angegriffen wird der dem Stickstoff benachbarte Kohlenstoff. Dies resultiert in einer Retroalkylierung unter Bildung von Alkylderivaten und 1-Alkylimidazolen (Schema 2).^{117,118} Im Fall der Anionen $[\text{BF}_4]^-$ und $[\text{PF}_6]^-$ erfolgt kein nucleopliler Angriff, sondern eine thermische C-N-Bindungsspaltung an der gleichen Position. Resultat ist hier das Alkylfluorid. Aus sterischen Gründen erfolgt der Angriff häufiger an der kürzeren Alkylkette. Anionen mit stabilen C-F-Bindungen zeigen eine alternative Zerfallskinetik. Hier erfolgt die Imidazolbildung formal durch eine Deprotonierung. Nicht zu vernachlässigen ist bei thermisch stabilen Ionischen Flüssigkeiten aber auch der Verlust über die Gasphase durch einfaches Verdampfen (Abschnitt 2.1.8).



Schema 2: Einige mögliche Zerfallsprodukte von Ionischen Flüssigkeiten mit verschiedenen Anionen.

Für den Zerfall ist also vor allem der nucleophile Charakter und nicht der basische Charakter eines Anions verantwortlich, wodurch die Bildung von Carbenen eher selten stattfindet. In einer Veröffentlichung von Dessiaterik *et al.* wird der Zerfall von Ionischen Flüssigkeiten unter Einwirkung eines IR-Lasers beschrieben.¹¹⁹ Unter diesen Bedingungen wurde ebenfalls kein Carben, aber das 1,2-Dialkylimidazol aus 1,3-Dialkylimidazoliumkationen gebildet.

Unabhängig vom Zerfallsweg wurde in allen genannten Fällen die vollständige thermische Zersetzung der Ionischen Flüssigkeit erhalten.

Das thermische Verhalten von binären Mischungen von Ionischen Flüssigkeiten wurde bisher nur für [C₂mim][BF₄] und [C₂mim][NTf₂] sowie für [C₂mim][CF₃SO₃] und [C₂mim][NTf₂] in der Literatur beschrieben.¹²⁰ Die Zersetzungstemperaturen sind für diese Anionenpaarungen sehr ähnlich, so dass nicht klar wird, ob die Ionischen Flüssigkeiten in der Mischung unabhängig voneinander zerfallen. Es ist aber zu erkennen, dass das TGA-Signal eine Mischung aus den beiden individuellen Zerfallskurven darstellt.¹²⁰ Der unabhängige Zerfall der Ionischen Flüssigkeiten ist eine Grundvoraussetzung der hier entwickelten Analytik. Die beschriebenen Zerfallmechanismen zeigen, dass jedes Anion mit einem Kation unter Bildung flüchtiger Produkte reagiert. Bei ausreichend unterschiedlichen Zersetzungstemperaturen der beiden Ionischen Flüssigkeiten in binären Mischungen sollte so eine Trennung der TGA-Signale möglich sein. In Abschnitt 3.7 wird dies für die Analyse binärer Mischungen verwendet.

Die thermische Stabilität wird hauptsächlich durch thermogravimetrische Analyse (TGA) ermittelt. Prinzipiell werden zwei verschiedene Experimente verwendet. Die isotherme TGA liefert Informationen über die Langzeitstabilität bei konstanter Temperatur und die TGA mit konstantem Temperaturanstieg zeigt den Zersetzungspunkt und den Zersetzungsverlauf. Durch die Wahl der Heizrate, des Tiegelmaterials und der Atmosphäre entstehen unterschiedliche Ergebnisse.¹²¹

2.4 Hydrophobe Eigenschaften der Ionischen Flüssigkeiten

2.4.1 Wasserlöslichkeit Ionischer Flüssigkeiten

Zielstellung dieser Arbeit ist eine Umwandlung hydrophober in hydrophile Ionische Flüssigkeiten durch Anionenaustausch. Diese Begriffe beziehen sich auf die Löslichkeit der Ionischen Flüssigkeiten in Wasser, werden aber sehr unterschiedlich verwendet. Ionische Flüssigkeiten mit geringer Polarität, welche bei Raumtemperatur eine Mischungslücke mit Wasser aufweisen, werden oft als hydrophob betrachtet, polare Ionische Flüssigkeiten mit voller Mischbarkeit als hydrophil. Diese Grenze ist allerdings fließend, da die Bildung einer Mischungslücke und eine gute Wasserlöslichkeit sich nicht immer widersprechen. Außerdem ist die Wasserlöslichkeit temperaturabhängig. So wird z.B. die Ionische Flüssigkeit $[C_4mim][PF_6]$ je nach Sichtweise als hydrophil, wenig hydrophil oder hydrophob bezeichnet, da sie bei Raumtemperatur zwar eine Mischungslücke mit Wasser besitzt, aber auch eine merkliche Löslichkeit der einen in der jeweils anderen Phase besitzt (2,3 Gew.-% bzw. 30 Mol-% H_2O in der Ionischen Flüssigkeit und 2 Gew.-% Ionische Flüssigkeit in H_2O).¹²² Für weitere Beispiele für Ionische Flüssigkeiten, die Mischungslücken mit Wasser aufweisen, siehe Tabelle A2 im Anhang.

Für diese Arbeit wird die Verwendung der Begriffe hydrophil und hydrophob daher wie folgt definiert: Eine Ionische Flüssigkeit mit einer Mischungslücke mit Wasser bei Raumtemperatur wird als hydrophob bezeichnet und dementsprechend Ionische Flüssigkeiten voller Mischbarkeit als hydrophil. Anionen, die die Löslichkeit der ionischen Flüssigkeit in Wasser bei konstantem Kation gegenüber einem anderen Anion erhöhen, werden hier als weniger hydrophobe Anionen bzw. hydrophilere Anionen bezeichnet.

Eine gängige Praxis, die Hydrophobie zu beschreiben, stellt der Verteilungskoeffizient K_{OW} zwischen Octanol und Wasser dar.¹²³ Danach sind allerdings fast alle Ionischen Flüssigkeiten als hydrophil einzustufen. Das Beispiel $[C_4mim][PF_6]$ besitzt einen $K_{OW} = 0,02$ und ist damit deutlich hydrophiler als Methanol ($K_{OW} = 0,17$). Selbst $[C_6mim][NTf_2]$ mit sehr geringer Wasserlöslichkeit (0,23 Gew.-% in Wasser) und $K_{OW} \sim 1,5$ ist nur wenig hydrophober als Aceton ($K_{OW} = 0,575$) und deutlich hydrophiler als Benzen ($K_{OW} = 135$) oder Hexan ($K_{OW} = 10000$). Die Bezeichnung hydrophob für eine Ionische Flüssigkeit ist also im Vergleich mit klassischen hydrophoben organischen Lösungsmitteln irreführend.

Ob eine Ionische Flüssigkeit als Summe ihrer Anionen und Kationen hydrophobe oder hydrophile Eigenschaften aufweist bzw. als unpolar oder polar zu betrachten ist, hängt mit den Eigenschaften der einzelnen Ionen zusammen. Daher ist es vorteilhaft, die Hydrophobie

auf die Parameter der separaten Ionen zu beziehen. Die Wechselwirkungen, die die Wasserlöslichkeit bestimmen, sind spezifische und nichtspezifische Wechselwirkungen zwischen Anion und Wasser, Kation und Wasser und zwischen den Ionen.¹²⁴

Einige thermodynamische Größen für die Löslichkeit wie Lösungsenthalpien, freie Lösungsenthalpien und Lösungsentropien von schlecht wasserlöslichen Ionischen Flüssigkeiten in Wasser wurden ermittelt.^{125,126} Dabei wurde ausgenutzt, dass bei sehr schlecht löslichen Ionischen Flüssigkeiten eine unendliche Verdünnung in Wasser angenommen werden kann, und somit die Lösungsenthalpien aus der Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit gewonnen werden können. Die Einzelbeiträge zu diesen gemessenen Größen entsprechen denen für das Lösen von Salzen (allerdings ohne das Schmelzen) oder denen für das Lösen von Molekülen (allerdings mit zusätzlicher Energie für die Dissoziation in Einzelionen). Diese Einzelbeiträge für den Prozess des Lösens von Ionischen Flüssigkeiten in Wasser gliedern sich formal somit in 1) Verdampfen von Ionenpaaren in die Gasphase, 2) Dissoziation der Ionenpaare, 3) Bildung eines Hohlrums für die Ionen in Wasser und 4) Hydratation der Ionen in Wasser.¹²⁶ Die ersten beiden Beiträge entsprechen den thermodynamischen Größen für das Verdampfen und repräsentieren die Wechselwirkung zwischen den formalen Ionenpaaren im Bulk der Ionischen Flüssigkeit sowie der Wechselwirkung des Anions mit dem Kation. Die beiden letzten Beiträge entsprechen den thermodynamischen Größen für die Hydratation und sind somit abhängig von der Ionengröße (Hohlraum in Wasser) und der Wechselwirkung zwischen Wasser und den Ionen. Somit ist die Löslichkeit der Ionischen Flüssigkeiten von einer großen Zahl von Einflussfaktoren abhängig und damit nur schwer vorauszusagen. Selbst diese Darstellung stellt eine Vereinfachung dar, da nicht immer die Näherung der unendlichen Verdünnung gilt und der Ausgangspunkt für den Stofftransfer in die wässrige Phase nicht die pure Ionische Flüssigkeit sondern die mit Wasser gesättigte Ionische Flüssigkeit ist. Diese Wasserlöslichkeit in Ionischen Flüssigkeiten ist deutlich größer als die Löslichkeit von Ionischen Flüssigkeiten in Wasser (mehrere Größenordnungen).¹² Zusätzliche Beiträge durch die Wechselwirkung von Wasser und den Ionen in der Bulkphase der Ionischen Flüssigkeit müssten also berücksichtigt werden.

In der Literatur wird beschrieben, dass die Abnahme der Löslichkeit von Ionischen Flüssigkeiten mit [NTf₂]-Anion und 1-Alkyl-3-methylimidazoliumkation bei Verlängerung der Kettenlänge auf die fallende molare Lösungsentropie zurückgeht (ca. $-5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ pro zusätzlicher CH₂-Gruppe).¹²⁶ Weiterhin ist der Lösevorgang hier endotherm und die molare Lösungsenthalpie konstant für unterschiedliche Kettenlängen, obwohl sich die Einzelbeiträge

für die Enthalpie, die aus den Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Komponenten der Mischung hervorgehen, stark ändern. Dies ähnelt der Wasserlöslichkeit von Alkanen unterschiedlicher Kettenlänge.¹²⁷

Weiterhin werden die Änderungen der Enthalpien und Entropien beim Lösen von Ionischen Flüssigkeiten am stärksten durch die Wahl des Anions beeinflusst. Dies entspricht der Erfahrung, dass die Wasserlöslichkeit hauptsächlich durch die Wahl der mehr oder weniger hydrophoben Anionen gesteuert wird. Vor allem die Lösungsentropie nimmt stark ab, wenn hydrophobere Anionen verwendet werden.¹²⁵ Ein schwach hydrophobes Anion ist bereits in der Phase der Ionischen Flüssigkeit stark solvatisiert, so dass sich hier eine geringere Entropieänderung beim Transfer in die wässrige Phase ergibt.

Die bekannten Beispiele für Ionische Flüssigkeiten, die mit Wasser Zweiphasensysteme ausbilden (Tabelle A2 im Anhang), können herangezogen werden, eine qualitative Beschreibung der Einflussfaktoren auf die Wasserlöslichkeit anzugeben.

Hydrophobe Molekülteile

Die Verlängerung der Seitenkette in 1-Alkyl-3-methylimidazoliumkationen oder N-Alkylpyridiniumkationen führt immer zu einer Verringerung der Wasserlöslichkeit. Die Änderungen der Wechselwirkungen zwischen den Komponenten kompensieren sich zu einer konstanten Lösungsenthalpie und die Abnahme der Lösungsentropie bei Kettenverlängerung ist bestimmend.¹²⁶ Dieser Zusammenhang kann mit Sicherheit für das Verhalten anderer Kationentypen verallgemeinert werden.

Der gleiche Effekt tritt wahrscheinlich auf, wenn Anionen zunehmend hydrophobere Funktionalitäten aufweisen. Die Wasserlöslichkeit verringert sich mit der Größe dieser hydrophoben Funktionalitäten. Dies gilt z. B. für Octylsulfonat gegenüber Methanosulfonat als Anion, für das Anion $[\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]^-$ gegenüber $[\text{OTf}]^-$ oder für $[(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ gegenüber $[\text{NTf}_2]^-$.

Kationenstruktur

Der Einfluss der Struktur des Kations ist weniger deutlich. In der Tabelle A2 im Anhang sind fast ausschließlich Kationen mit Pyridinium- oder Imidazoliumkern angegeben. Dies liegt daran, dass im Zusammenhang mit Ionischen Flüssigkeiten hauptsächlich diese Kationen untersucht und verwendet werden. Der Hauptgrund für die Verwendung dieser Kationen ist die starke Delokalisierung der Ladung und der damit verbundene positive Einfluss auf makroskopische Eigenschaften wie Viskosität und Schmelzpunkt. Analog dazu kann die positive Ladung auch abgeschirmt werden, so wie dies bei Kationen quartärer

Ammoniumstruktur (Ammonium, Piperidinium, Pyrrolidinium) mit längeren Alkylresten der Fall ist. Gerade diese Delokalisierung oder Abschirmung der Ladung bewirkt aber auch geringe Wechselwirkungen mit Wasser durch Ion-Dipolkräfte und somit vergleichsweise geringe Hydratationswärmen für das Kation. Dies ist nur ein Teilschritt des kompletten Lösungsvorgangs, veranschaulicht aber die geringe Löslichkeit von z.B. $[\text{C}_6\text{mim}][\text{NTf}_2]$ gegenüber gut wasserlöslichem $\text{Li}[\text{NTf}_2]$ in Wasser.

Etwas größere Löslichkeiten von Wasser in Ionischen Flüssigkeiten mit Imidazolium- oder Pyridiniumstruktur gegenüber quartären Ammoniumkation werden mit Wechselwirkungen zwischen dem aromatischen π -System und Wasser in Verbindung gebracht.¹²⁵

Ein weiterer wichtiger Beitrag ist die Fähigkeit einiger Kationen, als Donor für Wasserstoffbrückenbindungen zu wirken. Diese Eigenschaft wird bei Lösungsmitteln oft mit dem α -Wert quantifiziert. Ein typisches Beispiel ist das saure Proton in C2-Position der 1,3-Dialkylimidazoliumsalze.¹²⁸ Die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen ermöglicht sowohl die Aufnahme von Wasser in die Ionische Flüssigkeit als auch die Aufnahme Ionischer Flüssigkeit in Wasser. Eine Alkylierung in dieser Position verringert die mögliche Wechselwirkung über derartige Donor-Akzeptorwechselwirkungen und verringert die Löslichkeit der Ionischen Flüssigkeit in Wasser. Freire *et al.* finden für den Löseprozess der Ionischen Flüssigkeit mit in C2-Position alkyliertem und nicht-alkyliertem 1,3-Dialkylimidazoliumkern keine deutliche Veränderung der Lösungsenthalpie, aber eine Verringerung der molaren Lösungsentropie für das alkylierte Derivat.¹²⁵

Anionenstruktur

Wie bereits angedeutet, tragen die Anionen den größten Beitrag zur Wasserlöslichkeit bei. Mischungslücken mit Wasser werden nur mit Anionen beobachtet, die sich durch möglichst gute Abschirmung oder Delokalisierung der negativen Ladung auszeichnen. Gute Beispiele für solche Anionen sind $[\text{NTf}_2]^-$ oder $[\text{CTf}_3]^-$ mit Delokalisierung der Ladung zwischen Stickstoff/Kohlenstoff und den Sauerstoffatomen und Abschirmung durch die CF_3 -Gruppen.

Weitere gute Beispiele für hydrophobe Anionen sind: $[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]^-$, $[(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ oder $[\text{PF}_6]^-$, aber auch Anionen wie $[\text{BPh}_4]^-$ oder Anionen der Struktur $[(\text{RO})_2\text{PO}_2]^-$ mit $\text{R} > \text{Butyl}$.¹²⁹

Der gleiche Trend, wie der der Wasserlöslichkeit Ionischer Flüssigkeiten mit konstantem Kation, wird für Eigenschaften der Anionen beobachtet, die ebenfalls durch die Delokalisierung und Abschirmung der negativen Ladung bestimmt werden. Dies sind z. B. die Hydratationsenthalpien $\Delta_{\text{hydr}}\text{H}^\circ$ der Anionen und die Gasphasenaciditäten $\Delta_{\text{HA}}\text{G}^\circ$ der

konjugierten Säuren (Tabelle 3). Beide Größen verändern sich mit der Delokalisierung der Ladung und sind somit eine Entscheidungshilfe im Hinblick auf die Löslichkeit Ionischer Flüssigkeiten in Wasser.

Ob nun z. B. die stark negative Hydratationsenthalpie für das Chloridanion die Triebkraft für die gute Wasserlöslichkeit Ionischer Flüssigkeiten mit diesem Anion darstellt, steht nicht fest. Eine starke Interaktion der Anionen mit Wasser (stark negative Hydratationsenthalpie) bedeutet auch eine starke Wechselwirkung zwischen Anion und Kation in der Ionischen Flüssigkeit (stark positiver Energiebeitrag für die Bildung der freien Ionen). Nur wenn der Beitrag der Hydratationsenergie überwiegt, wird ein exothermer Löseprozess wie bei $[\text{C}_2\text{mim}][\text{CH}_3\text{COO}]$ beobachtet.¹³⁰

Ein weiteres Maß der Wechselwirkung der Anionen mit Wasser ist ihre Akzeptorfähigkeit für H-Donoren. Diese Wasserstoffbrückenakzeptorfähigkeit von Lösungsmitteln wird als β -Wert angegeben und kann ebenfalls zur Interpretation von unterschiedlichen Wasserlöslichkeiten verwendet werden.

Für die Wasserstoffbrückenakzeptorfähigkeit der Anionen sind eine Reihe von Werten bekannt. Dabei handelt es sich entweder um β -Werte, gemessen in den reinen Ionischen Flüssigkeiten¹³¹ oder um β -Werte der Ionen, gemessen in verdünnten wässrigen Lösungen.¹²³ Diese Werte sind sogenannte Kamlet-Taft-Parameter und beziehen sich auf eine empirische Skala der Lösungsmittelpolarität. Sie werden mit Farbstoffen gemessen, deren Absorptionsbande vor allem auf Unterschiede der Wasserstoffbrückenakzeptorfähigkeit des Lösungsmittels und der gelösten Soluten anspricht.¹³¹ Gemessen wird ein definierter Anteil der Polarität der Ionischen Flüssigkeit aus der Summe der möglichen Wechselwirkungen, die die Gesamtpolarität ausmachen.

In einer Reihe Ionischer Flüssigkeiten mit konstantem Kation können die Veränderungen in den β -Werten den unterschiedlichen Anionen zugeschrieben werden. Die β -Werte einiger Ionischer Flüssigkeiten der $[\text{C}_4\text{mim}]$ -Reihe wurden aus den Untersuchungen von Lungwitz *et al.*¹³² entnommen und in Tabelle 3 aufgelistet.

Es wurden gerade diese Parameter ausgewählt und hier angegeben, da sie nicht nur die Wechselwirkung der Anionen mit Wasser (Hydratationsenthalpie) widerspiegeln, sondern die Wechselwirkung der Anionen in der solvatisierenden Umgebung der Ionischen Flüssigkeit.

Dass die β -Werte der Ionischen Flüssigkeiten bei konstantem Kation tatsächlich eine gute Entscheidungshilfe bei der Frage nach der Hydrophilie darstellen, sei hier an einigen Beispielen veranschaulicht. Zweiphasensysteme mit Wasser sind für Ionische Flüssigkeiten mit $[\text{NTf}_2]^-$ und $[\text{PF}_6]^-$ bekannt, wobei diese sehr kleine β -Werte (0,42 und 0,44 für das

[C₄mim]-Kation) aufweisen. [C₄mim]⁺ in Kombination mit hydrophilen Anionen wie Chlorid oder [CH₃COO]⁻ mit großen β-Werten (0,95 bzw. 0,85) weist immer eine vollständige Mischbarkeit mit Wasser auf. Ionische Flüssigkeiten mit β-Werten zwischen 0,5 und 0,8 wie [C₄mim][OTf] oder -[BF₄] (β-Wert 0,57 bzw. 0,55) nehmen eine Mittelstellung ein. Sie sind zwar mit Wasser bei Raumtemperatur voll mischbar, aber eine geringe Veränderung des Kations führt zu Mischungslücken mit Wasser (z. B. [C₅mim][BF₄]).¹³³

Die Abstufung [NTf₂]⁻ < [PF₆]⁻ (β [C₄mim]⁺ = 0,42 bzw. 0,44) für die Löslichkeit Ionischer Flüssigkeiten dieser Anionen in Wasser bei konstantem Kation geht auf die unterschiedlich starke Abschirmung der Ladung sowie Entropieeffekte zurück und zeigt die Grenzen für die Interpretation der Löslichkeit mit derartigen Parametern. Dieser Effekt wird z. B. auch gefunden, wenn die Gasphasenacidität $\Delta_{\text{HA}}G^\circ$ als Orientierungshilfe herangezogen wird.

Neben den genannten Parametern, die gezielt die Eigenschaften der Anionen betrachten, kann auch die Gesamtpolarität der Ionischen Flüssigkeiten hilfreich sein. Bestimmt wurde diese mit Hilfe verschiedener Methoden wie GC, Keto-Enol-Tautomerie von Solutmolekülen, IR-Spektroskopie, Dielektizitätskonstanten und der normalisierten E_T^N-Skala.¹³⁴

Tabelle 3: Parameter für die Anionen der verwendeten Ionischen Flüssigkeiten (IL).¹²³

Anion A	$\Delta_{\text{HA}}G^\circ$	$\Delta_{\text{hydr}}G^\circ$	$\Delta_{\text{hydr}}S^\circ$	$\Delta_{\text{hydr}}H^\circ$	pK_S (HA) (in H ₂ O) ¹³⁵	β der reinen [C ₄ mim]-IL ¹³²
F ⁻	1530	-472	-137	-510	3,45 (3,18 [‡])	
Cl ⁻	1372	-347	-75	-367	-3	0,95
Br ⁻	1326	-321	-59	-336	-6	0,87
I ⁻	1294	-283	-36	-291	-7	0,75
[SCN] ⁻	1343	-287	-66	-311	-1,85 (4 [†])	0,71
[NO ₃] ⁻	1330	-306	-76	-312	-1,5 (-1,3 [†])	
[HCOO] ⁻	1416	-403	-102	-432	3,77 [†]	0,99 [*]
[CH ₃ COO] ⁻	1430	-373	-170	-425	4,76 [†]	0,85
[C ₂ H ₅ COO] ⁻	1424	-376			4,87 ¹³⁶	
[(CH ₃ O) ₂ PO ₂] ⁻	1360 ¹³⁷					1,00 [#]
[CF ₃ COO] ⁻	1323				0	0,74
[CH ₃ SO ₃] ⁻	1318				-2 (-0,6 [†])	0,85
[OH] ⁻	1607	-439	-161	-520	15,74 [†]	
[HCO ₃] ⁻		-368	-137	-384	6,4 [‡]	
[CO ₃] ²⁻		-479	-245	-1397	10,33 [‡]	
[HSO ₄] ⁻	1264 [◊]	-335	-129	-368	-3 [†]	
[SO ₄] ²⁻		-1090	-200	-1035	2	
[H ₂ PO ₄] ⁻	1253	-473	-166	-522	1,97	
[HPO ₄] ²⁻			-272		7,21 [‡]	
[PO ₄] ³⁻		-2773	-421	-2879	12,32 [‡]	
[OTs] ⁻					-2,8 (1,99 [†])	
[N(CN) ₂] ⁻	1310 [~]				5,1	
[CF ₃ SO ₃] ⁻	1253 [◊]				-13 (-14 [‡])	0,57
[C(CN) ₃] ⁻	1226 [◊]					
[ClO ₄] ⁻	1192	-214	-57	-246		
[BF ₄] ⁻	1210 [◊]	-200	-66	-227	-0,44 (0,5 [‡])	0,55
[PF ₆] ⁻	1157 [◊]					0,44
[NTf ₂] ⁻	1217 ¹³⁸				-4 (1,2 ¹³⁸)	0,42
[CTf ₃] ⁻	1209 [◊]					
[(C ₂ F ₅ SO ₂) ₂ N] ⁻	1210 [◊]					
[(C ₄ F ₉ SO ₂) ₂ N] ⁻	1189 [◊]					
[(C ₂ F ₅) ₃ PF ₃] ⁻						

* auf dem [C₂mim]-Kation basierend¹³⁹# auf dem [C₂mim]-Kation basierend¹⁴⁰~ Aus Literaturangaben abgeschätzt (Genauigkeit ± 40 kJ/mol)¹⁴¹† Referenz ¹⁴², ‡ Referenz ¹⁴³, ◊ Referenz ¹⁴⁴, ° Referenz ¹⁴¹

2.4.2 ^1H NMR Verschiebung von Ethanol in Ionischen Flüssigkeiten

In Abschnitt 2.4.1 wurde veranschaulicht, dass die Wasserstoffbrückenakzeptorfähigkeit der Ionischen Flüssigkeiten (β -Skala) als Hilfsmittel für die Abschätzung der Wasserlöslichkeit verwendet werden kann. Die unterschiedliche Akzeptorfähigkeit der Anionen für die Protonen des Wassers ist somit eine entscheidende Größe für die Ausbildung eines Zweiphasensystems mit Wasser bzw. die starke Solvatation der Ionen und damit vollständige Löslichkeit.

Neben den β -Werten gibt es weitere Möglichkeiten, die Akzeptorfähigkeit für die OH-Funktionalität des Lösungsmittels zu untersuchen. Seit langem ist bekannt, dass die chemische Verschiebung des OH-Protons von Alkoholen oder Wasser in ^1H NMR-Spektren sehr empfindlich auf Veränderungen in der Wechselwirkung dieses Donorprotons mit Akzeptoren reagiert.^{145,146} Ein starker Akzeptor führt zur Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung mit dem OH-Proton und damit zu einer formalen Verlängerung der O-H-Bindung. Dies geht mit einer Entschirmung des Protons und Tieffeldverschiebung der Protonenresonanz einher. In Abwesenheit von Akzeptoren, wie sie bei starker Verdünnung mit unpolaren Lösungsmitteln oder in der Gasphase vorliegt, wird eine Hochfeldverschiebung beobachtet.^{147,148} Da der Sauerstoff in OH-Funktionalitäten auch als Akzeptor wirkt, ist die chemische Verschiebung der OH-Protonen in reinen Alkoholen von der Ausbildung intermolekularer Wasserstoffbrücken bestimmt.^{149,150} Die Stärke dieser Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen ist druck- und temperaturabhängig und empfindlich gegenüber Fremdstoffen wie Wasser oder Säuren, so dass hier ebenfalls Veränderungen der chemischen Verschiebung gefunden werden.¹⁵¹⁻¹⁵⁴

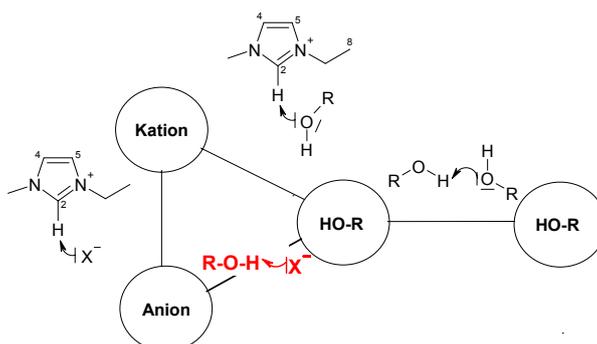
Die gleichen NMR-Eigenschaften besitzen auch die Protonen des Wassers. Für die vorliegende Untersuchung wurde Ethanol untersucht, da hier volle Mischbarkeit mit den meisten Ionischen Flüssigkeiten gefunden wird. Weiterhin hat Ethanol nur ein saures Proton und kann somit pro Molekül nur eine Brücke als Donor ausbilden.

Die Empfindlichkeit der chemischen Verschiebung von Alkoholen wurde daher für eine vertiefende Untersuchung der Akzeptorfähigkeit von Ionischen Flüssigkeiten verwendet. Dafür wurde Ethanol mit Ionischen Flüssigkeiten in verschiedenen Anteilen gemischt und die ^1H NMR-Spektren gemessen. Die Unterschiede in der Akzeptorfähigkeit können zur Interpretation und Vorhersage der Polarität und der zu erwartenden Wasserlöslichkeit verwendet werden.

Die chemische Verschiebung des OH-Protons wurde immer auf die chemische Verschiebung der CH_3 -Gruppe des Ethanols bezogen.¹⁵³⁻¹⁵⁶ Die genaue Angabe der chemischen

Verschiebung im Bezug auf die externe Referenz ist nicht möglich, da Suszeptibilitäten der Ionischen Flüssigkeiten zur Korrektur^{152,157} der gemessenen Werte nicht bekannt sind und auf TMS als zusätzlichen Fremdstoff in der Mischung verzichtet wurde. Auch die CH₃-Resonanz zeigt geringe Varianz der chemischen Verschiebung in unterschiedlichen Lösungsmitteln.¹⁵⁸ Daher sollte nur Mischungen von Ethanol und Ionischer Flüssigkeit mit möglichst konstantem Kation und gleichem Molverhältnis verglichen werden. Als chemische Verschiebung wird also die Differenz zwischen Ethanol-OH und Ethanol-CH₃ in ppm angegeben. Im weiteren Verlauf wird dies auch auf die chemische Verschiebung der C2-Protonen (CH zwischen den beiden Stickstoffen) von Imidazoliumkationen angewendet, wobei als Referenz hier die CH₃-Gruppe (C8) in der Seitenkette des Kations verwendet wird (Schema 3).

Aussagen zu unterschiedlichem Verhalten der Anionen können nur unter der Bedingung konstanter Kationen gemacht werden, da auch Wechselwirkungen zwischen Kation und Ethanol (Schema 3) eine Rolle für die chemische Verschiebung der OH-Gruppe spielen.



Schema 3: H-Donor- und Akzeptorwechselwirkungen in einer Mischung aus Ethanol und [C₂mim]-basierter Ionischer Flüssigkeit mit dem Anion X⁻.

Die chemische Verschiebung des OH-Protons in Ethanol wurde für verschiedene Ionische Flüssigkeiten mit konstantem Kation für den vollen Mischungsbereich ermittelt (Abbildung 6 A). Tatsächlich spannt sich der Bereich der chemischen Verschiebung über 4,5 ppm, was die deutlichen Unterschiede in der Umgebung der OH-Gruppe zeigt. Diese Unterschiede werden sowohl zwischen verschiedenen Ionischen Flüssigkeiten als auch zwischen verschiedenen Konzentrationen beobachtet. Generell gilt, dass für das Ethanol-OH, gegenüber dem Wert in purem Ethanol, eine Tieffeldverschiebung in der Umgebung von Ionischen Flüssigkeiten gefunden wird, die sich durch große β -Werte auszeichnen (siehe Tabelle 3 in Abschnitt 2.4.1: Anion [CH₃COO]⁻ 0,85 bzw. [(CH₃O)₂PO₂]⁻ 1,00). Im Gegensatz dazu führen geringe β -Werte zu einer Hochfeldverschiebung (β -Werte für das Anion [NTf₂]⁻ 0,42 und [N(CN)₂]⁻ 0,64). Diese Abhängigkeit ist plausibel, da große β -Werte starke Akzeptorfähigkeit der Anionen für die OH-Protonen bedeuten und somit zu deren

Entscheidung beitragen. Diese Abhängigkeit wird beim Übergang von purem Ethanol $\chi = 1$ zu purer Ionischer Flüssigkeit $\chi = 0$ immer deutlicher. Das Wasserstoffbrückensystem in purem Ethanol wird aufgebrochen und die Solvataion des Ethanols durch die Ionische Flüssigkeit nimmt zu.

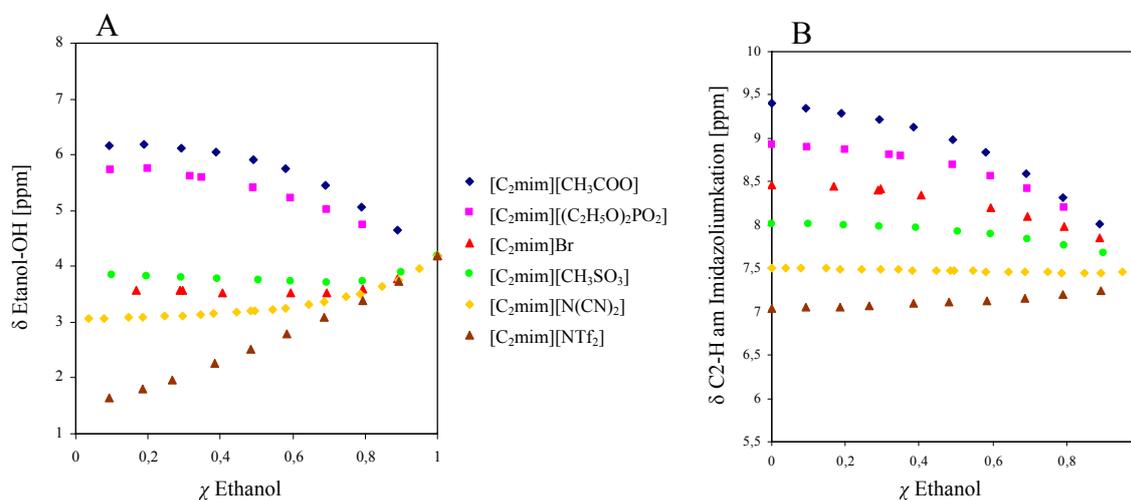


Abbildung 6: ^1H NMR Verschiebung von Ethanol-OH (A) und C2-H im [C₂mim]-Kation (B) in Mischungen aus Ethanol und verschiedenen Ionischen Flüssigkeiten.

So wird die Wechselwirkung zwischen Ethanolmolekülen ($\chi = 1$) durch die zunehmende Verdünnung mit [C₂mim][NTf₂] aufgebrochen. Die Größe der Ethanolcluster,¹⁵⁰ die für die hohe chemische Verschiebung der OH-Gruppe in purem Ethanol verantwortlich ist, verringert sich. Da es aber noch eine sehr schwache Akzeptorfähigkeit der Ionischen Flüssigkeit (durch das Anion und das Kation) gibt, fällt die chemische Verschiebung nicht auf den Wert für separierte Ethanolmoleküle ohne Wechselwirkung ab ($\Delta \text{ppm}_{\text{CH}_3\text{-OH}} = -0,76$)¹⁴⁷. Im Gegensatz dazu wird bei [C₂mim][CH₃COO] zwischen [CH₃COO]⁻ und dem OH-Proton eine starke Wechselwirkung beobachtet. Im Verhältnis 1:1 ($\chi = 0,5$) sind alle OH-Gruppen bereits fast so stark durch die Ionische Flüssigkeit solvatisiert wie bei sehr geringer Ethanolkonzentration ($\chi \rightarrow 0$). Das bedeutet, dass die ursprünglichen Ethanolcluster bei $\chi = 0,5$ fast vollständig aufgelöst und durch Ethanol-Acetat-Wechselwirkungen ersetzt sind.

Die relative Reihenfolge der Anionenstärke ändert sich über den ganzen Bereich der gemessenen Molenbrüche nicht. Diese Anordnung entspricht allerdings nicht in allen Punkten der Reihenfolge der Akzeptorfähigkeit für Wasserstoffprotonen, wie sie mit selektiven Farbstoffen ermittelt wurde. So werden die annähernd gleich großen β -Werte für die Anionen [CH₃SO₃]⁻ (0,85), Br⁻ (0,87) und [CH₃COO]⁻ (0,85) hier nicht durch einen identischen Verlauf

der chemischen Verschiebungen des Ethanols wiedergegeben. Wie diese Unterschiede zu begründen sind, ist bisher unklar.

Die unterschiedliche Akzeptorfähigkeit der Anionen in der Ionischen Flüssigkeit lässt sich auch an den Ringprotonen von 1,3-Dialkylimidazoliumkationen beobachten. In Analogie zu den OH-Protonen wird eine Tieffeldverschiebung auch hier im Fall starker Akzeptoranionen beobachtet.¹⁷ Dies gilt für alle Protonen an C2, C4 und C5 im Ringsystem (Schema 3) und ist für das saure C2-H^{128,159} am stärksten ausgeprägt.

In Abbildung 6 B sind diese chemischen Verschiebungen des C2-H dargestellt. In der reinen Ionischen Flüssigkeit ($\chi = 0$) führen starke Akzeptoren wie $[\text{CH}_3\text{COO}]^-$ und $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PO}_2]^-$ zu höheren chemischen Verschiebungen als das schwach koordinierende $[\text{NTf}_2]^-$. Die Reihenfolge der Anionen bleibt auch durch die Verdünnung mit Ethanol ($\chi \rightarrow 1$) erhalten, wobei sich die Unterschiede durch die zunehmende Solvatation der Ionen und damit verbundene Trennung der Ionenpaare verringern.

Bis auf einen Tausch zwischen Br^- und $[\text{CH}_3\text{SO}_3]^-$ ist die Reihenfolge der Anionen in beiden Diagrammen von Abbildung 6 gleich. Die Akzeptorfähigkeit der Anionen für die unterschiedlichen H-Donoren in der Mischung ist scheinbar vergleichbar. Lungwitz *et al.* erhalten diese Abhängigkeit für die ^1H NMR-Verschiebung des C2-H in CD_2Cl_2 -Lösungen und gemessenen β -Werten, also zwischen dem H-Donor C2-H und dem Donor am Farbstoff.¹⁶⁰ Aus den hier präsentierten ^1H NMR-Daten könnte auch der Schluss gezogen werden, dass bestimmte Anionen wie Bromid eine Präferenz für einen der Donoren ausbilden. Für weitere Untersuchungen wurde das Molverhältnis $\chi = 0,5$ ausgewählt, da hier die Unterschiede zwischen den gefundenen chemischen Verschiebungen groß genug für eine Interpretation sind. Weiterhin wird an diesem Punkt eine geringe Viskosität, flüssiger Aggregatzustand bei Raumtemperatur und volle Mischbarkeit mit fast allen Ionischen Flüssigkeiten beobachtet. Die chemische Verschiebung des OH-Protons von Ethanol bei $\chi = 0,5$ wurde für viele Ionische Flüssigkeiten mit $[\text{C}_2\text{mim}]^-$ - und $[\text{C}_4\text{mim}]^-$ -Kation gemessen (Abbildung 7).

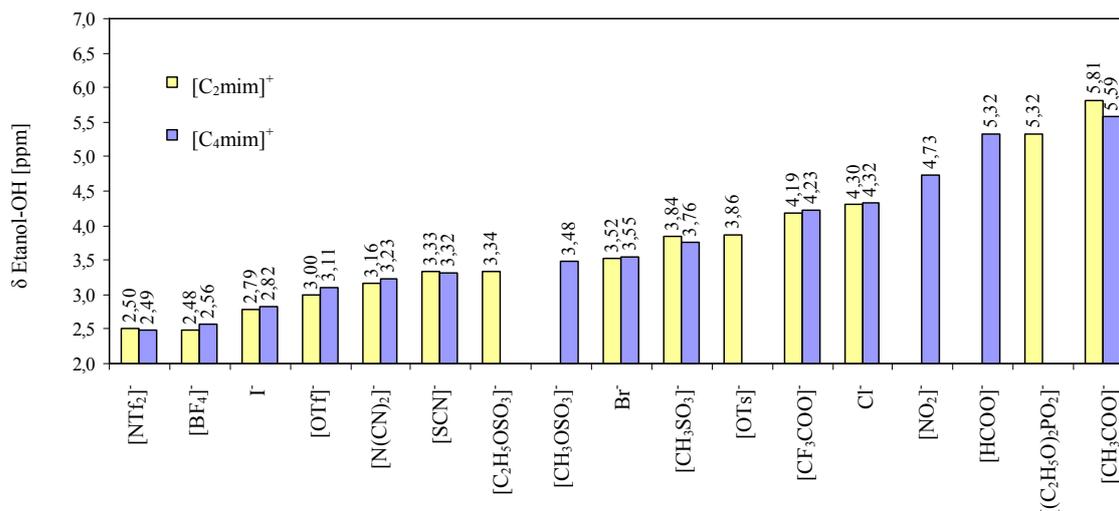


Abbildung 7: Chemische Verschiebung δ des OH-Protons von Ethanol im ^1H NMR in Mischungen von Ethanol und Ionischer Flüssigkeit ($\chi = 0,5$).

Beim Vergleich der Reihe mit [C₂mim]- und [C₄mim]-Kation wird deutlich, dass die kleine Veränderung der Kettenlänge am Kation keine Auswirkung auf die Akzeptorfähigkeit des Anions hat (Korrelation $R^2 = 0,996$; $N = 11$). Damit ist gezeigt, dass β -Werte, die mit [C₄mim]-Kation gemessen wurden, auch zur Interpretation von Ionischen Flüssigkeiten mit [C₂mim]-Kation dienen können. Die Korrelation zwischen der chemischen Verschiebung von Ethanol, wie sie hier präsentiert wird, und den β -Werten (Tabelle 3) ist weniger gut ($R^2 = 0,65-0,80$; $N = 15$). Die größten Abweichungen werden für die Halogenide erhalten, die nach dieser Untersuchung deutlich schlechtere Akzeptoren darstellen. Weiterhin legen die β -Werte nahe, dass Acetat ein deutlich schwächerer Akzeptor ist als Formiat. Die chemische Verschiebung von Ethanol deutet auf das Gegenteil hin, was sich mit den pK_S -Werten der Säuren decken würde.

Der Vergleich zwischen der chemischen Verschiebung von Ethanol in der Mischung und der chemischen Verschiebung des C2-H wird in Abbildung 8 dargestellt. Hier wird nicht nur die Präferenz von Bromid zur Bindung an den Kationenkern, sondern die gleiche Eigenschaft für Iodid und Chlorid aufgezeigt. Ansonsten wird für dieses Mischungsverhältnis ein Zusammenhang zwischen den beiden Donorprotonen beobachtet. Die Besonderheit für die Halogenide geht möglicherweise auf die besondere Lokalisierung des Anions um die C2-Position im Kation zurück, was zu besonders starker Koordination mit gerade diesem Proton führt. Andere Anionen wie [BF₄]⁻ sind mittig über der Ebene des Kations lokalisiert.¹⁵⁹

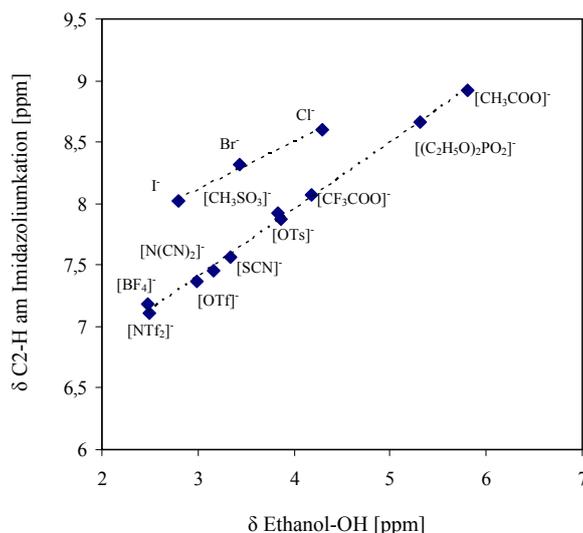


Abbildung 8: Vergleich der chemischen Verschiebung δ von Ethanol-OH und C2-H im [C₂mim]-Kation in Mischungen von Ethanol und Ionischer Flüssigkeit mit [C₂mim]-Kation ($\chi = 0,5$).

Genau wie im Fall der β -Werte kann die erhaltene Reihe der chemischen Verschiebung von Ethanol dazu verwendet werden abzuschätzen, welche der Anionen geringes Akzeptorverhalten aufweisen und somit potentiell auch von Wasser schlecht solvatisiert werden.

Es stellt sich die Frage, ob das Akzeptorverhalten der Anionen durch unterschiedliche Kationen gesteuert werden kann. Dieser Frage wurde durch die Untersuchung von Mischungen von Ethanol und Ionischen Flüssigkeiten mit konstantem Anion und variierenden Kationen nachgegangen (Tabelle 4). Dafür wurden Ionische Flüssigkeiten mit den Anionen Chlorid, Bromid und [CF₃COO]⁻ ausgewählt und mit Ethanol gemischt ($\chi = 0,5$).

Tabelle 4: Chemische Verschiebung δ des Ethanol OH-Protons in Mischungen von Ionischen Flüssigkeiten und Ethanol ($\chi = 0,5$).

Cl ⁻	δ [ppm]	Br ⁻	δ [ppm]	[CF ₃ COO] ⁻	δ [ppm]
[HO-C ₂ mim] ⁺	4,00	[CH ₃ O-C ₂ mim] ⁺	3,50	[C ₄ py] ⁺	4,29
[C ₂ mim] ⁺	4,30	[C ₂ mim] ⁺	3,52	[C _{1,8,8,8} N] ⁺	4,29
[C ₄ mim] ⁺	4,32	[C ₄ mim] ⁺	3,55	[C ₄ dmim] ⁺	4,19
[Allylmim] ⁺	4,30	[Allylmim] ⁺	3,51	[C ₄ mim] ⁺	4,17
[C ₈ mim] ⁺	4,32	[Allyldmim] ⁺	3,51	[C ₂ mim] ⁺	4,14
[C ₄ dmim] ⁺	4,40	[C ₁₀ mim] ⁺	3,52		
[Ph-C ₁ mim] ⁺	4,53	[Ph-C ₃ mim] ⁺	3,69		

Der Einfluss der Kationen auf die Akzeptorfähigkeit der Anionen in solchen Mischungen ist generell sehr gering. Die meisten Werte weichen nicht mehr als 0,05 ppm vom Mittelwert ab, wobei dies dem Fehler der Methode entspricht. Deutliche Abweichungen werden nur für Kationen mit Phenylseitenkette oder das [HO-C₂mim]-Kation beobachtet. Im zweiten Fall wird das Chlorid zusätzlich durch die OH-Gruppe im Kation gebunden, wodurch die Bindung mit Ethanol abgeschwächt ist. Im ersten Fall wird die zusätzliche Entschirmung der OH-Gruppe in der räumlichen Nähe der aromatischen Seitenkette möglicherweise durch sehr schwache Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem π -Elektronensystem und dem H-Donor verursacht. So wird z.B. auch die bessere Löslichkeit von Wasser in Benzen gegenüber der in Alkanen mit derartigen Wechselwirkungen begründet.¹²⁷

Aus diesem Ergebnis kann geschlossen werden, dass Unterschiede in der Wasserlöslichkeit bei konstantem Anion und variierendem Kation nicht auf die Modifikation der Akzeptorstärke der Anionen zurückgeht, sondern auf Veränderungen in den Wechselwirkungen der Kationen. Für die Anionen [NTf₂]⁻, [CTf₃]⁻ und [BOB]⁻ wurde mit verschiedenen Kationen wie [C₂dmim]⁺, [C₄py]⁺, [C_{4,2,1,1}N]⁺, [C₆C₁pyr]⁺, [C₄C₁pip]⁺ und [C₆mim]⁺ eine chemische Verschiebung von 2,4 bis 2,5 ppm für das OH-Proton in Ethanol gefunden ($\chi = 0,5$; Tabelle A5 im Anhang). Diese schwach koordinierenden Anionen besitzen demnach vergleichbar schwache Akzeptorfähigkeiten. Die unterschiedliche Löslichkeit von Ionischen Flüssigkeiten dieser Anionen in Wasser bei konstantem Kation geht dann auf entropische Effekte zurück.

Zusätzliche Funktionalitäten in der Ionischen Flüssigkeit können die Eigenschaften der Ionischen Flüssigkeiten weiter modifizieren. So wird für [HO-C₂mim][NTf₂] eine deutliche Erhöhung der Wasserlöslichkeit gegenüber [C₂mim][NTf₂] bei Raumtemperatur beobachtet (9,4 Gew.-% gegenüber 1,71 Gew.-%; siehe Tabelle A2 im Anhang). Dies resultiert aus dem Beitrag zusätzlicher Akzeptoren (OH in der Seitenkette) für Wasserstoffbrückenbindungen mit Wasser. Dieser zusätzliche Beitrag wird auch durch die chemische Verschiebung von Ethanol in solchen Ionischen Flüssigkeiten wiedergegeben ($\chi = 0,5$; 2,62 ppm gegenüber 2,50 ppm).

Die Akzeptorfähigkeit der Anionen stellt auch den bestimmenden Faktor bei der Löslichkeit von Cellulose in Ionischen Flüssigkeiten dar. Daher können die gewonnenen NMR-Daten auch gut zur Interpretation der Celluloselöslichkeit herangezogen werden.¹⁶¹

Das Verhalten der Anionen, mit Ethanol unterschiedlich starke Wechselwirkungen einzugehen, lässt sich nicht nur durch die Modifikation der chemischen Verschiebung visualisieren. Auch die Selbstdiffusionskoeffizienten in einer solchen Mischung können zum

Verständnis auf der molekularen Ebene beitragen.¹⁶² Als Beispiel werden die Selbstdiffusionskoeffizienten (¹H NMR, PGSTE-Pulssequenz, siehe Abschnitt 3.2) aller Komponenten in Mischungen aus Ethanol und [C₂mim][CH₃COO] sowie Ethanol und [C₂mim][CH₃SO₃] verwendet. Diese beiden Mischungen können direkt miteinander verglichen werden, da die beiden genannten Ionischen Flüssigkeiten die gleiche Viskosität bei Raumtemperatur aufweisen (160 bzw. 162 mPas).

In Abbildung 9 sind die Selbstdiffusionskoeffizienten D der Komponenten [C₂mim]-Kation, Anion und Ethanol über den vollen Mischungsbereich aufgetragen. Die Ionen der Ionischen Flüssigkeit haben in der reinen Ionischen Flüssigkeit deutlich kleinere Koeffizienten (zwei Größenordnungen) als Ethanol in purem Ethanol. Von Interesse ist hier aber der Vergleich zwischen den beiden Ionischen Flüssigkeiten. Das Kation der beiden Ionischen Flüssigkeiten verhält sich über den kompletten Mischungsbereich gleich, was nach der Stokes-Einstein-Gleichung (Gleichung 8) zu erwarten ist.

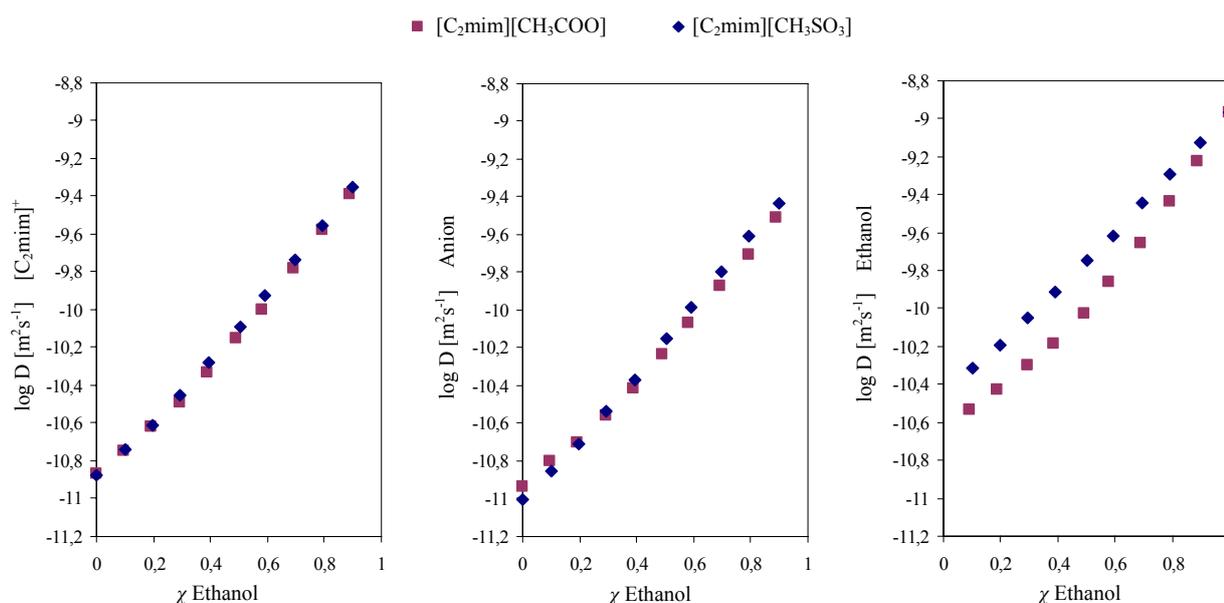


Abbildung 9: Selbstdiffusionskoeffizienten D der Komponenten in Mischungen von [C₂mim][CH₃COO] und Ethanol sowie [C₂mim][CH₃SO₃] und Ethanol.

$$D = \frac{k_B T}{\xi \pi \eta r} \quad (8)$$

Der Diffusionskoeffizient ist danach neben der Boltzmann-Konstante k_B von der Temperatur T, der Viskosität η , dem Radius r des diffundierenden Teilchens (idealisierte Vorstellung als Kugel) und dem Kopplungsfaktor ($\xi = 4-6$) abhängig. Für Ionische Flüssigkeiten liefert diese Beziehung oft, aber nicht immer gute Beschreibungen.¹⁵⁹ Im Fall

der Kationen ist in der reinen Ionischen Flüssigkeit in beiden Fällen von gleichem ξ , η und r auszugehen (gleiches Kation und gleiche Viskosität). Dies ändert sich laut D über den gesamten Mischungsbereich nicht, da die Solvataion der Kationen durch Ethanol gleich verläuft.

Ein geringer Unterschied ist zwischen den beiden Anionen zu beobachten. In den reinen Ionischen Flüssigkeiten hat das Anion $[\text{CH}_3\text{SO}_3]^-$ den kleineren Diffusionskoeffizienten. Dies ergibt sich aus Gleichung 8, da der Molekülradius von diesem Ion größer ist als von $[\text{CH}_3\text{COO}]^-$. In ethanolischer Lösung hingegen ist D für $[\text{CH}_3\text{COO}]^-$ kleiner, da die stärkere Wechselwirkung dieses Anions als Akzeptor mit Ethanol eine stärkere Solvataion hervorruft. Eine stärkere Solvataion geht mit einer Zunahme der scheinbaren Ionenradien einher.

Das Ethanol selber wird in der Ionischen Flüssigkeit $[\text{C}_2\text{mim}][\text{CH}_3\text{COO}]$ deutlich stärker in seiner Bewegung durch die Mischung gehindert als in $[\text{C}_2\text{mim}][\text{CH}_3\text{SO}_3]$. Die unterschiedliche Donor-Akzeptorwechselwirkung zwischen Anion und Ethanol macht sich hier sehr deutlich bemerkbar. In Mischungen mit hohen Anteilen an Ionischer Flüssigkeit wird Ethanol durch die Acetatanionen sehr gut solvatisiert, wodurch sein scheinbarer Radius r ansteigt und dadurch kleinere Selbstdiffusionskoeffizienten gemessen werden.

Aus den Diffusionsdaten ergibt sich erneut, dass der bestimmende Anteil der für die Solvataion der Ionischen Flüssigkeit wichtigen Wechselwirkungen auf die Interaktion zwischen Anion und OH-Funktionalität des Lösungsmittels zurückgeht.

3 Experimenteller Teil – Materialien und Methoden

In diesem Abschnitt sind verschiedene Materialien, die für diese Arbeit verwendet wurden, zusammengefasst. So werden die verwendeten Ionischen Flüssigkeiten und Austauscherharze aufgeführt und beschrieben. Weitere verwendete Chemikalien wurden, sofern dies nicht anders beschrieben wurde, von gängigen Chemikalienherstellern bezogen und unter Beachtung der jeweiligen Qualität verwendet. Dies trifft auf Salze wie $\text{K}[\text{CH}_3\text{COO}]$, $\text{Na}[\text{BF}_4]$, $\text{Li}[\text{NTf}_2]$ und Basen wie NaOH , KOH , LiOH und NH_3 sowie alle gängigen Lösungsmittel zu. Entionisiertes Wasser wurde aus einer Umkehrosioseanlage der Firma TKA mit einer Restleitfähigkeit $< 0,055 \mu\text{S}/\text{cm}$ verwendet. Die Leitfähigkeit der Elektrolytlösungen wurde mit einem Leitfähigkeitsmesszelle von VWR und die Wassertitration nach Karl-Fischer (KF-Titration) mit dem Gerät Aqua 50.00 von ECH gemessen.

Im Weiteren werden die durchgeführten Experimente, die zur Analyse verwendeten Verfahren und die Auswertung der Daten erläutert.

3.1 Quelle und Synthese von Ionischen Flüssigkeiten

Im Anhang dieser Arbeit ist eine Liste aller verwendeten Ionischen Flüssigkeiten angegeben (Tabelle A1). Neben dem Hersteller sind Informationen zu Reinheit und Chargennummer gelistet. Auf die Angabe des Wassergehaltes wurde verzichtet, da dieser über die Zeit nicht konstant ist. Soweit nötig, wurden die Ionischen Flüssigkeiten vor ihrer Verwendung getrocknet und anschließend der Wassergehalt mit KF-Titration bestimmt.

Einige der verwendeten Ionischen Flüssigkeiten wurden aus anderen Vorstufen durch Anionenaustausch gewonnen. So erfolgte die Synthese von $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$, $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ und vergleichbarer Ionischer Flüssigkeiten mit $[\text{NTf}_2]$ -Anion nach einem bekannten Verfahren aus der Literatur.¹⁷ Dabei werden Halogenidvorstufen wie $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}$ oder $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Br}$ als wässrige Lösung mit wässrigen Lösungen von $\text{Li}[\text{NTf}_2]$ in Kontakt gebracht. Nach Phasenabscheidung der schlecht wasserlöslichen Ionischen Flüssigkeit mit $[\text{NTf}_2]$ -Anion und Waschen dieser Produktphase mit Wasser sowie Trocknung am Vakuum ergibt die gewünschte Ionische Flüssigkeit mit hoher Ausbeute und Reinheit.

Eine Besonderheit stellte die Synthese von $[\text{C}_{2,2,2}\text{S}][\text{NTf}_2]$ dar. In einem druckbeständigen Schraubglas mit Dichtung und Magnetrührer wurden 2,56 g (ca. 0,0115 mol) $\text{Na}_2\text{S}^*\text{H}_2\text{O}^{163}$, 3,39 g (0,0188 mol) $\text{Li}[\text{NTf}_2]$ und 3,39 g (0,0402 mol) Ethylbromid mit 3 mL Wasser gemischt und geschlossen für zwei Stunden bei 60 °C gerührt. Nach weiteren zehn Stunden bei 80 °C wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und die untere Phase der Ionischen

Flüssigkeit entnommen und zur Entfernung von Salzen viermal mit 2 mL Wasser extrahiert. Nach dem Trocknen wurden 3,48 g (75,8 %) farblose Ionische Flüssigkeit erhalten.

Einige Ionische Flüssigkeiten mit den Anionen $[\text{CH}_3\text{COO}]^-$, $[\text{CF}_3\text{COO}]^-$ und $[\text{NO}_3]^-$ wurden durch Adaption bekannter Verfahren zum Anionenaustausch in Acetonitril und Ethanol hergestellt.^{164,165} Dabei wurde eine Chloridvorstufe wie $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}$ in einer möglichst geringen Menge trockenem Methanol gelöst und mit einer konzentrierten methanolischen Lösung aus Kaliumacetat, Kaliumtrifluoracetat bzw. Kaliumnitrat unter Rühren vereinigt. Ausgefallenes Kaliumchlorid wurde abgesaugt, und die Mischung vollständig eingeeengt. Anschließend wurde die Mischung in Acetonitril aufgenommen und unlösliches Kaliumsalz, welches in leichtem Überschuss eingesetzt wurde, abfiltriert. Nach Wiederholung der Kaliumsalzfällung in Acetonitril wurde die gewünschte Ionische Flüssigkeit nach Abtrennung der Lösungsmittel in guten Ausbeuten und mit geringen Chloridgehalten gewonnen.

Die beiden Ionischen Flüssigkeiten $[\text{HO-C}_2\text{mim}]\text{Cl}$ und $[\text{CH}_3\text{O-C}_2\text{mim}]\text{Br}$ wurden aus den entsprechenden $[\text{NTf}_2]$ -Salzen (Merck) durch Anionenaustausch am stark basischen Austauscherharz Lewatit Monoplus M500 erhalten. Dafür wurden 0,5 M Lösungen (Wasser:Ethanol 1:1) des $[\text{NTf}_2]$ -Salzes durch eine Säule mit zehn Äquivalenten des gewünschten Anions geleitet. In den Produkten konnte weder mit ^{13}C NMR noch mit Ionenchromatographie $[\text{NTf}_2]^-$ nachgewiesen werden.

$[\text{C}_2\text{mim}]\text{Br}$, $[\text{C}_2\text{mim}]\text{I}$, $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Br}$, $[\text{Allylmim}]\text{Br}$, $[\text{Allyldmim}]\text{Br}$, $[\text{Ph-C}_1\text{mim}]\text{Cl}$ und $[\text{C}_8\text{mim}]\text{Cl}$ wurden nach bekannten Verfahren aus 1-Methylimidazol (Fluka) oder 1,2-Dimethylimidazol (Fluka) durch Alkylierung mit Alkylhalogeniden gewonnen.¹⁷

Die Ionische Flüssigkeiten $[\text{C}_2\text{mim}][\text{BF}_4]$ bzw. $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$ wurde selbst hergestellt, da Produkte aus kommerziellen Quellen entweder zu hohe Halogenidgehalte oder einen sauren pH-Wert aufwiesen. Für $[\text{C}_2\text{mim}][\text{BF}_4]$ wurden 39,53 g (0,1 mol) $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ mit 37,01 g (0,1 mol) $[\text{C}_{14}\text{mim}][\text{BF}_4]$ (Merck) in 600 mL Toluol:Wasser 1:1 gemischt und bei Raumtemperatur für eine Stunde gerührt. Die Phasen wurden anschließend im Scheidetrichter getrennt und die wässrige Phase zweimal mit 100 mL Toluol extrahiert. Die wässrige Phase, die das $[\text{C}_2\text{mim}][\text{BF}_4]$ -Produkt enthält, wurde anschließend vollständig eingeeengt und mit Acetonitril zur Entfernung von Wasserresten codestilliert. Nach Trocknung wurden 17 g (85 %) $[\text{C}_2\text{mim}][\text{BF}_4]$ mit geringer Halogenidkonzentration erhalten. $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$ wurde analog bekannter Literaturangaben aus $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Cl}$ und $\text{Na}[\text{BF}_4]$ und Extraktion mit Eiswasser erhalten.

3.2 ^1H NMR von Mischungen aus Ionischen Flüssigkeiten und Ethanol

In einer Glove-Box mit Stickstoffatmosphäre wurden unter Ausschluss von Feuchtigkeit Mischungen aus Ionischer Flüssigkeit und Ethanol in unterschiedlichen Molverhältnissen hergestellt. Die Ionischen Flüssigkeiten wurden im Vakuum bei 80 °C für mehrere Stunden getrocknet und direkt in die Glove-Box überführt und dort bis zur Verwendung gelagert. Wasserfreies Ethanol (absolut) wurde von Sauerstoff befreit indem fünf Zyklen aus: 1) Gefrieren in flüssigem Stickstoff, 2) Anlegen von Vakuum und 3) Belüftung mit Stickstoff durchlaufen wurden. Das Ethanol wurde ebenfalls bis zur Herstellung der NMR-Proben in der Glove-Box gelagert. Für die genaue Herstellung der Mischungen wurde die Ionische Flüssigkeit und das Ethanol mit Spritzen in ein GC-Vial eingewogen (Genauigkeit der Waage $\pm 0,0002$ g). Die GC-Vials wurden verschlossen und geschüttelt, bis eine homogene Mischung erhalten wurde. Ionische Flüssigkeiten mit einem Schmelzpunkt oberhalb von Raumtemperatur wurden in der Glove-Box in einem Sandbad aufgeschmolzen und ebenfalls flüssig mit Spritzen eingewogen. Die Mischungen wurden in 5 mm NMR-Röhrchen (Norell S-5-400-7) überführt und dafür, wenn nötig, im Sandbad aufgeschmolzen. Passende Kapillaren für externe Referenzierung (Norell, NI5CC1-B, Volumen 60 μL) wurden mit DMSO- d_6 befüllt und in das Röhrchen eingepasst. Die Röhrchen wurden zum Schutz vor Feuchtigkeit dicht mit Parafilm verschlossen und bis zur Messung in der Glove-Box gelagert. Für einige Proben mit dem Molverhältnis $\chi = 0,5$ wurden die Proben außerhalb der Glove-Box angefertigt, wobei auch hier die Ionischen Flüssigkeiten im Vakuum ($< 0,1$ mbar) bei 80 °C für mindestens zwei Stunden getrocknet und unter Argon gelagert wurden. Analog zur Herstellung der Proben in der Glove-Box wurden hier die Komponenten in GC-Vials gemischt, schnell in NMR-Röhrchen überführt, die Kapillaren eingeführt, die Röhrchen dicht mit Parafilm verschlossen und direkt zur Messung gegeben. In diesem Fall sind D₂O, Aceton- d_6 oder DMSO- d_6 als externe Referenz eingefüllt worden.

Die ^1H NMR-Spektren wurden an unterschiedlichen Geräten der Firma Bruker (200 MHz, 300 MHz, 400 MHz) bei 298 K aufgenommen. Das Locksignal wurde auf die externe Referenz gelegt. Die Kalibration der chemischen Verschiebung des Spektrums erfolgte auf die bekannte chemische Verschiebung des deuterierten Lösungsmittels im externen Röhrchen. Selbstdiffusionskoeffizienten wurden mit einem Bruker Avance 300 (ultra shield) mit der PGSTE-Pulssequenz (Pulsed Field Gradient Stimulated Echo) mit bipolaren Gradienten erhalten. Verwendet wurde die interne Pulssequenz dstebpgp3s mit den Einstellungen: NS 16, DS 16, D1 5 s (Relaxation), D16 0,1 ms, D20 0,1 s (Diffusionszeit Δ), D21 5 ms (Eddy Current), P19 200 μs (Spoil Gradient), P30 100-12000 μs ($\delta/2$ halbe Pulslänge des

Gradientenpulses). Ein geeigneter Wert für P30 ($\delta/2$) wurde in Abhängigkeit von der Viskosität der Mischung vor der Messung bestimmt. Die Viskosität ändert sich dabei in einem großen Bereich zwischen 0,5 mPas für Ethanol und 457 mPas für $[\text{C}_2\text{mim}][(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PO}_2]$.¹⁶⁶ Die Selbstdiffusionskoeffizienten der Komponenten Ethanol, Anion und Kation werden als Mittelwerte aus verschiedenen ausgewerteten Signalen der entsprechenden Komponenten angegeben. Dabei wurden nur separierte und damit unbeeinflusste Signale betrachtet.

3.3 Austauschharze

Tabelle 5 enthält Herstellerangaben zu den verwendeten Anionenaustauscherharzen, wobei die genaue Struktur der Amine oft nicht bekannt ist. Als Besonderheiten wird für das Harz Dowex M43 angegeben, dass es alle Arten von Säuren binden kann, so auch schwache organische Säuren wie Ameisensäure oder Essigsäure.¹⁶⁷ Amberlite IRA67 hat laut Hersteller eine außergewöhnlich hohe Kapazität für organische Moleküle und kann Kohlensäure binden, so dass viele Anionen starker Säuren aus wässriger Lösung entfernt werden können.¹⁶⁸

Ausnahmslos alle Austauschharze wurden vor ihrem Einsatz gründlich mit reichlich entionisiertem Wasser gewaschen. Dabei wurde im Fall von Lewatit M500 anfänglich schwach gelb gefärbtes Waschwasser und im Fall von Lewatit MP62 weißer Schaum auf dem Waschwasser erhalten. Der Schaum konnte abgeschöpft werden und trat in den folgenden Arbeiten mit dem Harz nicht mehr auf. Nach dem Abfiltrieren des Waschwassers wurden die Harze mit der entsprechenden Restfeuchtigkeit in Dosen luftdicht verschlossen, so dass die Feuchtigkeit des Harzes für alle Experimente der Charge vergleichbar war.

Tabelle 5: Anionenaustauscherharze, die in dieser Arbeit verwendet wurden, mit Angaben vom Hersteller und aus der Literatur.¹⁶⁷⁻¹⁷⁰

	Dowex [®] M43	Lewatit [®] MP62	Amberlite [®] IRA67	Lewatit [®] M500 MonoPlus
Quelle		Sigma-Aldrich		
Inhaber des Markennamens	Dow Chemical Co.	Lanxess GmbH	Rohm and Haas Co.	Lanxess GmbH
funktionelle Gruppe	-NR ₂	-NR ₂	-NR ₂ /-NHR	[-N(CH ₃) ₃] ⁺
Zuordnung	schwach basisch	schwach basisch	schwach basisch	stark basisch
Polymergerüst	Styren-DVB	Styren-DVB	Polyacryl	Styren-DVB
Lieferform	freie Base	freie Base	freie Base	Chlorid
Porosität	makroporös	makroporös	Geltyp	Geltyp
Partikelgröße	300-1200 µm	300-1200 µm	300-1200 µm	300-1250 µm
Feuchtigkeit	45 Gew.-%	50-55 Gew.-%	56-62 Gew.-%	40-45 Gew.-%
maximale Arbeitstemperatur	60°C	70°C	60°C	70°C
pH-Stabilität	0-14	0-14	0-14	0-14
pH-Arbeitsbereich (empfohlen)	0-9	0-8	0-8	1-12
Kapazität (feucht)	1,55 mol/L	1,7 mol/L	1,6 mol/L	1,3 mol/L
Kapazität (trocken)			5,6 mol/kg	
Dichte (im Bett)		1,02 g/mL	1,06 g/mL	1,08 g/mL (Cl ⁻)
Volumenzunahme	45 % (Cl ⁻)	45 % (Cl ⁻)	15 % (Cl ⁻)	

Bestimmungen des Feuchtigkeitsgehaltes der Anionenaustauscherharze

Die Feuchtigkeit der verwendeten Harze in Form der freien Base und in Form der [NTf₂]-Beladung wurde thermogravimetrisch mit Proben von ca. 20 mg durchgeführt und in Gewichtsprozent angegeben. Unter einem Stickstoffstrom wurden die Proben dafür in einem Gerät der Firma Shimadzu (DTG-60) analysiert. Der Temperaturverlauf der Messung war: Aufheizen auf 110 °C mit einer Rampe von 20 °C/min, 110 °C für 10 Minuten halten und anschließend Aufheizen auf 650 °C mit 15 °C/min. Das Gewicht der Proben war in dem Bereich zwischen 110 bis 200 °C konstant, so dass von einer vollständigen Trocknung während der konstanten 110 °C ausgegangen werden konnte. Der Feuchtigkeitsgehalt ergibt

sich somit als prozentualer Anteil des Massenverlustes bis 120 °C an der Gesamtmasse der Probe. Gemessen wurden die Harze, die in den folgenden Experimenten verwendet wurden. Dafür wurden sie durch Vakuumfiltration vom entsprechenden Lösungsmittel befreit (Tabelle 6).

Tabelle 6: Feuchtigkeitsgehalt der Anionenaustauscherharze nach Entfernung des Lösungsmittels durch Vakuumfiltration ohne weitere Trocknung.

Harz	Lösungsmittel (LM)	Gew.-% LM in der Ursprungsform	Gew.-% LM in der [NTf ₂]-Form
Lewatit MP62	Wasser	50 ±2 (FB [*])	38 ±2
Lewatit MP62	Ethanol	48 ±2 (FB [*])	35 ±2
Dowex M43	Wasser	41 ±2 (FB [*])	29 ±2
Amberlite IRA67	Wasser	60 ±2 (FB [*])	-
Lewatit M500	Wasser	49 ±2 (Cl ⁻)	-

* freie Base

3.3.1 Stark basisches Harz

Lewatit M500 in Acetatform

200 g Lewatit M500 in Chloridform (Lieferform) wurden zunächst mit zehn Äquivalenten K[CH₃COO] in wässriger Lösung (380 g in 400 mL) in einem Becherglas über Nacht gerührt. Nach Abfiltrieren des Austauschers wurde der Schritt mit weiteren zehn Äquivalenten K[CH₃COO] wiederholt. Nach erneutem Abfiltrieren und Waschen des Austauschers mit reichlich Wasser wurde analog zur Kapazitätsbestimmung (siehe unten) ein Restchloridgehalt des Austauscherharzes von weniger als 5 Mol-% ermittelt.

Analog dazu wurde Lewatit M500 mit KBr, Li[OTf] und Na[HCO₃] versetzt, um Harz der entsprechenden Beladung zu erhalten.

Lewatit M500 in [NTf₂]-Form

35 g Lewatit M500 in Chloridform wurden mit zwei Äquivalenten einer wässrigen Li[NTf₂]-Lösung (40 g in 200 mL) in einem Becherglas über Nacht gerührt. Nach dem Abfiltrieren wurde das Harz mit einem weiteren Äquivalent Li[NTf₂] zusammengegeben. Nach erneutem Abfiltrieren und Waschen des Austauschers wurde analog zur Kapazitätsbestimmung (siehe folgender Absatz) eine Restchloridbeladung von 0,02 Mol-% ermittelt.

Bestimmung der Kapazität

Für die Bestimmung der Kapazität der stark basischen Austauscherharze wurden 4 g Lewatit M500 (Cl-Form) auf einer Fritte gründlich mit entionisiertem Wasser gewaschen und anschließend zwischen Filterpapierbögen getrocknet. Anschließend wurden genau 3 g des trockenen Austauscherharzes in eine Fritte eingewogen und solange mit konzentrierter wässriger NaNO_3 -Lösung (300 g/L) eluiert, bis im Eluat mit AgNO_3 kein Chlorid mehr nachweisbar war. Das Eluat wurde in einem 50 mL Maßkolben auf ein definiertes Volumen gebracht und der Chloridgehalt mittels Titration bestimmt (Abschnitt 3.7). Es ergaben sich für Lewatit M500 (Cl) der 1. Charge 2,08 mol/kg und für Lewatit M500 (Cl) einer 2. Charge 1,95 mol/kg.

3.3.2 Schwach basische Harze

Dowex M43 und Lewatit MP62 in $[\text{NTf}_2]$ -Form

In Folge des erfolgreichen Austausches von $[\text{NTf}_2]^-$ gegen $[\text{HCO}_3]^-$ in der Ionischen Flüssigkeit $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ an schwach basischen Austauscherharzen (siehe Abschnitt 3.4 für experimentelle Details und Abschnitt 4.2.2 zur Diskussion der Ergebnisse) wurden definierte Beladungen mit $[\text{NTf}_2]^-$ erhalten.

In einem 1-L-Rundkolben wurden 46,96 g (0,12 mol) $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ mit 300 mL Wasser und genau 113 g Austauscher (Dowex M43, Lewatit MP62) vermischt. In diese zweiphasige Mischung (nur flüssige Phasen betrachtet) wurde unter Rühren (Rührfisch) über eine Begasungsfritte CO_2 aus einer Gasflasche eingeleitet, bis eine klare einphasige wässrige Lösung erhalten wurde. Die wässrige Lösung wurde über eine Fritte abfiltriert und das erhaltene Harz im Kolben erneut mit 300 mL frischem Wasser gemischt. Nach einer Stunde Einleiten von CO_2 unter Rühren wurde dieses 1. Waschwasser ebenfalls abfiltriert. Dieser Waschschrift wurde mit 300 mL Wasser wiederholt. Das so erhaltene Harz wurde genau gewogen, der Feuchtigkeitsgehalt bestimmt und bis zur Verwendung luftdicht verschlossen aufbewahrt. Der $[\text{NTf}_2]$ -Restgehalt in den wässrigen Phasen betrug in der Summe weniger als 1 % des eingesetzten $[\text{NTf}_2]$. Somit ist das erhaltene Harz mit mindestens 0,119 mol $[\text{NTf}_2]^-$ beladen. Die Auswaage des Harzes mit 142,15 g (Dowex M43) und 141,45 g (Lewatit MP62) ergibt deren $[\text{NTf}_2]$ -Beladung (Kapazität) von 0,844 mol/kg und 0,848 mol/kg in diesem Feuchtigkeitszustand.

Konditionierung der Harze mit anderen Lösungsmitteln

In einigen Fällen wurden Experimente mit schwach basischen Austauscherharzen nicht in Wasser sondern in Ethanol durchgeführt. Hierfür wurde feuchtes Harz zunächst in einem Überschuss an purem Ethanol für mehrere Stunden aufbewahrt, abfiltriert und mit einem großen Überschuss Ethanol gewaschen. Nach erneutem Absaugen wurde das Harz schnellstmöglich in ein luftdichtes Gefäß überführt. Der Massenanteil an Ethanol an der Gesamtmasse des Harzes in diesem Zustand wurde analog der Feuchtigkeitsbestimmung ermittelt (Tabelle 6).

3.4 Versuche zum Anionenaustausch an Harzen im Satzbetrieb

In diesem Abschnitt werden die experimentellen Schritte für die Untersuchung der Austauschgleichgewichte präsentiert, wobei die unterschiedlichen Experimente so allgemein wie möglich in Gruppen zusammengefasst sind. Dabei sind die Unterschiede in den Experimenten an stark basischen Austauschern und den schwach basischen Austauschern zu beachten. Im ersten Fall wurden unterschiedliche Verhältnisse zur Gleichgewichtseinstellung gebracht, um Austauscherisothermen zu generieren und im zweiten Fall wurden die beiden im Gleichgewicht stehenden Anionen immer im Verhältnis von 1:1 eingesetzt.

Des Weiteren sind hier Berechnungen und Umrechnungen für die Auswertung der Daten angegeben. An dieser Stelle sei auch darauf hingewiesen, dass für die Auslegung der Austauschexperimente unterschiedliche Konzentrationsangaben verwendet werden. Für einphasige Lösungen werden Konzentrationen in mol/L angegeben, wohingegen zweiphasige Mischungen aus Ionischer Flüssigkeit (IL) und Lösungsmittel (LM) unabhängig von der Löslichkeit der Phasen ineinander immer mit der Angabe mol_{IL}/L_{LM} charakterisiert werden.

3.4.1 Gleichgewichte am stark basischen Austauscher

[NTf₂]-[CH₃COO]-Gleichgewicht an Lewatit M500

Aus 1,957 g [C₂mim][NTf₂] und Ethanol oder Ethanol:Wasser 1:1 wurden 50 mL Lösung (0,1 M) hergestellt. 10 mL dieser Lösung (enthält 1 mmol [C₂mim][NTf₂]) wurden in einem 20 mL Gefäß mit einer genau eingewogenen Menge von Lewatit M500 in Acetatform in Kontakt gebracht. Das Austauscherharz wurde dafür zwischen Filterpapierbögen oberflächlich getrocknet. Dies entspricht der Form, in der die Kapazität für dieses Harz bekannt ist. Für die meisten Experimente wurden mindestens die Verhältnisse

$[\text{NTf}_2]^- : [\text{CH}_3\text{COO}]^-$ von 0,5; 0,75; 1,0; 1,5; und 2 in Kontakt gebracht. Zur Einstellung des Ionenaustauschgleichgewichtes wurden die Gefäße dicht verschlossen und durch Rühren für mindestens zwei Stunden gut durchmischt. Die Lösung wurde anschließend vom Harz abfiltriert und das Filtrat weitestgehend vom Lösungsmittel befreit. 20 mg des Rückstandes wurden dann thermogravimetrisch auf seine Zusammensetzung untersucht.

Analog zu diesem Vorgehen wurden aus 9,783 g $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ und Ethanol oder einer Mischung Ethanol:Wasser 1:1 im 50 mL Maßkolben Lösungen (0,5 M) hergestellt. 10 mL dieser Lösung wurden dann für die Experimente analog zu den oben beschriebenen verwendet.

Vergleichbare Experimentserien mit Variation der Temperatur wurden so durchgeführt, dass die Mischungen während der Einstellung des Gleichgewichtes in einem Wasserbad von 60 °C gelagert und auch bei dieser Temperatur filtriert wurden. Auf Lösungsmittelverluste der warmen Filtrate musste nicht geachtet werden, da mit Hilfe der thermoanalytischen Untersuchung nur Ionenverhältnisse und keine absoluten Konzentrationen gemessen wurden.

Für Experimente in purem entionisiertem Wasser konnten auf Grund der Unlöslichkeit von $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ keine Lösungen definierter Konzentration hergestellt werden. In diesem Fall wurden Mischungen aus 391,3 mg oder 1,957 g Ionische Flüssigkeit und 9 mL Wasser verwendet (0,11 bzw. 0,55 mol_{IL}/L_{Wasser}), was nur ungefähr einer Zielkonzentration von 0,1 M oder 0,5 M nach dem Anionenaustausch entspricht.

$[\text{NTf}_2]/[\text{BF}_4]\text{-Cl}$ Gleichgewicht an Lewatit M500

Analog zum $[\text{NTf}_2]/[\text{CH}_3\text{COO}]$ -Gleichgewicht wurden hier Lösungen von $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ oder $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$ in Wasser, Wasser:Ethanol 1:1 oder Ethanol mit Lewatit M500 in Chloridform ins Gleichgewicht gebracht. Aus dieser Mischung wurden definierte Volumen der Lösung entnommen und die Konzentration an Chlorid durch Titration bestimmt.

Experimente mit $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ und Wasser wurden durch Mischen von Austauschharz mit der zweiphasigen Mischung aus Ionischen Flüssigkeit und Wasser durchgeführt. Die Mischung hat hier eine Zusammensetzung von 0,1 mol_{IL}/L_{Wasser}.

Experimente bei 60 °C wurden analog den Untersuchungen des $[\text{NTf}_2]/[\text{CH}_3\text{COO}]$ -Gleichgewichtes durchgeführt, wobei die Probe für die Chloridkonzentration direkt aus der Mischung entnommen wurde.

Regeneration von Lewatit M500 mit $[\text{NTf}_2]$ -Beladung

Die Untersuchung hatte das Ziel, $[\text{NTf}_2]^-$ möglichst vollständig aus dem Harz zu entfernen und das Harz in Chloridform zu erhalten. In Maßkolben wurden Lösungen (0,5 M) von Chloridsalzen (KCl , $[\text{NH}_4]\text{Cl}$, $[\text{C}_{1,1,1,1}\text{N}]\text{Cl}$, $[\text{C}_{4,4,4,4}\text{N}]\text{Cl}$ und $[\text{C}_{4,4,4}\text{NH}]\text{Cl}$) hergestellt und der Chloridgehalt durch Titration überprüft. $[\text{C}_{4,4,4}\text{NH}]\text{Cl}$ wurde durch Neutralisation von Tributylamin mit HCl (Äquivalenzpunkt $\text{pH} = 5$) erhalten. 0,5 g des Austauscherharzes in $[\text{NTf}_2]$ -Form wurden mit 2 mL bzw. 10 mL der Chloridlösungen gemischt (dies entspricht $\text{Cl}:[\text{NTf}_2] = 1:1$ bzw. $5:1$), für zwei Stunden gerührt, abfiltriert und die Abnahme der Chloridkonzentration in der wässrigen Lösung durch Titration verfolgt. Die $[\text{C}_{4,4,4,4}\text{N}]^-$ - und $[\text{C}_{4,4,4}\text{NH}]^-$ -Kationen bilden unlösliche Verbindungen mit $[\text{NTf}_2]^-$, so dass hier vor der Filtration verdünnt werden musste. Experimente bei $70\text{ }^\circ\text{C}$ wurden so durchgeführt, dass die Mischungen in einem temperierten Wasserbad bis zur Gleichgewichtseinstellung gerührt und ohne Abkühlen filtriert wurden.

3.4.2 Gleichgewichte an schwach basischen Austauschern

Anionenaustausch an schwach basischen Harzen

Für die Untersuchung dieser Harze im Hinblick auf ihre Eignung im Satzbetrieb wurde die folgende allgemeine Vorgehensweise verwendet.

Da die Kapazität des Harzes nur als Richtwert aus Herstellerangaben bekannt ist, wurde die Menge an Austauscherharz für alle Experimente so festgelegt, dass weniger als 50 % der Kapazität des Harzes genutzt wurden. Alle verwendeten schwach basischen Harze haben eine vergleichbare Kapazität. Die Harze wurden in dem feuchten Zustand eingewogen, in dem sie gelagert wurden und von dem der Feuchtigkeitsgehalt genau bekannt ist (Tabelle 6). Aus der Kapazität der trockenen Harze laut Hersteller von rund 5 mol/kg und dem Feuchtigkeitsgehalt der feuchten Harze von etwa 50 Gew.-% ergibt sich eine Kapazität von $2,5\text{ mol/kg}$ des feuchten Harzes. Die maximal 50 %ige Auslastung des Harzes entspricht somit $1,25\text{ mol}$ auszutauschendem Anion pro kg Austauscher. An Hand dieser Parameter wurde festgelegt, dass Mischungen von maximal $1,1\text{ mol}_{\text{IL}}/\text{kg}_{\text{Austauscher}}$ verwendet werden, was den geforderten Puffer an funktionellen Gruppen garantiert.

$3,2\text{ mmol}$ der Ionischen Flüssigkeit wurden eingewogen ($\pm 0,005\text{ g}$) und mit 8 mL Wasser gemischt oder in 8 mL Wasser gelöst, was einer Zusammensetzung von $0,4\text{ mol}_{\text{IL}}/\text{L}_{\text{Wasser}}$ entspricht. Im Fall schlecht löslicher Ionischer Flüssigkeiten bildete sich ein flüssig-flüssig Zweiphasensystem aus. Diese Mischungen wurden mit $3,2\text{ mmol}$ Säure versetzt und das

Gefäß luftdicht verschlossen (Tabelle 7). Weiterhin wurden dann genau 3 g ($\pm 0,02$ g) des schwach basischen Austauschers (Dowex M43, Amberlite IRA67 oder Lewatit MP62) direkt in die Mischung eingewogen, das Gefäß mit Inhalt gewogen und wieder dicht verschlossen. Die Zusammensetzung der Mischung entsprach immer $0,4 \text{ mol}_{\text{Säure}}/\text{L}_{\text{Wasser}}$, $1,07 \text{ mol}_{\text{IL}}/\text{kg}_{\text{Austauscher}}$ und $0,375 \text{ kg}_{\text{Austauscher}}/\text{L}_{\text{Wasser}}$. Die Angabe der Menge an Wasser bezieht sich immer auf die ursprüngliche Menge des Wassers und bezieht die Wassermenge im Harz nicht mit ein. In einigen Fällen ergeben sich leichte Abweichungen von der gewünschten Zusammensetzung, da nicht immer wasserfreie Säuren verwendet werden konnten (Tabelle 7).

Die so erhaltenen Mischungen wurden bei 160 U/min mindestens zwölf Stunden bei Raumtemperatur auf einer Schüttelplatte gelagert. Anschließend wurde kontrolliert, ob die erhaltene Mischung eine oder zwei flüssige Phasen aufwies. Nach zwei Stunden ruhig Stehen wurden die Gefäße geöffnet und 20 μL Proben aus der wässrigen Phase zur Analyse des Anionenaustausches mittels HPLC und TGA entnommen. In einigen Fällen wurden auch wässrige Proben für ^1H NMR-Messungen, Ionenchromatographie und Fluoridtests entnommen.

Für die Bestimmung der anfänglichen Sättigungskonzentrationen schlecht wasserlöslicher Ionischer Flüssigkeiten in Wasser wurde vor der Zugabe der Säure das Zweiphasensystem aus Wasser und Ionischer Flüssigkeit auf der Schüttelplatte bei 160 U/min für zwei Stunden durchmischt. Dafür wurde das verwendete Gefäß fest verschlossen. Nach weiteren zwei Stunden Ruhen der Probe zur Ausbildung des Zweiphasensystems wurde das Gefäß geöffnet und 20 μL wässrige Probe (obere Phase) zur Analyse entnommen. Um die Änderung der Sättigungskonzentration nach der Zugabe der Säure zu ermitteln, wurden diese Schritte aus Schütteln, Ausbildung der Phasen und Probennahme nach der Zugabe der Säure wiederholt.

Besonderheiten ergaben sich bei der Verwendung von Kohlensäure. Hier wurde nach dem Mischen von Ionischer Flüssigkeit und Wasser direkt das Austauscherharz zugegeben. Anschließend wurde über eine Kanüle CO_2 durch den Deckel in die Mischung geleitet, während die Mischung entweder durch einen Rührfisch gerührt oder auf einer Schüttelplatte bei 160 U/min durchmischt wurde. Eine weitere Kanüle wurde durch den Deckel geführt, um Überdruck zu vermeiden. Das CO_2 der Qualität 4.5 wurde aus einer Gasflasche ohne Flussregler direkt eingeleitet, wodurch keine Daten über den Verbrauch aufgenommen wurden. Der Gesamtmassenverlust der Probe durch Verdampfen von Wasser wurde durch Zugabe der fehlenden Menge Wasser ausgeglichen und die Mischung zwei Stunden Ruhen

gelassen. Nun erfolgte, analog zu den anderen Austauschexperimenten, die Probennahme von 20 μL für HPLC, TGA und teilweise ^1H NMR sowie Ionenchromatographie.

In einigen Fällen, bei denen bei Raumtemperatur keine vollständige Auflösung des Zweiphasensystems erhalten wurde, wurden die Probengefäße weiterhin für acht Stunden bei 60 °C in ein Wasserbad gestellt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur und mindestens zwei Stunden Ruhen der Proben wurden erneut wässrige Proben von 20 μL für HPLC und TGA entnommen und das Gemisch auf sein Phasenverhalten geprüft.

Die verwendeten Ionischen Flüssigkeiten sind im Anhang (Tabelle A1) aufgelistet. Bis auf $[\text{C}_2\text{mim}][\text{HCO}_3]$ wurden in allen Fällen die reinen Ionischen Flüssigkeiten eingewogen. Im Fall von $[\text{C}_2\text{mim}][\text{HCO}_3]$ wurde eine 50 %ige Lösung in Methanol:Wasser 3:2 verwendet und mit 8 mL Wasser gemischt, wodurch sich hier eine etwas geringe Konzentration ergab.

Tabelle 7: Säuren, die für den Anionenaustausch an schwach basischen Austauscherharzen verwendet wurden, deren Einwaage und die resultierende Zusammensetzung der Mischung.

Säure	Gew.-%	3,2 mmol Säure entspricht [mg]	$\text{mol}_{\text{IL}}/\text{L}_{\text{Wasser}}$ in der Mischung
Essigsäure	99	194,1	0,400
Ameisensäure	98	150,3	0,400
HOTf	98	490,0	0,400
CF_3COOH	99	368,5	0,400
$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$	99,5	309,1	0,400
HCl	37	315,3	0,390
HBr	40	647,3	0,381
Propionsäure	99	239,5	0,400
H_2SO_4	96	326,9	0,399
HNO_3	69	292,2	0,396
H_3PO_4	85	368,9	0,397
$\text{HOTs} \cdot \text{H}_2\text{O}$	98	621,1	0,397
HBF_4	50	562,0	0,386
H_2CO_3	CO_2 als Gas eingeleitet*		0,400

* Säure somit nicht auf 3,2 mmol beschränkt

Regeneration von schwach basischen Austauscherharzen mit [NTf₂]-Beladung

Für jedes Experiment wurde Harz (3,79 g Dowex M43 oder 3,77 g Lewatit MP62 jeweils in [NTf₂]-Form) mit einer Beladung von genau 3,2 mmol [NTf₂]⁻ eingewogen. Dies ergab sich aus der Beladung des Harzes mit [NTf₂]⁻, welche in Abschnitt 3.3.2 beschrieben wurde. In einer Experimentserie wurde dieses Harz anschließend mit einem Äquivalent Base (3,2 mmol) als wässrige Lösung mit unterschiedlicher Konzentration (0,1 bis 0,8 M) gemischt. In einer zweiten Serie wurde das Harz mit einem konstanten Volumen von 8 mL mit unterschiedlichen Äquivalenten Base (0,25 bis 8) in Kontakt gebracht. Nach Schütteln der Gefäße für mindestens zwölf Stunden auf einer Rüttelplatte bei 160 U/min wurden 20 µL der wässrigen Lösung mittels TGA untersucht (siehe Abschnitt 3.7, TGA).

Aus den Basen LiOH (Aldrich), NaOH (Lachema), NaHCO₃ und KOH (VWR) wurden direkt wässrige Lösungen hergestellt und die genaue Konzentration mittels Neutralisationstitation gegen 0,1 M HCl bestimmt. Die Basen Li₂CO₃ (Aldrich) und Ca(OH)₂ (Riedel de Haen) wurden direkt in die Mischungen aus Austauscherharz und Wasser eingewogen. Wässrige Lösungen von NH₃ definierter Konzentration wurden durch Verdünnung von wässriger NH₃-Lösung (Merck, 25 %) erhalten.

Analog dazu wurde für die Regeneration in Ethanol so viel [NTf₂]-beladenes Harz (in Ethanol konditioniert, siehe Abschnitt 3.3) eingewogen, dass genau 3,2 mmol [NTf₂]⁻ vorhanden waren. Die Beladung des Harzes mit [NTf₂]⁻ ergibt sich aus der Tatsache, dass sich die Gesamtmenge an [NTf₂]⁻ im Harz bei der Konditionierung mit Ethanol nicht ändert. Anschließend wurde dieses mit einer Suspension aus LiOH (3,2 mmol und 6,4 mmol) in Ethanol (8 mL) gemischt, bei Raumtemperatur geschüttelt und anschließend durch TGA analysiert.

3.4.3 Berechnungen

In Analogie zu Abschnitt 2.2.2 liegt allen Ionenaustauschreaktionen von Anionen an Ionischen Flüssigkeiten die gleiche Reaktion zu Grunde (Gleichung 9), in der ein Edukt-Anion B⁻ in ein Produkt-Anion A⁻ (anfänglich am Harz gebunden) überführt wird und in der durch Nebenreaktionen oder Folgereaktionen wie Hydrolyse auch unerwünschte Anionen entstehen können (NP⁻, Nebenprodukt-Anion). Dieser Austausch wird immer für ein konstantes Kation betrachtet und ist in Gleichung 9 für das [C₂mim]-Kation angegeben.



In den meisten Fällen wird die Zusammensetzung einer wässrigen Lösung im Sinne dieser Reaktion beurteilt. Dafür werden Proben der wässrigen Phase entnommen und mit den in Abschnitt 3.7 aufgeführten Methoden analysiert. Die Kombination des Kations K^+ mit den Anionen B^- , A^- und NP^- wird dementsprechend als Edukt, Produkt und Nebenprodukt des Anionenaustausches bezeichnet.

Dabei werden aus der HPLC-Messung die Gesamtkationenkonzentration c_K und aus der Ionenchromatographie die Konzentrationen der einzelner Anionen c_A , c_B , c_{NP} gleichbedeutend mit der Konzentration der Produkte, Edukte und Nebenprodukte $c_{[K][A]}$, $c_{[K][B]}$, $c_{[K][NP]}$ erhalten. Die Summe aus c_A , c_B , c_{NP} oder $c_{[K][A]}$, $c_{[K][B]}$, $c_{[K][NP]}$ ergibt damit c_K .

Weiterhin kann die Konzentration der einzelnen Ionischen Flüssigkeiten aus den Massen der TGA $m_{[K][A]}$, $m_{[K][B]}$, $m_{[K][NP]}$ bestimmt werden, insofern ihre Molmassen und das Probevolumen V_{Probe} bekannt sind (Gleichung 10). Der prozentuale Massenanteil einzelner Ionischen Flüssigkeiten $\text{Gew.-%}_{[K][A]}$, $\text{Gew.-%}_{[K][B]}$ und $\text{Gew.-%}_{[K][NP]}$ kann direkt aus den Massen der TGA ohne Kenntnis der Molmassen erhalten werden (Gleichung 11). Eine Umrechnung der Massen in prozentuale Molanteile der Komponenten $\text{Mol-%}_{[K][A]}$, $\text{Mol-%}_{[K][B]}$, $\text{Mol-%}_{[K][NP]}$ und damit auch in die Angaben Umsatz, Ausbeute sowie Selektivität erfolgt nach Gleichung 12 und 13. Wenn nur prozentuale Massenanteile bekannt sind, müssen für die Berechnung der prozentualen Molanteile alle Nebenprodukte und ihre Molmassen bekannt sein. Die prozentualen Molanteile ergeben sich auch direkt aus NMR-Daten.

$$c_A = c_{[K][A]} = \frac{m_{[K][A]}}{M_{[K][A]} V_{\text{Probe}}} \quad (10)$$

$$\text{Gew. \%}_{[K][A]} = \frac{m_{[K][A]} \cdot 100 \%}{m_{[K][A]} + m_{[K][B]} + m_{[K][NP]}} \quad (11)$$

$$\text{Mol \%}_A = \text{Mol \%}_{[K][A]} = \frac{c_A \cdot 100 \%}{c_K} = \frac{c_A \cdot 100 \%}{c_A + c_B + c_{NP}} = \frac{m_{[K][A]} / M_{[K][A]} \cdot 100 \%}{\sum_{X=A,B,NP} m_{[K][X]} / M_{[K][X]}} \quad (12)$$

$$\text{Umsatz } U \% = \text{Mol-%}_B \quad \text{Ausbeute } A \% = \text{Mol-%}_A \quad \text{Selektivität } S \% = \frac{A \% \cdot 100 \%}{U \%} \quad (13)$$

Die Konzentrationen, Gew.-% und Mol-% der Edukte (B) und Nebenprodukte (NP) errechnen sich analog zu den gezeigten Gleichungen (10-12) für die Produkte (A). Diese Gleichungen gelten nur für Ionische Flüssigkeiten mit der Stöchiometrie 1:1. Im Fall der 2:1 Stöchiometrie, wie in $[C_2\text{mim}]_2[\text{CO}_3]$ oder $[C_2\text{mim}]_2[\text{SO}_4]$, muss die Molmasse M in Gleichung 10 und 12

durch $M/2$ ersetzt werden. Erhalten wird so der prozentuale Molanteil einer Ionischen Flüssigkeit an der Gesamtkationenkonzentration.

Der Anionenaustausch an stark basischen Austauschern lässt den Austausch mit unterschiedlichen Äquivalenten an auszutauschendem Anion zu. Die Einstellung des Gleichgewichtes mit verschiedenen Überschüssen und Unterschüssen an Austauscherharzäquivalenten lassen sich, wie in Abschnitt 2.2.3 beschrieben, besonders gut in Austauscherisothermen darstellen. Nach den Gleichungen 4 und 5 müssen dafür die Wertveränderlichen x_B und y_B berechnet werden. Für den Austausch $[\text{BF}_4]^-$ in Lösung gegen Chlorid am Harz mit der Stöchiometrie 1:1 stellt x_B den Molenbruch von $[\text{BF}_4]^-$ in Lösung und y_B den Molenbruch für $[\text{BF}_4]^-$ am Austauscherharz dar. Mit der Stoffmenge $[\text{BF}_4]^-$ vor der Einstellung des Gleichgewichtes $n_{0[\text{BF}_4]}$, der Stoffmenge an Chlorid nach der Einstellung des Gleichgewichtes n_{Cl} in Lösung sowie der Stoffmenge von Chlorid am Austauscherharz zu Beginn des Experimentes $\hat{n}_{0\text{Cl}}$ ergibt sich x_B und y_B nach Gleichung 14. Die Stoffmenge $\hat{n}_{0\text{Cl}}$ ergibt sich dabei aus dem Produkt aus Kapazität und Masse des Harzes.

$$x_B = \frac{c_B}{c_B + c_A} = x_{[\text{BF}_4]} \approx \frac{n_{[\text{BF}_4]}}{n_{[\text{BF}_4]} + n_{\text{Cl}}} = \frac{n_{0[\text{BF}_4]} - n_{\text{Cl}}}{n_{0[\text{BF}_4]}}$$

$$y_B = \frac{\hat{c}_B}{\hat{c}_P} = y_{[\text{BF}_4]} \approx \frac{\hat{n}_{[\text{BF}_4]}}{\hat{n}_{0\text{Cl}}} = \frac{n_{\text{Cl}}}{\hat{n}_{0\text{Cl}}} \quad (14)$$

Die angegebenen Gleichungen wurden auch für das Gleichgewicht zwischen $[\text{NTf}_2]$ -Anion und chloridbeladenem Harz verwendet. Diese Bestimmung vernachlässigt das Verhalten der Harze, durch selektive Aufnahme von Elektrolyten Überkapazitäten auszubilden sowie die Volumenänderung der Lösung durch Änderung des Quellungsgrades. Im Fall der Reaktion von $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ mit $[\text{CH}_3\text{COO}]$ -beladenem Harz wurde nicht nur eine Komponente titriert, sondern die Konzentration und das Verhältnis des $[\text{CH}_3\text{COO}]$ -Anions und $[\text{NTf}_2]$ -Anions in Lösung bestimmt. Dadurch wird die Genauigkeit der Berechnung erhöht, da die Summe der Ionen direkt gemessen wird und nicht mit der Ausgangsstoffmenge gleichgesetzt wird. Zusätzlich zu den Fehlern der Chloridtitration oder TGA müssen hier noch Fehler durch Vereinfachungen beachtet werden.

3.5 Maßstabsvergrößerung für den Austausch $[\text{NTf}_2]^-$ gegen $[\text{CH}_3\text{COO}]^-$

Der Anionenaustausch von $[\text{NTf}_2]^-$ gegen $[\text{CH}_3\text{COO}]^-$ am Kation $[\text{C}_2\text{mim}]^+$ mit Hilfe des schwach basischen Harzes Lewatit MP62, wie er experimentell in Abschnitt 3.4.2 beschrieben ist, wurde in seinem Maßstab vergrößert. Dafür wurden anstatt der 3,2 mmol Ionischen Flüssigkeit 0,32 mol und 0,64 mol $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ umgesetzt.

In einem 2-L-Glasgefäß wurden 800 mL Wasser mit 125,2 g (0,32 mol) $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ und 19,4 g Eisessig (99 %ig, 0,32 mol) gemischt. Weiterhin wurden 300 g gewaschenes Lewatit MP62 (50 Gew.-% Wasser) in Form der freien Base zugegeben. Der erhaltene Ansatz wurde für sieben Stunden auf einer Schüttelplatte bei 100 U/min durchmischt. Die wässrige Lösung wurde vom Austauscherharz abfiltriert (Vakuumfiltration, Fritte), vollständig eingengt und der Rückstand (Ionische Flüssigkeit mit $[\text{CH}_3\text{COO}]^-$ -Anion) gewogen und analysiert. Das Austauscherharz wurde wieder in das Glasgefäß gegeben und mit 400 mL Wasser versetzt und erneut durch Schütteln (Schüttelplatte 100 U/min) durchmischt. Die durch anschließende Filtration erhaltene wässrige Lösung (1. Waschwasser) wurde ebenfalls vollständig eingengt und der Rückstand analysiert. Das beschriebene Waschen des Harzes mit 400 mL Wasser wurde noch weitere dreimal durchgeführt. Nach dem 4. Waschvorgang konnte nach Einengen kein Rückstand im Waschwasser gefunden werden. Die Vereinigung aller Konzentrate ergab eine Ausbeute von mehr als 99 % Ionische Flüssigkeit $[\text{C}_2\text{mim}][\text{CH}_3\text{COO}]$.

Zur Regeneration wurde das erhaltene Harz Lewatit MP62 mit 0,32 mol $[\text{NTf}_2]$ -Beladung (38 Gew.-% H_2O) anschließend in dem 2-L-Gefäß mit 800 mL LiOH-Lösung (0,32 mol) gemischt und bis zur Konstanz der Leitfähigkeit geschüttelt (Schüttelplatte 100 U/min). Die erhaltene wässrige Lösung wurde über eine Fritte abfiltriert mit 2 M HCl neutralisiert, auf definiertes Volumen gebracht und der $[\text{NTf}_2]$ -Gehalt bestimmt (TGA). Das Austauscherharz wurde anschließend bis zur Einstellung konstanter Leitfähigkeit mit 400 mL Waschwasser geschüttelt. Dieses Waschwasser wurde abfiltriert und wie die erste wässrige Lösung aufbereitet und analysiert. Es erfolgten weitere Waschschrte mit 400 mL Wasser. Nach Wiederholung der alkalischen Behandlung mit weiteren 0,16 mol LiOH in 400 mL Wasser und zwei Waschschrten mit 400 mL Wasser wurden insgesamt 0,27 mol $[\text{NTf}_2]^-$ ($84 \pm 6 \%$) zurückerhalten.

Das beschriebene Experiment wurde unter Verdopplung aller Konzentrationen wiederholt. Mit 600 g Lewatit MP62 (50 Gew.-% H_2O), 0,64 mol (250,4 g) $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ und 0,64 mol (38,82 g) 99 %igem Eisessig in 800 mL Wasser wurden nach viermaligem Waschen mit 400 mL Wasser in der Summe 0,634 mol $[\text{C}_2\text{mim}][\text{CH}_3\text{COO}]$ gewonnen (Ausbeute $> 99 \%$).

Die Regeneration mit 0,64 mol LiOH in 800 mL Wasser und 0,32 mol LiOH in 400 mL Wasser und fünf Waschschritten mit 400 mL Wasser ergab in der Summe eine Rückgewinnung von 68 ± 5 % [NTf₂]⁻.

3.6 Wasserlöslichkeit von [C₂mim][NTf₂] bei variierenden Bedingungen

In ein Gefäß wurden 1 g [C₂mim][NTf₂] und 8 mL Wasser gegeben. Dieses Verhältnis garantierte ein flüssig-flüssig Zweiphasensystem. Nach guter Durchmischung wurden verschiedene Salze in Schritten von 0,1 mol/L_{Wasser} zugegeben (bis 1 mol/L_{Wasser}). Alternativ wurden organische Lösungsmittel zugegeben (80, 400, 800, 1600, 2400, 3200, 4000 und 8000 µL). In beiden Fällen wurden die erhaltenen Mischungen bei 160 U/min für zwei Stunden auf einer Schüttelplatte durchmischt. Zur Phasenabscheidung mussten die Gefäße anschließend über Nacht bei Raumtemperatur stehen. Zur HPLC-Bestimmung der Konzentration von [C₂mim][NTf₂] in der wässrigen Phase (zumeist die leichtere Phase) wurden 20 µL Probe entnommen. Auf Grund der partiellen Löslichkeit der verwendeten organischen Lösungsmittel in der wässrigen Phase und Änderung der Dichte durch gelöste Salze kann es zu einer geringen Änderung des Volumens der wässrigen Phase kommen. Dies musste bei Interpretation der erhaltenen Konzentrationen berücksichtigt werden.

3.7 Analytik der Anionenaustauschversuche

3.7.1 HPLC

Für die Konzentrationsbestimmung der Kationen in Lösungen von Ionischen Flüssigkeiten wurden 20 µL Probe mit 980 µL einer 1:1-Mischung Methanol/H₂O (V/V) verdünnt und mit HPLC (Jasco) untersucht. Für alle Schritte wurden entionisiertes Wasser und frisches Methanol (VWR HiPerSolv) oder redestilliertes Methanol (< 1 % Wasser nach KF-Titration) verwendet. Von allen Proben wurden 5 µL in einer 100 µL Probenschleife mit dem Eluenten vermischt und über eine unpolare Säule (Jasco, Kromasil-100 C18 5µm, 250x4,0 mm) eluiert und mit einem UV-Detektor (Jasco MD-2010 Plus) bei einer Messwellenlänge von 220 nm quantifiziert. Die Elution erfolgte mit 1 mL/min bei 30 °C isokratisch mit einer 1:1-Mischung aus Methanol und wässrigem Phosphatpuffer (0,1 M, pH = 5). Für die Kalibration der verschiedenen Kationen wurden Ionische Flüssigkeiten hoher Reinheit verwendet (Tabelle 8). Die Verwendung von Ionischen Flüssigkeiten mit [BF₄]-Anion als Referenzmaterial stellt hier kein Problem dar, zumal die Anionenhydrolyse (siehe z.B. Abschnitt 4.2.2) in wässriger Lösung die Kationenkonzentration unbeeinflusst lässt. Die Kalibration wurde in

unregelmäßigen Abständen und bei Wechsel der Bedingungen überprüft. Die überwiegende Zahl der Messungen wurde als Einzelbestimmung durchgeführt, da in allen Doppelbestimmungen nur relative Abweichungen von weniger als 1 % gefunden wurden. Der relative Fehler der Methode, welcher sich aus Pipettierfehlern, Verdünnungsfehlern und fehlerhaften Basislinien zusammensetzt, liegt bei $\pm 2,5$ %. Störende Einflüsse wurden durch Methylimidazol ($t_{RT} = 2$ min, $\lambda_{max} = 208$ nm) bzw. Pyridin ($t_{RT} = 2$ min) und die Anionen $[N(CN)_2]^-$, Br^- und $[NO_3]^-$ verursacht ($t_{RT} = 1,8$ min, $\lambda_{max} < 200$ nm). Weitere Informationen zur Kalibration sind in Tabelle A4 im Anhang zu finden.

Tabelle 8: Ionische Flüssigkeiten für die Kalibration der verschiedenen Kationen an der HPLC mit Herkunft, Reinheit laut Hersteller, Wassergehalt nach KF-Titration, Retentionszeit und λ_{max} .

Kation	Anion	Herkunft	Qualität	H ₂ O _{KF} [Gew.-%]	t _{RT} [min]	λ_{max} [nm]
$[C_2mim]^+$	$[CF_3COO]^-$	Merck	Hochrein	0,004	1,8	212
$[C_2dmim]^+$	Cl^-	Merck	Synthese	1,15	1,8	212
$[C_2dmim]^+$	$[BF_4]^-$	Merck	Synthese	1,62	1,8	212
$[C_6mim]^+$	$[BF_4]^-$	Merck	Synthese	0,03	3,7	212
$[C_6dmim]^+$	$[BF_4]^-$	Merck	Synthese	0,02	3,8	212
$[C_8mim]^+$	$[PF_6]^-$	Merck	Hochrein	0,35	12	212
$[C_4py]^+$	$[BF_4]^-$	Merck	Synthese	0,54	2,0	212

3.7.2 Ionenchromatographie

Die Ermittlung der Konzentration der verschiedenen Anionen in wässriger Lösung wurde von der Firma Iolitec durchgeführt. Dafür wurden 40 μ L Probe aus der wässrigen Phase entnommen. Die Analyse der Ionen erfolgte nach Verdünnung 1:10 mit wässriger Carbonatpufferlösung. Die Bestimmungsgrenze für $[NTf_2]$ -Anionen liegt unter diesen Bedingungen bei 0,002 mol/L. Von wenigen Proben konnte der $[NTf_2]$ -Gehalt aus unverdünnten Proben bestimmt werden, wobei hier eine Bestimmungsgrenze von 0,2 mmol/L angegeben wurde. Unter den verwendeten Bedingungen wurde eine Interferenz der Anionen F^- und $[CH_3COO]^-$ und eine schlechte Trennung für $[CH_3SO_3]^-$ und $[CH_3COO]^-$ erhalten. Die Anionen $[HCO_3]^-$, $[CO_3]^{2-}$, und $[OH]^-$ konnten auf Grund des verwendeten Puffersystems nicht quantifiziert werden.

3.7.3 TGA

Im Allgemeinen erfolgten alle thermogravimetrischen Messungen an einem Gerät der Firma Shimadzu (DTG-60) unter Spülung der Probenkammer und des Waagenraums mit einem Stickstoffstrom (5.0) von 30 mL/min. Alle Messungen wurden in entfetteten und gereinigten Platintiegeln durchgeführt. Die temperaturabhängige Leermasse aller Tiegel wurde aufgenommen und als Basislinie von den gemessenen Ergebnissen subtrahiert. Der absolute Fehler der Waage entsprach $\pm 10 \mu\text{g}$, was vor allem auf Schwankungen durch Erschütterungen in der Umgebung des Gerätes zurückgeht.

Für die Differenz-Thermoanalyse (DTA) wurde hochreines $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ als Referenz in einer Parallelkammer verwendet. Durch diese Messmethode werden Informationen zur Wärmetönung eines Übergangs oder Zerfalls der Probe erhalten.

Je nach Experiment und Analysenproblematik wurden unterschiedliche Temperaturprogramme mit unterschiedlichen Probenmengen und Probenvorbereitungen entwickelt. In Tabelle 9 sind alle Messprogramme und Bedingungen zusammengestellt.

Tabelle 9: Messbedingungen der TGA für die Bestimmung von [NTf₂]-Verbindungen und Mischungen von Ionischen Flüssigkeiten (IL) mit unterschiedlichen Anionen.

Analyse	Probenmenge	Temperaturprogramm	Bedingung	Probenvorbereitung
A: IL-Mischung [C ₂ mim][CH ₃ COO]/ [NTf ₂]	20-40 mg	20 °C/min bis 120 °C, 10 min konstant, 30 °C/min bis 650 °C	N ₂ , 30 mL/min	Trockene IL- Mischung
B: IL-Mischungen in wässriger Lösung	20 μL	20 °C/min bis 110 °C, 10 min konstant, 15 °C/min bis 650 °C	N ₂ , 30 mL/min	mind. 8 h Trocknung*
C: [NTf ₂]- Verbindungen in wässrigen Lösungen	20 μL	20 °C/min bis 110 °C, 10 min konstant, 15 °C/min bis 650 °C	N ₂ , 30 mL/min	4 μL HCl (2 M) und mind. 8 h Trocknung*
D: [NH ₄][NTf ₂] in wässrigen Lösungen	20 μL	20 °C/min bis 110 °C, 10 min konstant, 15 °C/min auf 650 °C	N ₂ , 30 mL/min	mind. 8 h Trocknung*

* Die Tiegel mit der wässrigen Lösung wurden offen an der Raumluft stehen gelassen, wobei das Wasser fast vollständig verdampfte.

Während der ersten Temperaturkonstanz (110 bzw. 120 °C) erfolgt die vollständige Trocknung der Proben. Die zweite Heizrate ermöglicht die thermische Zersetzung der Komponenten.

Das Programm A wurde für die Untersuchung der Anionenzusammensetzung von Mischungen aus den Ionischen Flüssigkeiten $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ und $[\text{C}_2\text{mim}][\text{CH}_3\text{COO}]$ verwendet, die unter diesen Bedingungen zwischen 350 und 550 °C sowie zwischen 150 und 350 °C zerfallen. Beide Ionischen Flüssigkeiten sind thermisch vollständig zersetzbar und ihr Massenanteil in der Mischung kann so aus dem Verlauf der TGA-Kurve bestimmt werden. Die Massen an $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ und $[\text{C}_2\text{mim}][\text{CH}_3\text{COO}]$ in der Probe werden dafür direkt abgelesen und die Zusammensetzung berechnet. In Abbildung 10 ist eine Beispielmessung für eine Mischung aus 30 Gew.-% $[\text{C}_2\text{mim}][\text{CH}_3\text{COO}]$ und 70 Gew.-% $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ sowie eine Korrelation der Zusammensetzung zwischen definiert hergestellten Mischungen und den gefundenen Werten dargestellt. Es wurde ein absoluter Fehler von ± 2 Gew.-% bezogen auf $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ beobachtet.

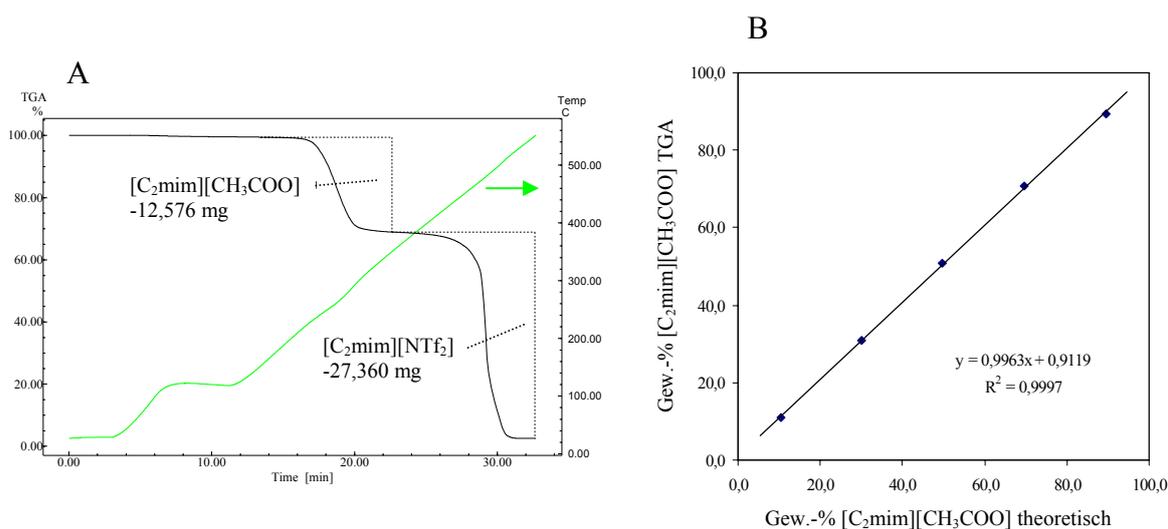


Abbildung 10: A: Beispiel einer TGA-Zerfallskurve mit Programm A (Tabelle 9) und einer Mischung aus $[\text{C}_2\text{mim}][\text{CH}_3\text{COO}]$ und $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$.
 B: Korrelation zwischen dem prozentualen Gewichtsanteil in der Mischung und dem TGA-Messergebnis.

Für die Ermittlung von Anionenzusammensetzungen verschiedener Ionischer Flüssigkeiten in wässriger Lösung wurde Messprogramm B (Tabelle 9) verwendet. Hierbei wurden direkt 20 μL der wässrigen Probe entnommen und in die Platintiegel gegeben. Das Wasser verdampfte bei Raumtemperatur innerhalb von acht Stunden bei offenem Tiegel und der Rückstand aus Ionischer Flüssigkeit wurde mit dem angegebenen Programm gemessen. Die Phase konstanter Temperatur zur Entfernung flüchtiger Bestandteile wurde hier auf 110 °C festgelegt, um empfindliche Substanzen wie $[\text{C}_2\text{mim}][\text{OH}]$ nicht vorzeitig zu zersetzen. Der gegenüber Programm A langsamere 2. Temperaturanstieg lieferte schmalere Zerfallsbereiche

und damit eine bessere Auflösung. In Abbildung 11 sowie in Tabelle A3 im Anhang sind einige Zersetzungstemperaturen für Ionische Flüssigkeiten mit dem $[C_2mim]$ -Kation veranschaulicht, wie sie unter den Bedingungen von TGA-Programm B gemessen wurden.

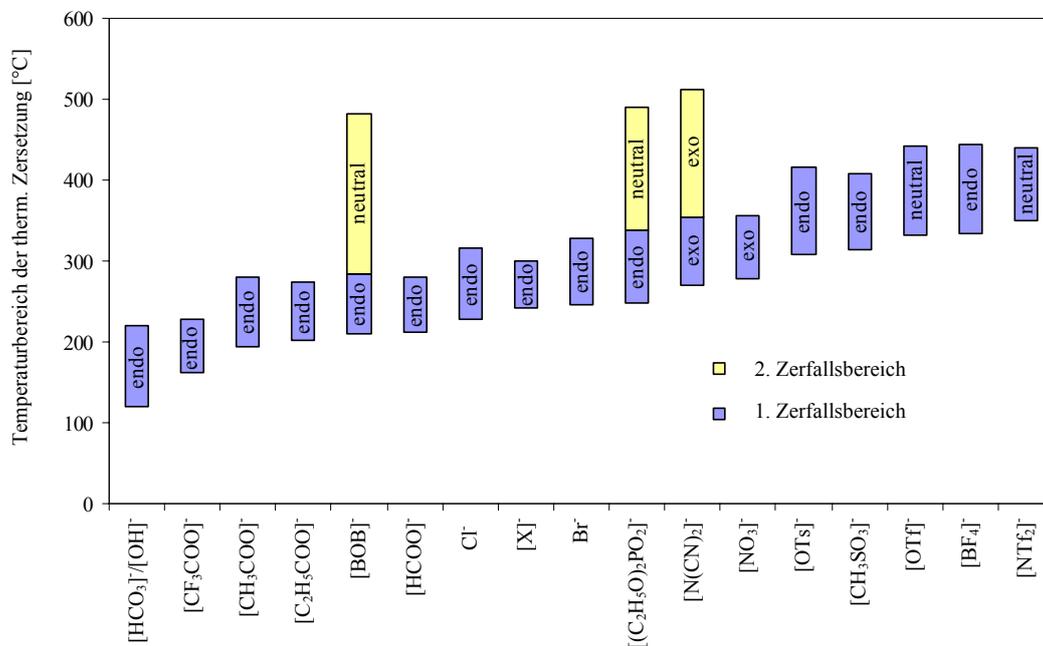


Abbildung 11: Temperaturbereich der Zersetzung der Ionischen Flüssigkeiten (IL) mit $[C_2mim]$ -Kation unter den Bedingungen B von Tabelle 9 (jeweils ca. 1 mg IL) und die Wärmetönung (DTA) der Zersetzung (exotherm, endotherm oder in der Summe neutral).

Alle Ionischen Flüssigkeiten mit dem $[C_2mim]$ -Kation zerfallen vollständig. Für die Anionen $[BOB]^-$, $[(C_2H_5O)_2PO_2]^-$ und $[N(CN)_2]^-$ wurde eine zweistufige Zerfallskinetik beobachtet, was sich mit Erfahrungen aus der Literatur deckt.¹⁷¹ Dadurch ergeben sich für diese drei Anionen sehr breite Temperaturbereiche für den thermischen Zerfall. Kombinationen von Ionischen Flüssigkeiten mit den genannten Anionen und anderem Kation als $[C_2mim]^+$ können abweichende Zersetzungstemperaturen aufweisen. Wie in Abschnitt 2.3 gezeigt wurde, ist die Zersetzungstemperatur hauptsächlich von der Wahl des Anions abhängig, womit die angegebenen Werte für das $[C_2mim]$ -Kation zumindest auch als Richtwert für andere Kationen verwendet werden konnten. Die Zuordnung der Signale ist in den meisten Fällen jedoch eindeutig, da sich die relative Reihenfolge der Zersetzungstemperatur nicht ändert. In einer Mischung aus $[Kation][HCO_3]$ und $[Kation][NTf_2]$ wurde für das $[NTf_2]^-$ immer die größere thermische Stabilität beobachtet.

In Abbildung 12 A ist der Verlauf des TGA-Signals einer wässrigen Lösung aus $[C_2mim][CH_3COO]$ und $[C_2mim][NTf_2]$ wiedergegeben. Bei dieser Methode ist eine merkliche Restmenge an Wasser in der Probe enthalten, welche jedoch in der

Trocknungsphase gut entfernt wird. Die Trennung zwischen den beiden Ionischen Flüssigkeiten war sehr gut und verbesserte sich weiter bei geringeren Konzentrationen. Die meisten Experimente für den Anionenaustausch an Harzen wurden im Bereich bis 0,4 M durchgeführt. Daher wurde die Korrelation für die Ionische Flüssigkeit $[\text{C}_2\text{mim}][\text{CH}_3\text{COO}]$ zwischen Einwaage und TGA-Signal im Konzentrationsbereich zwischen 0,04 und 0,4 M (0,1 mg bis 1,3 mg in 20 μL) überprüft (Abbildung 12 B). Es ergeben sich Wiederfindungsraten von $100 \pm 2\%$ im oberen Konzentrationsbereich und Wiederfindungsraten mit größerer Unsicherheit im unteren Konzentrationsbereich ($100 \pm 10\%$ bei 0,04 M). Diese Unsicherheiten ergeben sich auch, wenn für das Massensignal der TGA wie bisher der absolute Fehler von $\pm 10\ \mu\text{g}$ und ein relativer Fehler der Methode von $\pm 2,5\%$ angesetzt wird.

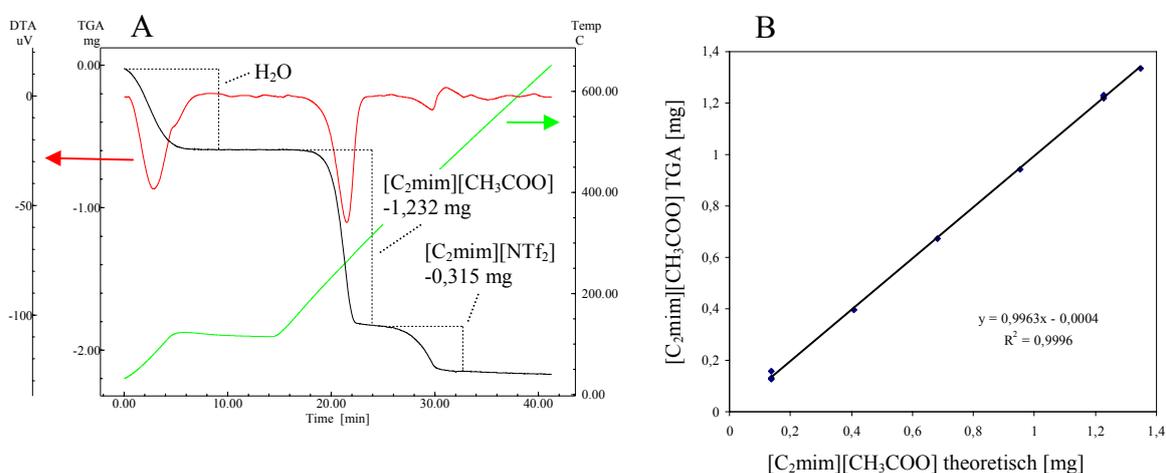


Abbildung 12: A: Beispiel einer TG-Analyse mit DTA-Signal (Mischung aus $[\text{C}_2\text{mim}][\text{CH}_3\text{COO}]$ und $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$, Messprogramm B Tabelle 9).
 B: Korrelation zwischen Einwaage und TGA-Masse von $[\text{C}_2\text{mim}][\text{CH}_3\text{COO}]$.

In Abbildung 12 A ist weiterhin das DTA-Signal angegeben. Gut zu erkennen ist ein endothermes Signal für das Verdampfen von Wasser, ein endothermes Signal für den Zerfall von $[\text{C}_2\text{mim}][\text{CH}_3\text{COO}]$ und das Verdampfen seiner Zerfallskomponenten sowie ein in der Summe neutrales bzw. leicht endothermes Wärmeverhalten für den Zerfall von $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$. Wie aus Abbildung 11 zu entnehmen ist, sind bis auf wenige Ausnahmen alle Kombinationen aus dem $[\text{C}_2\text{mim}]$ -Kation und verschiedenen Anionen mit einem endothermen Massenverlust verbunden. Eine Ausnahme mit sehr exothermen Zerfall bildet $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NO}_3]$, da Ionische Flüssigkeiten mit diesem Anion zu den energiereichen Ionischen Flüssigkeiten zählen.¹⁷² Die Fläche unter dem DTA-Signal kann ebenfalls zur Gehaltbestimmung der einzelnen Komponenten verwendet werden. Durch die Veränderung der Al_2O_3 -Referenzprobe über einen längeren Zeitraum müsste allerdings sehr häufig neu kalibriert werden und das

DTA-Signal von $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ zeigt, dass die Methode nicht für alle Ionischen Flüssigkeiten geeignet wäre. Daher wurde das DTA-Signal nur als Zuordnungshilfe für die Anionen verwendet.

Eine Kalibration der Methode für die Bestimmung der Ionischen Flüssigkeit $[\text{C}_2\text{mim}][\text{HCO}_3]$ hat Wiederfindungsraten von deutlich unter 100 % ergeben. Dies wird durch den Verlust von CO_2 im Bereich unterhalb $110\text{ }^\circ\text{C}$ und der Bildung von $[\text{C}_2\text{mim}][\text{OH}]$ hervorgerufen, welches dann zwischen 120 und $200\text{ }^\circ\text{C}$ vollständig thermisch zersetzt wird (Abbildung 11). Dies muss bei der Berechnung der Konzentration an $[\text{C}_2\text{mim}][\text{HCO}_3]$ berücksichtigt werden. Weiterhin muss berücksichtigt werden, dass $[\text{C}_2\text{mim}][\text{HCO}_3]$ in alkalischen wässrigen Lösungen $[\text{C}_2\text{mim}]_2[\text{CO}_3]$ bildet, welches ebenfalls im Bereich von 110 bis $200\text{ }^\circ\text{C}$ thermisch zerfällt. Eine Trennung der Signale des $[\text{C}_2\text{mim}]$ -Kations mit den Anionen $[\text{OH}]^-$, $[\text{HCO}_3]^-$ und $[\text{CO}_3]^{2-}$ ist nicht möglich. Die untersuchten wässrigen Lösungen besitzen in der Regel pH-Werte zwischen 6 und 8, was weniger als 1 Mol% $[\text{CO}_3]^{2-}$ entspricht.

Die Messprogramme C und D sind auf die Konzentrationsbestimmung von $[\text{NTf}_2]$ -Salzen ausgelegt. Experimentell bedingt fallen zumeist alkalische wässrige Lösungen nach der Regeneration der Austauscherharze an. Diese Lösungen enthalten oft Reste von Basen wie Alkalicarbonat und -hydrogencarbonat sowie Alkalihydroxid. Daher wurden alle Proben mit HCl angesäuert. Alkalihalogenide stören das TGA-Signal nicht und überschüssiges HCl verdampft vollständig unterhalb von $150\text{ }^\circ\text{C}$.

Tabelle 10: Thermische Zersetzung von $[\text{NTf}_2]$ -Salzen (1 mg) unter den Bedingungen C und D (Tabelle 9).

$[\text{NTf}_2]$ -Salz	Thermische Zersetzung [$^\circ\text{C}$]	DTA-Wärmetönung
Li $[\text{NTf}_2]$	384-471	in der Summe neutral
$[\text{NH}_4][\text{NTf}_2]$	220-300	endotherm
Na $[\text{NTf}_2]$	380-517	in der Summe neutral
K $[\text{NTf}_2]$	400-500	in der Summe neutral
Ca $[\text{NTf}_2]_2$	385-470	in der Summe neutral

In Tabelle 10 sind die verschiedenen $[\text{NTf}_2]$ -Salze und die beobachtete Temperaturen für ihren thermischen Zerfall angegeben. Im Gegensatz zu den Ionischen Flüssigkeiten mit $[\text{NTf}_2]$ -Anion wird im Fall der Alkalisalze keine vollständige thermische Zersetzung erwartet. Aus diesen Grund wurde mit wässrigen Lösungen von Li $[\text{NTf}_2]$ kalibriert (Abbildung 13). Es ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen der gefundenen TGA-Masse und der tatsächlichen Masse an Li $[\text{NTf}_2]$. Die Differenz zwischen den theoretischen Werten und den

gefundenen Werten zeigt nicht zersetzte Substanz an, wobei die Masse des Rückstands auf Li_2O hindeutet. Die Tatsache, dass für das $[\text{NTf}_2]$ -Anion eine Zersetzung gefunden wird, macht es möglich, die gefundene Korrelation für die Konzentrationsbestimmung von $[\text{NTf}_2]$ -Alkalisalzen zu verwenden. Aus der TGA-Masse wurde daher über eine Kalibrationsfunktion direkt der Gehalt an $[\text{NTf}_2]$ -Salz berechnet. Die Mehrfachbestimmung einiger Kalibrationspunkte zeigt, dass ein relativer Fehler von $\pm 5\%$ angenommen werden muss, wobei der absolute Fehler der Waage von $\pm 10\ \mu\text{g}$ hinzukommt.

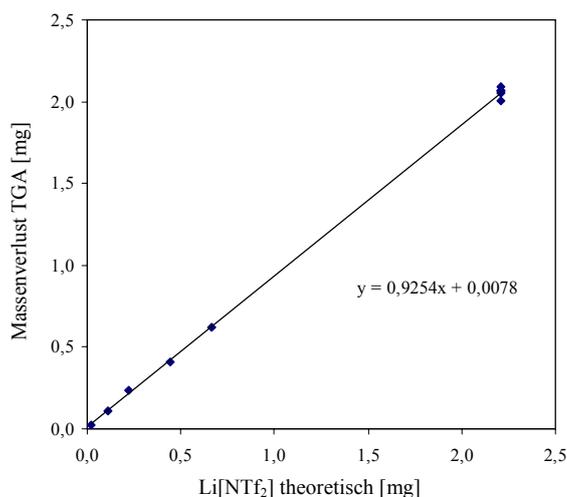


Abbildung 13: Korrelation zwischen der dem beobachteten Massenverlust der TGA und dem tatsächlichen Gehalt an $\text{Li}[\text{NTf}_2]$ in wässrigen Proben ($20\ \mu\text{L}$).

Bei der Analyse von $[\text{NH}_4][\text{NTf}_2]$ (TGA-Programm D, Tabelle 9) musste auf HCl verzichtet werden, da sich hierbei zersetzliches Ammoniumchlorid bildete, welches das $[\text{NTf}_2]$ -Signal überlagert. $[\text{NH}_4][\text{NTf}_2]$ wurde im Gegensatz zu den Alkalisalzen thermisch vollständig zersetzt und ein Überschuss der Base NH_3 verdampft im Bereich bis $110\ ^\circ\text{C}$. Die Konzentration an $[\text{NH}_4][\text{NTf}_2]$ ergab sich so direkt aus der TGA-Masse.

3.7.4 Chloridtitration

Die Bestimmung des Chloridgehaltes erfolgte in wässrigen Lösungen mit Hilfe einer automatisierten Titration (Mettler Toledo Titrator DL 67, Redoxelektrode DM 140-SC) gegen eine $0,1\ \text{M}$ AgNO_3 -Lösung. Hierfür wurden definierte Volumina der Probenlösung in $50\ \text{mL}$ entionisiertem Wasser gelöst und mit $0,1\ \text{mL}$ HNO_3 ($6\ \text{M}$) versetzt. Die Richtigkeit der Methode wurde in regelmäßigen Abständen mit einer Chloridstandardlösung ($1000 \pm 2\ \text{mg/L}$, Merck) überprüft. Im Fall von Proben, die Ionische Flüssigkeiten mit geringer Wasserlöslichkeit enthalten, wurden bis zu 10% Ethanol zugesetzt, um homogene Lösungen zu erhalten. Diese Methode ist selektiv für Chlorid in Abwesenheit von Br^- , I^- , $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ und

[SCN]⁻. Die automatische Äquivalenzpunkterkennung liefert Genauigkeiten von ± 2 mg/L Chlorid.

3.7.5 Fluoridnachweis

Der Nachweis von Fluoridionen in wässrigen Lösungen erfolgte photometrisch (Photometer Merck SQ 118) mit Hilfe eines standardisierten Küventtentests (Merck, Nr. 14598). Die Methode ist für eine quantitative Bestimmung in 2 mL Probe im Bereich von 1 mg/L bis 20 mg/L F⁻ ausgelegt. Für die Bestimmung höherer Konzentrationen wurden gezielt verdünnte Proben hergestellt.

3.7.6 ¹H NMR, ¹⁹F NMR

Für die Untersuchung der Anionenzusammensetzung der Ionischen Flüssigkeiten in wässriger Lösung wurden 0,5 mL der wässrigen Phase direkt in 5 mm NMR-Röhrchen (Norell S-200-7) überführt. Das NMR-Röhrchen wurde weiterhin mit einer Innenkapillare (Norell, NI5CCl-B, 60 μ L), gefüllt mit Aceton-d₆, versehen. ¹H NMR-Spektren wurden bei 200 MHz aufgenommen. Bei [C₂mim]-Kationen wurde das Integral des C8-CH₃ Signals (Ethylgruppe) unter Beachtung der Protonenzahl mit den Integralen der Anionen ins Verhältnis gesetzt. Im Fall anderer Kationen konnten andere, möglichst ungestörte, Signale verwendet werden. Aus diesem Verhältnis lässt sich der prozentuale Molanteil der Anionen am Gesamtgehalt der Ionischen Flüssigkeit in Lösung feststellen. Die Genauigkeit hängt von der Trennbarkeit der Signale, von der Güte der Basislinie, der Lage der Integrationsgrenzen und von der Phasenkorrektur ab. Durch Wiederholung dieser Schritte konnte nach 20 Durchläufen ein Fehler von ± 2 % für die Integralverhältnisse ermittelt werden, wobei der größte Fehler durch die Lage der Integrationsgrenzen entsteht. Eine weitere mögliche Fehlerquelle stellt die Anwesenheit von freier Säure des entsprechenden Anions dar. ¹H gekoppelte ¹⁹F NMR-Spektren wurden mit dem gleichen Spektrometer gemessen. Aus den Integralen der fluorierten Anionen wurde deren Molanteil bestimmt.

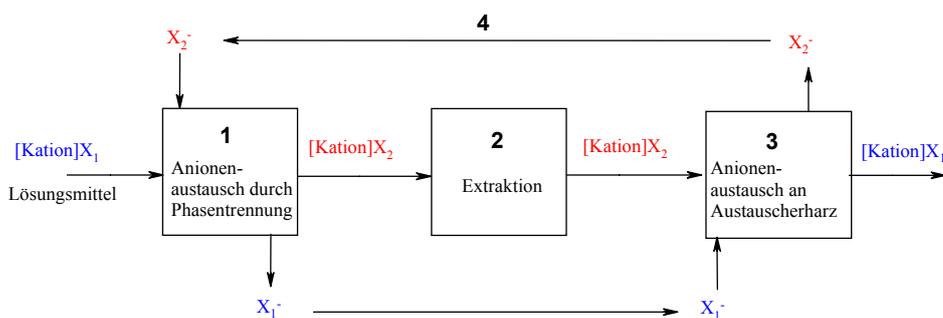
4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Vorbetrachtung und Strategie

Wie im Einleitungs- und Grundlagenteil ausführlich dargestellt wurde, hat sich die Abtrennung von hydrophilen Ionischen Flüssigkeiten aus wässrigen Lösungen als Hindernis bei der Arbeit mit Ionischen Flüssigkeiten herausgestellt. Im gleichen Sinne gilt dies auch für die Abtrennung von polaren, gut wasserlöslichen Reaktionskomponenten oder Verunreinigungen aus hydrophilen Ionischen Flüssigkeiten. Neben einigen vielversprechenden Ansätzen, wie sie im Theorieteil dieser Arbeit aufgezählt und erläutert wurden, ist ein Verfahren von Interesse, mit dem hydrophile Ionische Flüssigkeiten reversibel in hydrophobe Ionische Flüssigkeiten überführt werden können. Diese Umwandlung macht eine Reinigung der Ionischen Flüssigkeiten mit Wasser auf extraktivem Wege möglich. Die Ausführungen in Abschnitt 2.1 zeigen, dass gerade die Extraktion der Ionischen Flüssigkeiten eine einfache, etablierte und damit wirtschaftliche Methode zur Produkttrennung und Reinigung darstellt. Zur Beurteilung eines Prozesses, wie er in dieser Arbeit angestrebt wird, müssen alle Zusatzschritte für die reversible Umwandlung der Ionischen Flüssigkeit mitgerechnet werden, wodurch eine der Methoden in Abschnitt 2.1 in der Summe wirtschaftlicher sein kann.

Grundlegendes Ziel ist somit die Suche nach einer einfachen Methode für die Änderung der Eigenschaften der Ionischen Flüssigkeit. Eine weitere Forderung an den Prozess ist, neben der möglichst verlustfreien Arbeitsweise, die Vermeidung von unnötigen Umweltrisiken.

Wie in Abschnitt 2.4 gezeigt wurde, werden die hydrophilen und hydrophoben Eigenschaften der Ionischen Flüssigkeiten durch die Struktur des Kations und im größeren Maße durch das verwendete Anion bestimmt. Somit sollte der reversible Austausch der Anionen die Eigenschaften der Ionischen Flüssigkeiten so modifizieren, dass sie sich aus Wasser abtrennen lassen. Der Prozess auf Basis eines Anionenaustausches ist in Schema 4 dargestellt und besteht aus den drei Schritten: 1) Austausch des hydrophilen gegen ein hydrophobes Anion mit Phasentrennung, 2) Extraktion der hydrophoben Ionischen Flüssigkeit mit polaren Lösungsmitteln wie Wasser zur Entfernung polarer Verunreinigungen und 3) Anionenaustausch des hydrophoben gegen das ursprüngliche hydrophile Anion.



Schema 4: Theoretischer Kreislauf für die Aufarbeitung einer hydrophilen Ionischen Flüssigkeit $[Kation]X_1$ durch Umwandlung in eine hydrophobe Ionische Flüssigkeit $[Kation]X_2$.

Anionen, mit denen Ionische Flüssigkeiten hydrophobe Eigenschaften bekommen, sind nach Abschnitt 2.4 schwach koordinierende und perfluorierte Anionen. Für Schritt 1 (Schema 4) sollten danach die Anionen $X_2 = [PF_6]^-$, $[NTf_2]^-$, $[CTf_3]^-$ und $[(C_2F_5)_3PF_3]^-$ am besten und $[BF_4]^-$ oder $[OTf]^-$ im geringeren Maße geeignet sein. So ist gerade für Ionische Flüssigkeiten mit diesen Anionen die Synthese durch Phasenabscheidung aus wässriger Lösung bekannt. Dafür werden Alkalisalze oder Säuren wie $Li[NTf_2]$,¹⁷³ $Li[CTf_3]$ ¹⁷⁴, $H[(C_2F_5)_3PF_3]$ ¹⁷⁵ oder HPF_6 mit wässrigen Lösungen von hydrophilen Ionischen Flüssigkeiten (meist Halogenidanionen) gemischt.¹⁷⁶ Aus dieser Mischung bildet sich ein flüssig-flüssig Zweiphasensystem. Die eine Phase ist eine wässrige Lösung der gebildeten Alkalihalogenide oder entsprechenden Säuren und die zweite Phase ist die resultierende hydrophobe Ionische Flüssigkeit. Der Anionenaustausch verläuft in allen Fällen schnell und je nach Löslichkeit des Produktes in Wasser weitestgehend vollständig. Triebkraft für den Anionenaustausch ist die Bildung von Anionen-Kationenpaaren weich-weich (Ionische Flüssigkeit) und hart-hart (Alkalihalogenid). Die große Hydratationsenthalpie der Alkalihalogenide und die Entropiezunahme bei der Abscheidung der Ionischen Flüssigkeit sind wichtige Faktoren. Für die Anionen $[BF_4]^-$ und $[OTf]^-$ ist dieser Anionenaustausch unter Phasenabscheidung aus wässriger Lösung bei Raumtemperatur nur im Fall von ebenfalls hydrophoben Kationen zu erreichen. So sind die Ionischen Flüssigkeiten dieser Anionen mit den Kationen $[C_2mim]^+$ und $[C_4mim]^+$ mit Wasser bei RT vollständig mischbar.^{17,177,178} Als hydrophobe Kationen zählen Kationen mit langen Alkylresten oder guter Ladungsdelokalisierung oder -abschirmung (siehe Abschnitt 2.4). Neben den genannten sind noch weitere Anionen wie $[(C_2F_5SO_2)_2N]^-$,^{11,179} $[C(CN)_3]^-$,²¹ oder $[Ph_4B]^-$ möglich,¹⁷⁹ die durch ihre Eigenschaften hydrophobe und damit schlecht wasserlösliche Ionischen Flüssigkeiten bilden (siehe Tabelle A2 im Anhang).

Schritt 2 in der Kreisführung der Ionischen Flüssigkeiten (Schema 4) ist die Extraktion der hydrophoben Ionischen Flüssigkeit mit Wasser oder anderen polaren Lösungsmitteln.

Dadurch lassen sich Verunreinigungen oder Reaktionskomponenten aus der Ionischen Flüssigkeit entfernen.

Sowohl der erste Anionenaustausch als auch die folgende Extraktion mit Wasser ist nur dann verlustfrei, wenn die hydrophobe Ionische Flüssigkeit vollständig wasserunlöslich ist. Bei Ionischen Flüssigkeiten mit den häufig verwendeten Kationen 1,3-Dialkylimidazolium oder N-Alkylpyridinium trifft dies mit den bisher beschriebenen Anionen nicht zu (Tabelle A2 im Anhang enthält charakteristische Beispiele für die Wasserlöslichkeit hydrophober Ionischer Flüssigkeiten). In Abschnitt 4.4 werden Möglichkeiten diskutiert, diesen Nachteil zu reduzieren.

Schritt 3 (Schema 4) ist die Umkehr der Anionenaustauschreaktion aus Schritt 1. Der Anionenaustausch von hydrophoben Anionen gegen hydrophile Anionen unter der Bildung von hydrophilen Ionischen Flüssigkeiten wird in der Literatur nur wenig beschrieben. Grund ist, dass das Anionenaustauschgleichgewicht auf Seite der hydrophoben Ionischen Flüssigkeiten liegt, wenn polare protische Lösungsmittel und Alkalisalze oder Säuren zum Anionenaustausch verwendet werden. Der geforderte Austausch muss somit über Umwege erzwungen werden. Dies ist durch die gezielte Auswahl von Lösungsmittelsystemen oder durch Austauscherharze möglich. Daher ist der Austausch von hydrophoben $[\text{Ph}_4\text{B}]^-$ gegen Cl^- mit NaCl in einem Zweiphasensystem aus Wasser und $\text{THF}^{180,181}$ oder der Anionenaustausch von Iodid gegen eine Vielzahl von hydrophileren Anionen wie $[\text{OH}]^-$ an Anionenaustauscherharzen gelungen (siehe Abschnitt 2.2.4).

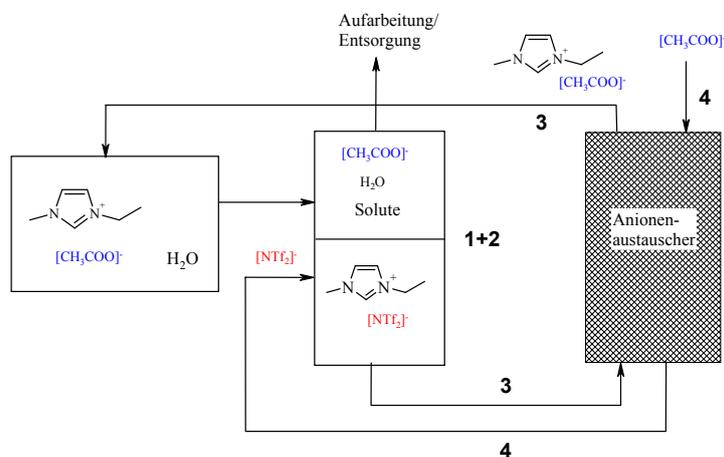
Der Abschnitt 4.2 dieser Arbeit befasst sich mit der Frage, ob ein solcher Anionenaustausch an Austauscherharzen auch für die Umwandlung Ionischer Flüssigkeiten mit Anionen wie $[\text{NTf}_2]^-$ gelingen kann. Dabei ist zu klären, mit welchen Harzen und unter welchen Bedingungen gearbeitet werden muss.

Ein wichtiger Teilschritt für die Gewährleistung eines geschlossenen Systems ist die Rückführung des verwendeten hydrophoben Anions (Schema 4, Schritt 4). Die Anionen müssen ohne Verlust im Kreis geführt werden, da oft Umweltgefährdungen von ihnen ausgehen¹⁸² und hohe Anschaffungskosten zu erwarten sind. In Abschnitt 4.3 werden Ergebnisse zur Rückführung dieser Anionen vorgestellt.

Um den Kreislauf zu schließen, müsste auch das hydrophile Anion (X_1^- in Schema 4) wieder verwendet werden. In der vorgeschlagenen Reihenfolge der Verfahrensschritte bildet sich aus diesem eine wässrige Alkalisalzlösung. Diese Alkalisalzlösung enthält weiterhin die Verunreinigungen oder Komponenten, die aus der Ionischen Flüssigkeiten abgetrennt werden sollen. Zur Vereinfachung wurde in dieser Arbeit auf die Aufarbeitung dieser Salzlösung

verzichtet. Das ursprüngliche Anion X_1^- wird verworfen. Der gesamte Kreislauf (Schema 4) stellt damit die Kreisführung des Kations der Ionischen Flüssigkeit unter Verbrauch des ursprünglichen hydrophilen Anions X_1^- dar. Das hydrophobe Anion X_2^- hingegen verbleibt im Kreislauf. In vielen denkbaren Anwendungen eines solchen Prozesses werden Anionen wie Chlorid oder Acetat verwendet, die aus preiswerten Quellen verfügbar sind.

Die dargestellten Teilschritte wurden in dieser Arbeit vor allem am System $[\text{C}_2\text{mim}][\text{CH}_3\text{COO}]/[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ untersucht. Die Ionische Flüssigkeit mit Acetat stellt dabei die hydrophile, gut wasserlösliche Form dar und $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ wird als Modell für die hydrophobe Ionische Flüssigkeit verwendet. In Schema 5 ist der angestrebte Kreislauf für dieses System dargestellt.



Schema 5: Kreisführung von $[\text{C}_2\text{mim}][\text{CH}_3\text{COO}]$ mit Hilfe von $[\text{NTf}_2]^-$ und Anionenaustauscherharz.

Abschnitt 4.2 stellt die Ergebnisse zu Schritt 3 vor. Es wird veranschaulicht, welche Harze verwendet werden können und unter welchen Bedingungen eine vollständige Umwandlung von $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ in $[\text{C}_2\text{mim}][\text{CH}_3\text{COO}]$ möglich ist. Außerdem wird das Verhalten der Harze bei anderen Ionischen Flüssigkeiten untersucht. Abschnitt 4.3 liefert Ergebnisse zur Untersuchung der Rückführung des hydrophoben Anions $[\text{NTf}_2]^-$ (Schritt 4). Wichtige Aspekte zum flüssig-flüssig Phasensystem zwischen hydrophoben Ionischen Flüssigkeiten und Wasser werden in Abschnitt 4.4 erläutert.

4.2 Umwandlung von hydrophoben Ionischen Flüssigkeiten in hydrophile Ionische Flüssigkeiten an Anionenaustauscherharzen

Dieser Abschnitt beschäftigt sich mit der Untersuchung des Anionenaustausches von hydrophoben Anionen gegen hydrophile Anionen an Ionischen Flüssigkeiten und entspricht

somit Schritt 3 in Schema 4. Die möglichen hydrophoben Anionen wurden in der Vorbetrachtung von Abschnitt 4.1 genannt. Das Anion $[\text{NTf}_2]^-$ wird hier als Modell im Vordergrund stehen. Als hydrophile Anionen werden die Anionen angesehen, die sich durch eine hohe Wasserstoffbrückenakzeptorfähigkeit auszeichnen (siehe Abschnitt 2.4) und dadurch in Kombination mit den meisten Kationen gut wasserlösliche Ionische Flüssigkeiten bilden. Als Modellanionen wurden hier das Acetat und das Chlorid verwendet. Als Modellkationen wurden meistens $[\text{C}_2\text{mim}]^+$ oder $[\text{C}_4\text{mim}]^+$ genutzt.

Aus der Gruppe der Anionenaustauscherharzen wurde ein stark basisches Harz (Lewatit Monoplus M500), zwei schwach basische Harze (Lewatit MP46 und Dowex M43) mit makroporöser Struktur und ein schwach basisches Harz (Amberlite IRA67) mit Gelstruktur ausgewählt. Die Parameter der Harze sind in Abschnitt 3.3 angegeben. Die Untersuchung soll die allgemeine Eignung der unterschiedlichen Harze für den gewünschten Prozess beschreiben, wobei keines dieser Harze für die Aufgabenstellung optimiert ist.

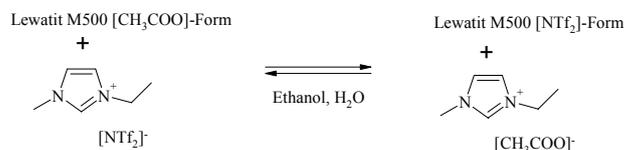
4.2.1 Stark basische Anionenaustauscherharze

Das ausgewählte Lewatit Monoplus M500 stellt ein stark basisches Harz dar. Die funktionelle Gruppe ist ein Tetraalkylammoniumkation. In einem möglichen Prozess wird dieses Harz in eine Säule gegeben und von Elektrolytlösung durchströmt. Ob ein vollständiger Austausch zwischen dem Anion in der Elektrolytlösung und dem Anion am Harz gelingt, hängt von der Affinität des Harzes für das auszutauschende Anion ab. Die Selektivität (Affinitätsunterschiede zwischen den Anionen) des Harzes wird mit Hilfe von Gleichgewichtskoeffizienten oder besser mit Austauscherisothermen beschrieben (siehe Abschnitt 2.2.2).

Die Ionische Flüssigkeit $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ liegt zunächst ohne Lösungsmittel vor. Für den Anionenaustausch wird allerdings ein Lösungsmittel benötigt, wobei mit diesen Austauscherharzen fast alle Lösungsmittel verwendet werden können. Dennoch wird die Verwendung von Wasser oder Ethanol angestrebt, um umweltgefährdende Lösungsmittel zu vermeiden.

Für den gewünschten Austausch von $[\text{NTf}_2]^-$ gegen $[\text{CH}_3\text{COO}]^-$ (Schema 6) wurden daher einige Punkte der Austauscherisotherme für dieses Ionenpaar in Kombination mit dem $[\text{C}_2\text{mim}]^+$ -Kation ermittelt (Abbildung 14). Das $[\text{NTf}_2]^-$ -Anion ist das Ion, welches aus der Lösung entfernt werden soll und wird somit vorrangig betrachtet, wobei sich das Verhalten von $[\text{CH}_3\text{COO}]^-$ nach Gleichung 4 und 5 ergibt. Der Wert für den Gleichgewichtskoeffizienten ist für ein gegebenes Ionenpaar je nach Bedingung sehr

unterschiedlich (Abschnitt 2.2.2), weshalb Temperatur, Konzentration und Lösungsmittel variiert wurden.



Schema 6: Anionenaustauschgleichgewicht an Lewatit M500.

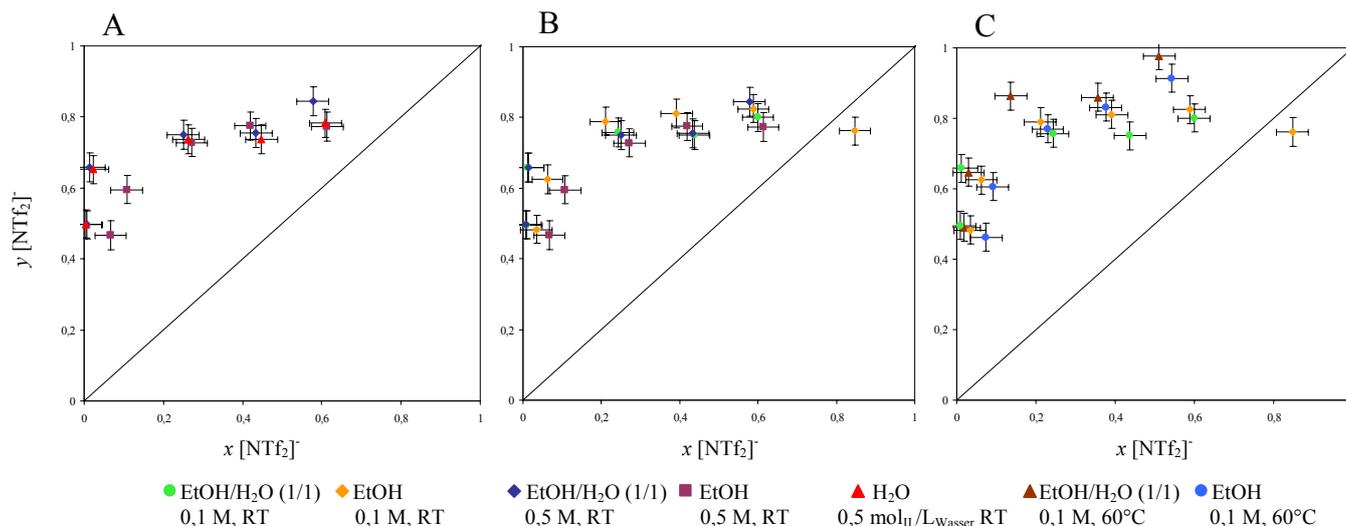


Abbildung 14: Einige Datenpunkte für die Austauscherisotherme an Lewatit Monoplus M500 (Acetat-Form) für den Austausch von [NTf₂]⁻ gegen [CH₃COO]⁻ am [C₂mim]⁺-Kation mit unterschiedlichen Lösungsmitteln (A), Konzentrationen (B) und Temperaturen (C).

Sowohl Lösungen von [C₂mim][NTf₂] in Ethanol oder ethanolischen Lösungen (50 %ig) als auch Zweiphasensysteme mit Wasser ergeben im Kontakt mit dem stark basischen Austauscherharz sehr große Gleichgewichtskoeffizienten. Die Austauscherisothermen verlaufen durchweg oberhalb der Diagonalen, was eine höhere Affinität des Harzes für das [NTf₂]-Anion gegenüber dem [CH₃COO]-Anion bedeutet. Der gewünschte Anionenaustausch wird demnach immer erhalten. In keinem der Fälle werden ideale Austauscherisothermen erhalten (Abschnitt 2.2.2), wodurch die Berechnung eines konstanten Gleichgewichtskoeffizienten $K_{[\text{CH}_3\text{COO}]}^{[\text{NTf}_2]}$ nach Gleichung 6 nicht möglich ist. Qualitativ lässt sich sagen, dass die Isothermen für kleine Werte von x [NTf₂]⁻ weit von der Diagonalen entfernt liegen und sich dieser mit steigendem x [NTf₂]⁻ annähern. Der Koeffizient ist somit besonders groß bei geringen [NTf₂]-Verhältnis in Lösung (Abbildung 14, $x \rightarrow 0$) und nähert sich eins für $x > 0,5$.

Der Einfluss der unterschiedlichen Lösungsmittel ist gering. Pures Ethanol zeigt gegenüber den wässrigen Systemen etwas geringere $K_{[\text{CH}_3\text{COO}]}^{[\text{NTf}_2]}$ im Bereich kleiner Konzentrationen von

[NTf₂]⁻ (Abbildung 14 A, $x \rightarrow 0$). Auch die unterschiedlichen Konzentrationen haben nur einen kleinen Einfluss. Die Konzentrationserhöhung von 0,1 auf 0,5 mol/L ergibt nur eine leichte Verschlechterung (Vergleiche 0,1 M und 0,5 M Ethanol in Abbildung 14 B). Interessant ist die Tatsache, dass die Beladung des Harzes mit [NTf₂]-Anionen bei Raumtemperatur eine obere Grenze von ca. 80% aufweist. Diese Grenze wird hingegen bei Temperaturerhöhung überschritten (Abbildung 14 C).

Die Ausbildung einer maximalen Beladung des Harzes kann entweder mit einem Größenausschlusseffekt begründet werden,¹⁸³ in dem das [NTf₂]-Anion durch seine Größe nur 80 % der Austauscherplätze erreichen kann, oder durch Abstoßungseffekte der [NTf₂]-Anionen untereinander im Harz, welche die weitere Aufnahme verhindern.⁷⁵ Die Beladung des Harzes über 80 % bei Temperaturerhöhung zeigt, dass diese Hinderung überwunden werden kann. Der Verlauf der Austauscherisotherme für pures Ethanol bei 60 °C deutet an, dass es sich hier um einen idealen, also von der Zusammensetzung unabhängigen, Austausch handelt.

Die Tatsache, dass der Anionenaustausch auch mit einer zweiphasigen Mischung aus [C₂mim][NTf₂] und Wasser durchgeführt werden kann, ist überraschend, da so der Transport an die aktiven Zentren des Austauscherharzes erschwert sein sollte. Tatsächlich ist [C₂mim][NTf₂] in Wasser aber teilweise löslich (siehe Abschnitt 4.4), wodurch ein ständiges Nachlösen und ein Transport ins Harz möglich wird. Weiterhin ist eine Sorption der hydrophoben Ionischen Flüssigkeit [C₂mim][NTf₂] durch das hydrophobe Harz denkbar, wodurch der Transportweg durch die Lösung entfällt.

Abbildung 15 A zeigt die Gleichgewichtskoeffizienten $K_{[\text{CH}_3\text{COO}]}^{[\text{NTf}_2]}$ für drei Beispiele in Abhängigkeit von der Lösungszusammensetzung x [NTf₂]⁻. Besonders bei kleinen x ergeben sich große Koeffizienten. Dieses Verhalten ist nicht ungewöhnlich und hängt damit zusammen, dass zuerst die selektiveren Plätze im Harz besetzt werden (Abschnitt 2.2.2). Bei höheren Temperaturen entfällt diese Präferenz und es werden konstante Koeffizienten und damit ein idealer Anionenaustausch erreicht.

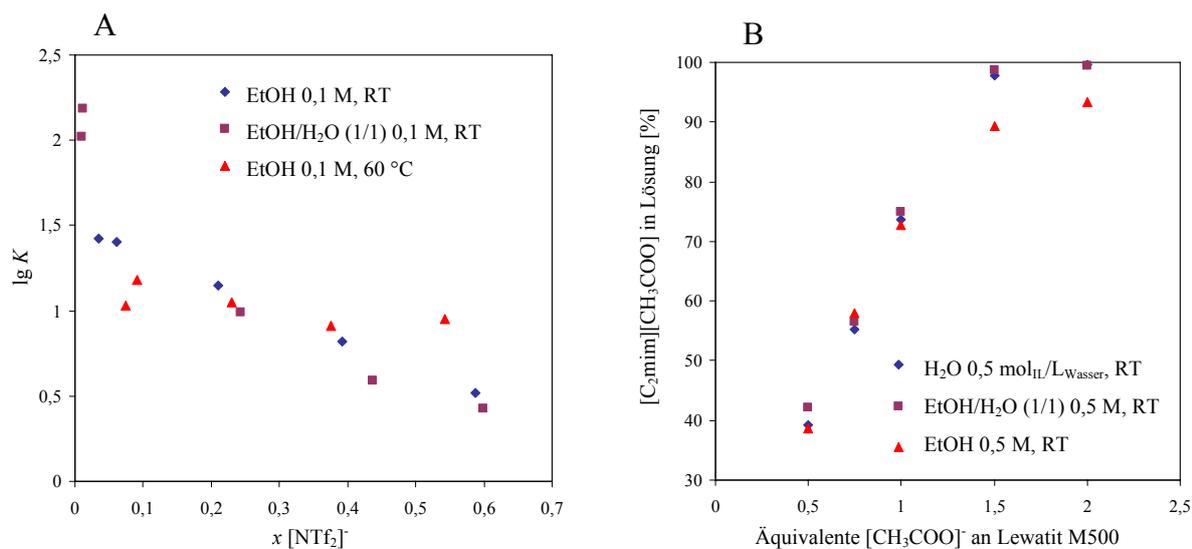


Abbildung 15: A: Gleichgewichtskoeffizient $K_{[CH_3COO]}^{[NTf_2]}$ für den Anionenaustausch nach Schema 6.
 B: Anionenaustausch $[NTf_2]$ gegen $[CH_3COO]^-$ (Schema 6) als Funktion der $[CH_3COO]^-$ -Äquivalente.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass das untersuchte System große Gleichgewichtskoeffizienten aufweist und somit gut für die gewünschte Umwandlung geeignet ist. Die Gründe dafür sind vielfältig. Wie in Abschnitt 2.2.2 erläutert wurde, nimmt die Affinität des Harzes in Kontakt mit Wasser gegenüber Anionen mit geringer Hydratationsenthalpie zu. Der Wert für $[NTf_2]^-$ ist nicht bekannt. Andere Parameter wie die Polarität der entsprechenden Ionischen Flüssigkeiten oder die Basizität lassen auf schwache Wechselwirkung zwischen Wasser und $[NTf_2]^-$ -Anion und daher geringe Hydratationsenthalpie schließen. Damit erfolgt der Austausch gegen Acetat mit hoher Hydratationsenthalpie in wässrigen Systemen freiwillig. Die Erklärung von Lösungsmittelleffekten mit Hilfe der Solvatationsenthalpie in anderen Lösungsmitteln ist kaum möglich, da entsprechende Daten nicht vorliegen. Bekannt ist, dass Ionische Flüssigkeiten mit $[NTf_2]^-$ -Anion deutlich besser in Ethanol löslich sind als in Wasser.¹⁸⁴⁻¹⁸⁶ Der Unterschied der Solvatationsenthalpien zwischen $[NTf_2]^-$ und $[CH_3COO]^-$ ist damit vermutlich in Ethanol geringer und $K_{[CH_3COO]}^{[NTf_2]}$ kleiner.

Weiterhin wurde die selektive Aufnahme hydrophober Anionen in das Harz in Kontakt mit Wasser bereits an anderen Systemen veranschaulicht⁸⁵ und mit einer Zunahme der Entropie bei der Abtrennung dieser Ionen aus wässriger Lösung begründet. Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den funktionellen Gruppen und den Ionen im Harz und hydrophobe Wechselwirkungen zwischen hydrophoben Ionen und dem Polymerrückgrat können ebenfalls zu den hohen Gleichgewichtskoeffizienten beitragen (Abschnitt 2.2.2).

Relevante Wasserstoffbrückenbindungen zwischen $[\text{NTf}_2]^-$ und den Kationen im Harz sind nach den Ergebnissen in Abschnitt 2.4.2 nicht zu erwarten.

Die hohen Gleichgewichtskoeffizienten machen es möglich, den beschriebenen Anionenaustausch im Satzbetrieb durchzuführen. Die Datenpunkte der Austauscherisothermen können verwendet werden, um die Ausbeute an gewünschtem $[\text{C}_2\text{mim}][\text{CH}_3\text{COO}]$ in Lösung in Abhängigkeit der eingesetzten Menge an Austauscherharz darzustellen (Abbildung 15 B). Die Beispiele zeigen, dass in einem einstufigen Satzreaktor mit zwei Äquivalenten Acetataustauscher bereits 99 % des $[\text{NTf}_2]^-$ gegen $[\text{CH}_3\text{COO}]^-$ am $[\text{C}_2\text{mim}]$ -Kation ausgetauscht werden können (Ausnahme pures Ethanol 90-95 %). Dies ist eine weitere Veranschaulichung der sehr günstigen Gleichgewichtskoeffizienten.

Das System $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]/[\text{CH}_3\text{COO}]$ ist ein Modellsystem für die Umwandlung hydrophober in hydrophile Ionische Flüssigkeiten. Um abzusichern, ob die gefundenen Abhängigkeiten für die Gleichgewichtskoeffizienten auch in anderen Fällen wiedergefunden werden, wurde der Anionenaustausch von $[\text{NTf}_2]^-$ gegen Chlorid und der Austausch von $[\text{BF}_4]^-$ gegen Chlorid am $[\text{C}_4\text{mim}]$ -Kation untersucht. Wenn die Gleichgewichtskoeffizienten mit der Hydrophobie der Anionen zunehmen, sollte laut Abschnitt 2.4 der Austausch von $[\text{NTf}_2]^-$ besser gelingen als der von $[\text{BF}_4]^-$, und das Harz eine höhere Affinität gegenüber Chlorid als gegenüber $[\text{CH}_3\text{COO}]^-$ zeigen (Tabelle 1, 2.2.2). Einige Datenpunkte für die Austauscherisothermen sind in Abbildung 16 dargestellt.

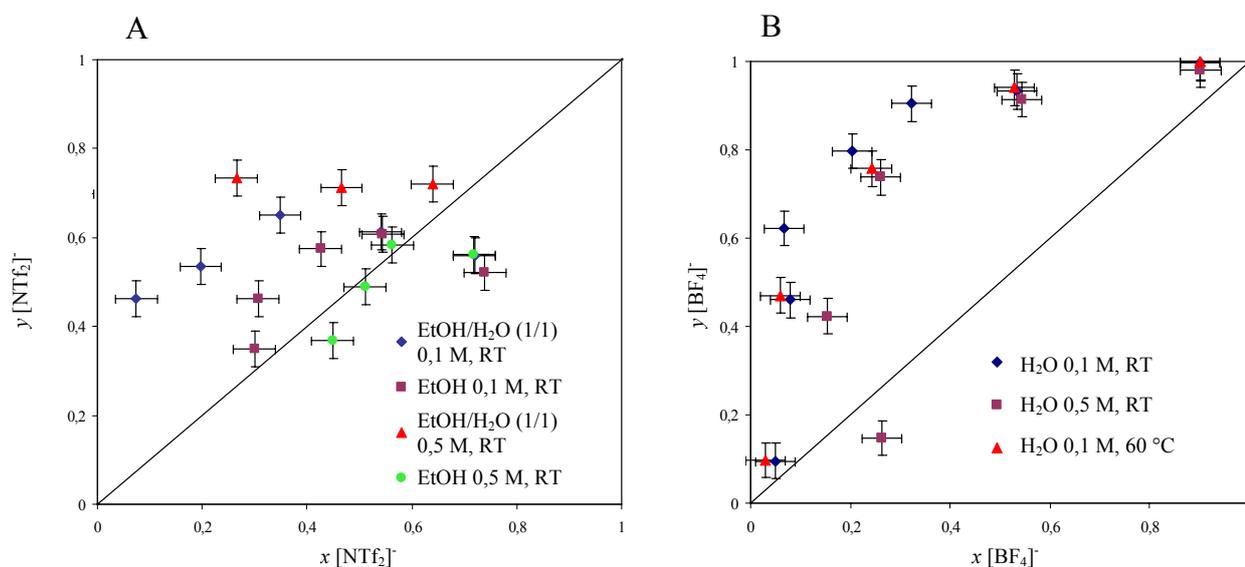


Abbildung 16: Einige Datenpunkte für die Austauscherisothermen an Lewatit Monoplus M500 (Chlorid-Form) für den Austausch von $[\text{NTf}_2]^-$ gegen Cl^- (A) und von $[\text{BF}_4]^-$ gegen Cl^- (B) am $[\text{C}_4\text{mim}]$ -Kation.

Unter der Annahme, dass das Kation $[\text{C}_2\text{mim}]^+$ gegenüber dem Kation $[\text{C}_4\text{mim}]^+$ eine vernachlässigbar kleine Änderung darstellt, wird festgestellt, dass die Gleichgewichte

zwischen $[\text{NTf}_2]^-$ und Chlorid weniger günstig sind, als die entsprechenden mit $[\text{CH}_3\text{COO}]^-$. So wird in purem Ethanol keine höhere Affinität des Harzes für $[\text{NTf}_2]^-$ gegenüber Chlorid gefunden ($K_{\text{Cl}}^{[\text{NTf}_2]} \approx 1$) und es ergibt sich eine Selektivitätsumkehr bei hohem $[\text{NTf}_2]^-$ -Anteil in Lösung ($x \rightarrow 1$). Die Selektivitätsumkehr hat die gleiche Ursache wie die Abnahme der Selektivität wenn x zunimmt.⁷⁵ Sowohl die geringen Gleichgewichtskoeffizienten als auch die Selektivitätsumkehr dieser Gleichgewichte sind nachteilig für den gewünschten Austausch. Bei Zugabe von Wasser erhöht sich die Affinität des Harzes für $[\text{NTf}_2]^-$ deutlich. Die Werte für $K_{\text{Cl}}^{[\text{NTf}_2]}$ in Mischungen aus Ethanol und Wasser sind mit den Werten für $K_{[\text{CH}_3\text{COO}]}^{[\text{NTf}_2]}$ vergleichbar. In diesen Experimenten wird bei Raumtemperatur eine maximale Beladung des Harzes von 70 % $[\text{NTf}_2]^-$ beobachtet. Dies lässt sich an den Datenpunkten für den Austausch in der Ethanol-Wasser-Mischung mit 0,5 M erkennen. Das Beladungsmaximum für $[\text{NTf}_2]^-$ an Lewatit M500 bei Raumtemperatur tritt demnach unabhängig vom hydrophilen Anion auf.

Auch für diese Anionenkombination wurde der Verlauf für einen Anionenaustausch mit einer zweiphasigen Mischung aus $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ und Wasser untersucht (in der Abbildung nicht gezeigt). Mit zwei Äquivalenten Chlorid am Austauscher wurden in der eingesetzten Mischung ($0,1 \text{ mol}_{\text{IL}}/\text{L}_{\text{Wasser}}$) 97 % $[\text{NTf}_2]^-$ ausgetauscht. Genau wie beim Austausch gegen Acetat wird innerhalb einer Stunde eine Umwandlung des Zweiphasensystems in ein Einphasensystem unter Bildung einer wässrigen $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Cl}$ -Lösung erhalten.

Der Austausch von $[\text{BF}_4]^-$ gegen Cl^- am $[\text{C}_4\text{mim}]$ -Kation liefert im Fall von Wasser als Lösungsmittel weitestgehend ideale Austauscherisothermen (Abbildung 16 B). Geringfügig günstigere Gleichgewichte werden hier für kleinere Konzentrationen und Temperaturen erhalten. Die Gleichgewichtskoeffizienten liegen im Bereich von $K_{\text{Cl}}^{[\text{BF}_4]} \approx 10\text{-}20$ und $5\text{-}10$ für 0,1 M bzw. 0,5 M. Ein Vergleich zwischen $[\text{NTf}_2]^-$ und $[\text{BF}_4]^-$ ist nicht zulässig, da der Austausch von $[\text{NTf}_2]^-$ in Wasser als Zweiphasensystem, der von $[\text{BF}_4]^-$ jedoch als Einphasensystem verläuft. Ein Beladungsmaximum, wie es bei $[\text{NTf}_2]^-$ aufgetreten ist, tritt hier nicht auf, möglicherweise auf Grund des geringeren Ionenradius. Die Anwendung dieses Systems im Satzrektor mit Wasser (0,1 M) und zwei Äquivalenten Chlorid am Austauscherharz würde zu 92 %igem Austausch des $[\text{BF}_4]^-$ an $[\text{C}_4\text{mim}]^+$ gegen Chlorid führen.

Die gezeigten Beispiele verdeutlichen, dass die Umwandlung von hydrophoben Ionischen Flüssigkeiten in hydrophile mit stark basischen Anionenaustauscherharzen erreicht werden kann. Bei bewusster Wahl des Lösungsmittelsystems und der Temperatur können dabei große Gleichgewichtskoeffizienten erreicht werden ($K_{\text{A}}^{\text{B}} > 10$), wodurch dieser Austauschschritt mit

geringem Überschuss an Austauscherharzäquivalenten vollständig ist. Dies ist gleichbedeutend mit einer minimalen Säulenlänge für die Austauscherharzsäule und damit verbundenen minimalem Spülwasserverbrauch. Weiterhin erlauben es diese hohen Koeffizienten den Anionenaustausch in Satzreaktoren mit wenigen Stufen oder bestenfalls in einer durchzuführen. In Abschnitt 4.5 wird der Anionenaustausch des stark basischen Harzes anderen Harzen gegenübergestellt und bewertet.

4.2.2 Schwach basische Anionenaustauscherharze

Die Parameter und Eigenschaften der verwendeten schwach basischen Harze Lewatit MP62, Dowex M43 und Amberlite IRA67 werden im Experimentellen Teil beschrieben (Abschnitt 3.3). Wie Abschnitt 2.2 zeigt, ist der entscheidende Unterschied zwischen diesen und den stark basischen Austauscherharzen die Struktur der funktionellen Gruppe. Hier werden primäre (-NH₂), sekundäre (-NHR) und tertiäre Amine (-NR₂) verwendet im Gegensatz zu den quartären Ammoniumgruppen im Fall von stark basischen Harzen. Ihre Funktion als Anionenaustauscher erlangen sie erst nach Reaktion mit einer Säure. Der Arbeitsbereich dieser Harze ist damit je nach verwendeter Säure auf den neutralen und sauren pH-Bereich beschränkt. Im alkalischen Bereich erfolgt die Rückreaktion zum freien Amin. Gerade diese Eigenschaft macht die schwach basischen Harze für den gewünschten Prozess interessant, da eine Regeneration (Schritt 4 in Schema 4 oder Schema 5), also die Rückgewinnung des Austauscherharzes in ursprünglicher Form und die Rückgewinnung der hydrophoben Anionen durch eine pH-Wertänderung, möglich sein sollte. So erfolgt z. B. der gewünschte Anionenaustausch von [C₂mim][NTf₂] zu [C₂mim][CH₃COO] durch Reaktion des Austauscherharzes in freier Aminform mit Essigsäure und dem anschließenden Anionenaustausch von [CH₃COO]⁻ gegen [NTf₂]⁻ am Harz unter Bildung von [C₂mim][CH₃COO] in Lösung. Da für dieses Vorgehen Essigsäure in Lösung verwendet werden muss, wurde zunächst auf die Verwendung von Ethanol als Lösungsmittel verzichtet (Gefahr der Esterbildung). Alle Versuche wurden daher mit dem Zweiphasensystem aus hydrophober Ionischer Flüssigkeit und Wasser durchgeführt.

Die protonierten Amine besitzen, je nach Alkylierungsgrad und Struktur des Linkers zwischen Polymerrückgrat und Amin, pK_s-Werte zwischen 9 und 12.⁹¹ Die Neutralisation der freien Base mit Säuren verschiedener Stärke ergibt Säure-Base-Komplexe, die mit der freien Säure und der freien Base im Gleichgewicht stehen. Die Vorstellung eines Dissoziationsgleichgewichtes im Inneren des Harzes ist nicht mit der in einer wässrigen Lösung zu vergleichen,⁹¹ bietet aber eine gute Analogie. Die Dissoziation der funktionellen

Gruppe $[-NHR_2]X$ im Harz in das Amin $-NR_2$ und die Säure HX lässt sich aus der Differenz der pK_S -Werte abschätzen.¹⁸⁷ Für Kohlensäure als HX ergibt sich im Gleichgewicht je nach Struktur von $-NR_2$ 0,5 bis 3,5 % freies Amin bzw. freie Säure, für Essigsäure 0,1 bis 0,5 % und für Säuren mit pK_S -Werten von null und kleiner ist die Dissoziation unmerklich klein ($< 0,002$ %) (pK_S -Werte siehe Tabelle 3, Abschnitt 2.4).

Weiterhin ist die Kapazität dieser Harze keine feste Größe und hängt fließend vom pH-Wert der Lösung ab, was sich durch einen sehr unscharfen Umschlagpunkt bei der Titration der funktionellen Gruppen dieser Harze zeigt.⁷¹ Die ungenaue Kapazität dieser Austauschharze macht eine Untersuchung bei voller Auslastung des Austauschers nicht möglich. Daher wurden alle Experimente bei einer 50 %igen Auslastung der funktionellen Gruppen, bezogen auf die vom Hersteller angegebene Kapazität, durchgeführt.

Für den Anionenaustausch wurden Mischungen aus hydrophober Ionischer Flüssigkeit und Säure (des hydrophilen Anions) im genauen Verhältnis von 1:1 eingesetzt. Die angesprochene Dissoziation der Säure-Base-Komplexe im Harz würde sonst zur Kontamination der Produkte durch Anteile der überschüssigen Säure führen (verstärkt bei schwachen Säuren). Die Zusammensetzung der Mischung zu Beginn aller Experimente wurde wie folgt festgelegt:

0,4 mol_{IL}/L_{Wasser}

0,4 mol_{Säure}/L_{Wasser}

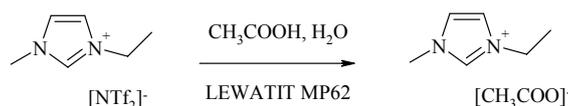
375 g_{Austauscher}/L_{Wasser}.

Ansatzgröße 3,2 mmol Ionische Flüssigkeit bzw. Säure

Zunächst wird das Verhalten von Lewatit MP62 betrachtet und später ein Vergleich mit den anderen schwach basischen Harzen diskutiert. Im folgenden Unterkapitel werden die Ergebnisse für den Anionenaustausch von $[NTf_2]^-$ in $[C_2mim][NTf_2]$ mit verschiedenen Säuren dargestellt. Es folgen andere hydrophobe Ionische Flüssigkeiten, die Verwendung von Kohlensäure als Spezialfall, der Anionenaustausch an hydrophilen Ionischen Flüssigkeiten, der Vergleich mit anderen schwach basischen Harzen und das pH-Wertverhalten der Harze.

4.2.2.1 Gleichgewicht zwischen $[C_2mim][NTf_2]$, Lewatit MP62 und verschiedenen Säuren

Der Ablauf für den Austausch von $[NTf_2]^-$ gegen $[CH_3COO]^-$ an $[C_2mim]^+$ (Schema 7) in wässrigen Mischungen ist in Abbildung 17 dargestellt. Diese Austauschreaktion wurde wieder als Modell für den gewünschten Prozess der Umwandlung hydrophober in hydrophile Ionische Flüssigkeiten betrachtet.



Schema 7: Anionenaustausch an schwach basischen Harzen mit Essigsäure.

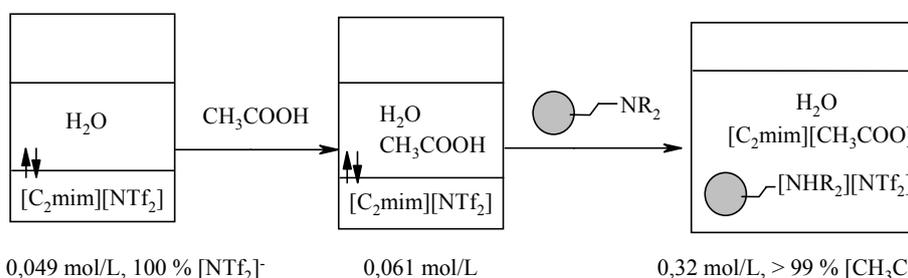


Abbildung 17: Verlauf des Anionenaustausches von $[NTf_2]^-$ gegen Acetat mit Lewatit MP62 (Schema 7) mit Angabe der Konzentration an Ionischer Flüssigkeit in wässriger Phase und deren Anionenzusammensetzung.

Beim Mischen von $[C_2mim][NTf_2]$ mit Wasser ergab sich ein Zweiphasensystem, wobei eine Löslichkeit von 0,049 mol/L dieser Ionischen Flüssigkeit in Wasser bei Raumtemperatur gefunden wurde. Nach Zugabe von Essigsäure erhöhte sich diese Löslichkeit noch leicht auf 0,061 mol/L, aber das Zweiphasensystem blieb erhalten. Die Tatsache, dass sich die Löslichkeit kaum ändert, zeigt an, dass der Anionenaustausch nicht freiwillig abläuft. Bei der Zugabe des Anionenaustauschers wurde beobachtet, dass sich dieser zusammenballt (verklumpt) und quillt (Abbildung 18). Durch gute Durchmischung löste sich die zweite flüssige Phase von $[C_2mim][NTf_2]$ rasch auf, das Zusammenballen des Harzes reduzierte sich und es bildete sich eine homogene wässrige Phase. In der wässrigen Phase wurden 0,32 mol/L $[C_2mim][CH_3COO]$ mit einem $[NTf_2]$ -Anteil kleiner als 1 Mol-% (laut TGA) erhalten ($0,32 \pm 0,02$ Mol-% laut Ionenchromatographie). Die Produktlösung wurde vom Austauscherharz abfiltriert oder ausgewaschen und hatte einen pH-Wert zwischen 6 und 8. Nach den diskutierten Dissoziationsgleichgewichten konnte keine Säure $HNTf_2$ ($pK_s < 0$) ausgewaschen werden und Reste von Essigsäure, soweit durch unvollständigen Austausch vorhanden, wurden ebenfalls zu mehr als 99 % an das Harz gebunden. Der untersuchte

Anionenaustausch ist schnell und erreichte nach drei Stunden unter Rühren ein Gleichgewicht.



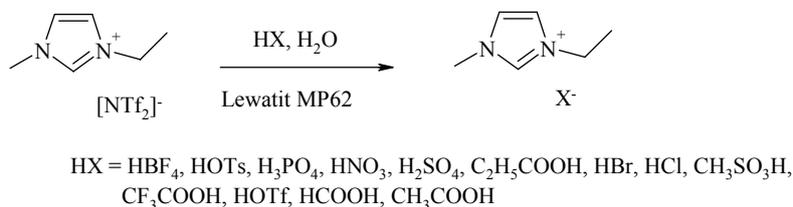
Abbildung 18: Typisches Bild für das Zusammenballen von schwach basischem Austauscherharz (hier Dowex M43) in Wasser beim Kontakt mit hydrophoben Ionischen Flüssigkeiten wie $[C_2mim][NTf_2]$ (links) und das Erscheinungsbild des Harzes nach vollständigem Anionenaustausch (rechts).

Lewatit MP62 zeigt somit in Wasser für dieses Anionenpaar und das $[C_2mim]$ -Kation einen Gleichgewichtskoeffizienten $K_{[CH_3COO]}^{[NTf_2]} > 1000$ und ist damit für den gewünschten Austauschprozess sehr gut geeignet. Im Vergleich dazu wurden am stark basischen Harz Lewatit M500 geringere Werte erhalten, was aber hauptsächlich an der unvollständigen Beladung des Harzes mit $[NTf_2]^-$ liegt. Ein Beladungsmaximum konnte hier nicht auftreten, da die Zahl der funktionellen Gruppen die Zahl der $[NTf_2]$ -Gruppen deutlich übersteigt (Auslastung ca. 50 %). Als Triebkräfte für den Austausch kommen die gleichen Prozesse wie beim Austausch am stark basischen Harz in Betracht. Dazu zählen die unterschiedlich starke Hydratation der Ionen, Wasserstoffbrückenbindungen und hydrophobe Wechselwirkungen zwischen Harz und $[NTf_2]^-$. In diesem Fall kann auch die Bildung eines starken Säure-Base-Komplexes $[-NHR_2][NTf_2]$ aus einem schwachen Säure-Base-Komplex $[-NHR_2][CH_3COO]$ der Grund für den großen Gleichgewichtskoeffizienten sein.

Das Zusammenballen des Harzes, wie es während des Austausches gefunden wurde, könnte ein Anzeichen für die Sorption von $[C_2mim][NTf_2]$ in den Poren und an der Oberfläche des Austauscherharzes sein, wodurch es eine hydrophobe Oberfläche erhält. Durch hydrophobe Wechselwirkungen zwischen den Harzkugeln bilden sich so Aggregate. Nach vollständigem Austausch befinden sich alle $[NTf_2]$ -Gruppen gebunden im Inneren des Harzes und an der äußeren Oberfläche ist nur Wasser oder hydrophiles $[C_2mim][CH_3COO]$ sorbiert. Das Harz zeigt dann wieder sein ursprüngliches Verhalten. Überraschend ist, dass der Wassergehalt im Harz, bezogen auf die Anzahl der funktionellen Gruppen, zu Beginn (Harz als freie Base) und am Ende ($[NTf_2]$ -beladen) gleich war.

Um zu untersuchen, ob diese Reaktion nur unter der Verwendung der schwachen Säure CH_3COOH gut abläuft oder ob auch andere Säuren verwendet werden können, wurde $[C_2mim][NTf_2]$ mit einer Vielzahl von Säuren im Verhältnis 1:1 am Austauscher

Lewatit MP62 zur Reaktion gebracht (Schema 8). Die Konzentration von 0,4 mol_{II}/L_{Wasser} blieb dabei erhalten. Hintergrund ist die Frage, ob so auch andere Ionische Flüssigkeiten hergestellt werden können. In der folgenden Tabelle 11 sind alle Ergebnisse für diese Anionenaustauschreaktionen zusammengestellt.



Schema 8: Anionenaustausch an Lewatit MP62 mit verschiedenen Säuren.

Tabelle 11: Anionenaustausch nach Schema 8 bei RT. Die letzte Spalte enthält den prozentualen Molanteil von [C₂mim][NTf₂] (Edukt) an der erhaltenen Ionischen Flüssigkeit in der wässrigen Lösung (Produkt). Die relative Unsicherheit der Konzentrationsangaben in mol/L beträgt ±2,5 %.

Austauschreaktion [C ₂ mim][NTf ₂] + Säure	vor dem Austausch		wässrige Phase nach 2 Tagen	
	c [C ₂ mim] ⁺ ohne Säure	c [C ₂ mim] ⁺ mit Säure	c [C ₂ mim] ⁺ Produkt	Mol-% [NTf ₂] ⁻
H ₃ PO ₄	0,049	0,052	0,32	- [#]
H ₂ SO ₄	0,049	0,058	0,33	- [#]
C ₂ H ₅ COOH	0,049	0,059	0,31	0,4 ± 0,5
CH ₃ SO ₃ H	0,049	0,060	0,31	0,3 ± 0,4
CH ₃ COOH	0,049	0,061	0,30	1,1 ± 0,6
HCl	0,049	0,061	0,30	1,4 ± 0,5
HBF ₄	0,049	0,068	0,30	- [#]
HOTs	0,049	0,074	0,27	0 ± 2
HCOOH	0,049	0,093	0,32	1,2 ± 0,5
CF ₃ COOH	0,049	0,100	0,30	1,1 ± 0,5
HOTf	0,049	0,171	0,28	6,4 ± 0,5
HBr	0,049	n. b. *	n. b. *	1,0 ± 0,5
HNO ₃	0,049	n. b. *	n. b. *	1,3 ± 0,5

[#] Hydrolyse von [BF₄]⁻ und Überlagerung der Anionen bei mehrwertigen Anionen

* (nicht bestimmt) Absorbanz des Anions bei der Messwellenlänge des Kations

In allen Fällen nahm bereits bei Zugabe der Säure die Konzentration des [C₂mim]-Kations in der wässrigen Phase zu. Ein freiwilliger Anionenaustausch unter Bildung der Säure HNTf₂ ist

allerdings sehr unwahrscheinlich. HNTf_2 ist eine sehr starke Säure (Tabelle 3), wodurch Anionen schwacher Säuren (z.B. Acetat) immer protoniert vorliegen. Die Zunahme der Konzentration kann demnach nicht auf einen Anionenaustausch zurückgehen, sondern auf einen Einsalzeffekt der Säuren für $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$. Dieser Einsalzeffekt ist das Gegenteil des Aussalzeffektes durch kosmotrope Salze, wie er in Abschnitt 2.1.2 beschrieben wird. Der stärkste Einsalzeffekt sollte danach für Säuren erhalten werden, die in wässriger Lösung Anionen mit delokalisierter Ladung und geringer Hydratationsenthalpie bilden. Diese hydrophoben Anionen können an $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ binden und als Lösungsvermittler wirken. Dies erklärt die deutliche Konzentrationszunahme von $[\text{C}_2\text{mim}]^+$ in wässriger Lösung bei der Verwendung der Säuren HOTf oder CF_3COOH und die geringe Konzentrationsänderung im Fall von H_3PO_4 oder H_2SO_4 . Das Verhalten bei der Zugabe von HCOOH hingegen ist nicht zu erklären. Für HOTf ($\text{pK}_\text{S} = -12$) kann allerdings auch der Anionenaustausch unter Bildung von HNTf_2 nicht ausgeschlossen werden.

Nach der Zugabe der Säure erfolgte die Zugabe des Austauschharzes, wobei auch hier immer ein Zusammenballen des Harzes beobachtet wurde. Für alle genannten Kombinationen aus Säure und $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ wurde nach Einstellung des Gleichgewichtes eine einphasige wässrige Lösung und ein nicht länger verklumptes Harz vorgefunden. Bei vollständigem Umsatz wurde aus der anfänglichen Zusammensetzung $0,4 \text{ mol}_{\text{IL}}/\text{L}_{\text{Wasser}}$ eine Konzentration von ca. $0,31 \text{ mol/L}$ wasserlöslicher, hydrophiler Ionischer Flüssigkeit erreicht. Innerhalb der Fehlergrenzen von $\pm 2,5 \%$ wurde diese Konzentration für alle Beispiele außer für $[\text{C}_2\text{mim}][\text{OTs}]$ und $[\text{C}_2\text{mim}][\text{OTf}]$ erhalten. Genauso, wie eine Sorption des Eduktes $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ am Harz vermutet wird (Verklumpen des Harzes), ist auch eine Sorption dieser beiden Produkte denkbar. Eine Sorption und damit verbundene geringere Konzentration in Lösung von $[\text{C}_2\text{mim}][\text{OTs}]$ könnte durch nicht-kovalente Wechselwirkungen zwischen den Phenylgruppen der Anionen und des Polymerrückgrates erklärt werden.

Die Restgehalte von $[\text{NTf}_2]^-$ in Lösung zeigen, dass der Austausch zu mehr als 98 %, meist aber zu mehr als 99 % abläuft. Eine Ausnahme ist der Austausch mit HOTf , wo 6 % $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ im $[\text{C}_2\text{mim}][\text{OTf}]$ -Produkt erhalten wurden. Der Grund ist die Ähnlichkeit dieser Anionen. Durch ihre ähnliche Struktur sollten nur geringe Unterschiede in ihrer Hydratationsenthalpie bestehen. Auch in ihrer Akzeptorfähigkeit für Wasserstoffbrückenbindungen weisen sie nur geringe Unterschiede auf (Abschnitt 2.4). Ionische Flüssigkeiten mit $[\text{NTf}_2]^-$ sind nur wenig hydrophober als die mit $[\text{OTf}]^-$. Für einen vollständigen Austausch muss demnach ein Mindestmaß an Hydrophobieunterschied

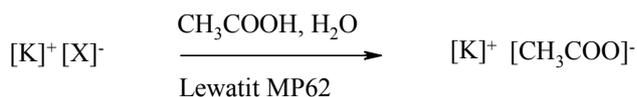
zwischen Edukt und Produkt bestehen. Demnach sollte auch für HBF_4 ein unvollständiger Austausch erhalten werden. In dieser Reaktion ist es allerdings zur Hydrolyse von $[\text{BF}_4]^-$ gekommen, was an späterer Stelle (Abschnitt 4.2.2.6 „Weitere Aspekte an schwach basischen Anionenaustauscherharzen“) noch ausführlicher diskutiert wird.

In allen anderen Ionenaustauschreaktionen wurden sehr geringe Restgehalte von $[\text{NTf}_2]^-$ gefunden, welche möglicherweise durch einen leichten Überschuss der Säure völlig entfallen. Auch bei sehr schwachen Säuren wurde dieser Überschuss fast vollständig im Harz gebunden, da nur 50 % der funktionellen Gruppen mit $[\text{NTf}_2]^-$ belegt sind. Weiterhin zeigt das Ergebnis, dass nicht der pK_S -Wert der Säure die Triebkraft für den Austausch darstellt, wie zunächst vermutet wurde. Auch für Säuren mit kleineren pK_S -Werten (HBr , HOTf) als dem von HNTf_2 wurden gute Ergebnisse erreicht (vergleiche Tabelle 3, 2.4). Ob der pK_S -Wert in Wasser ein gutes Kriterium für die Beurteilung der Dissoziationskonstante der Säure-Basekomplexe im Inneren des Harzes darstellt, ist allerdings fragwürdig. Die Gasphasenacidität liefert Werte, die mit den gefundenen Ergebnissen besser korrelieren ($\text{HNTf}_2 \gg \text{HOTf} > \text{HBr}$ siehe Tabelle 3, 2.4).

4.2.2.2 Verschiedene hydrophobe Ionische Flüssigkeiten, Lewatit MP62 und Essigsäure

Bisher wurde nur das $[\text{NTf}_2]^-$ -Anion in Kombination mit dem $[\text{C}_2\text{mim}]^+$ -Kation als Modell betrachtet. Laut Tabelle 11 besitzt diese Ionische Flüssigkeit eine Wasserlöslichkeit von 0,049 mol/L, wodurch die verlustfreie Phasenabscheidung und Extraktion mit Wasser nicht möglich ist (Schritt 1 und 2 im untersuchten Kreislauf, Schema 4). Von besonderem Interesse sind daher Ionische Flüssigkeiten, die eine deutlich geringere Wasserlöslichkeit aufweisen. Daher wurde getestet, ob eine Umsetzung anderer Anionen und Kationenkombinationen aus der Gruppe der hydrophoben Ionischen Flüssigkeiten gelingt. Nach Abschnitt 2.4 kann Hydrophobie durch die Verwendung anderer Imidazoliumkationen mit längerer Seitenkette, Alkylierung in C2-Position oder durch die Verwendung von Pyrrolidiniumkationen oder Ammoniumkationen mit guter Abschirmung der positiven Ladung erreicht werden.

Kombinationen aus hydrophoben Anionen und derartigen Kationen, die bei Raumtemperatur eine Mischungslücke mit Wasser aufweisen, wurden mit Essigsäure an Lewatit MP62 untersucht (Schema 9). Die eingesetzten Stoffmengen und Äquivalente entsprechen den bisherigen Versuchen ($0,4 \text{ mol}_{\text{IL}}/\text{L}_{\text{Wasser}}$). In Tabelle 12 sind die Ergebnisse zusammengestellt.



X = [BF₄], [OTf], [NTf₂], [CTf₃], [(C₂F₅)₃PF₃], [PF₆]

K = [C₂mim], [C₂dmim], [C₆mim], [C₆dmim], [C₈mim], [C₄py], [C_{2,1,1,3}N], [C₆C₁pyr]

Schema 9: Anionenaustausch an Lewatit MP62 mit verschiedenen hydrophoben Ionischen Flüssigkeiten und Essigsäure.

Tabelle 12: Anionenaustausch nach Schema 9 bei RT nach zwölf Stunden. Die letzte Spalte enthält den prozentualen Molanteil des Eduktes [K][X] an der erhaltenen Ionischen Flüssigkeit in der wässrigen Lösung (Produkt). Die relative Unsicherheit der Konzentrationsangaben in mol/L beträgt ±2,5 %.

Austauschreaktion [K][X] + Essigsäure	vor dem Austausch		wässrige Phase nach 2 Tagen	
	c [Kation] ⁺ ohne Säure	c [Kation] ⁺ mit Säure	c [Kation] ⁺ Produkt	Mol-% [X] ⁻
[C ₆ dmim][(C ₂ F ₅) ₃ PF ₃]	< 0,0001	< 0,0001	0,05	0 ± 1,6
[C ₆ mim][CTf ₃]	0,0005	0,0025	0,15	0 ± 0,5
[C ₂ mim][(C ₂ F ₅) ₃ PF ₃]	0,0007	0,0034	0,20	0 ± 0,4
[C ₈ mim][PF ₆]	0,0033	0,0015	0,18	0,8 ± 0,8
[C ₆ mim][NTf ₂]	0,0038	0,0043	0,21	0 ± 0,5
[C ₆ C ₁ pyr][NTf ₂] [*]	0,0057	n. b.	0,27	1,0 ± 1,5
[C ₄ py][NTf ₂] [*]	0,021	0,027	0,29	< 1,0
[C ₂ dmim][NTf ₂]	0,027	0,041	0,29	1,0 ± 0,5
[C _{2,1,1,3} N][NTf ₂]	0,031	n. b.	0,29	0 ± 0,4
[C ₂ mim][NTf ₂]	0,049	0,061	0,30	1,1 ± 0,6
[C ₆ dmim][BF ₄]	0,208	0,279	0,31	10 ± 1,1 [#]
[C ₆ mim][OTf]	0,230	0,247	0,30	10 ± 1,0
[C ₆ mim][BF ₄]	0,247	0,329	0,29	11 ± 1,2 [#]

* Die Produkte dieses Austausches zeigen nur geringe Stabilität.¹⁸⁸

Durch Hydrolyse von [BF₄]⁻ beeinflusst.

Aus der zweiten Spalte wird deutlich, dass die Löslichkeit der hydrophoben Ionischen Flüssigkeiten in Wasser bei Raumtemperatur sehr stark schwankte. Die Anionen [CTf₃]⁻ und [(C₂F₅)₃PF₃]⁻ führten zu sehr geringer Wasserlöslichkeit und sind im Hinblick auf einen erfolgreichen und verlustfreien Kreislauf für Ionische Flüssigkeiten sehr interessant. Weiterhin bestätigten sich die Aussagen über die Veränderung der Hydrophobie durch die Veränderung des Kations (Abschnitt 2.4). Durch Verlängerung der Alkylkette von Ethyl in [C₂mim][NTf₂] auf Hexyl verringerte sich die Löslichkeit um mehr als eine Größenordnung

von 0,049 mol/L auf 0,0038 mol/L. Auch die Alkylierung in C2-Position des Imidazoliumrings verringerte die Löslichkeit, was beim Vergleich von $[\text{C}_2\text{mim}]^+$ und $[\text{C}_2\text{dmim}]^+$ mit $[\text{NTf}_2]$ -Anion deutlich wird. Die beiden Anionen $[\text{BF}_4]^-$ und $[\text{OTf}]^-$ waren in Kombination mit $[\text{C}_2\text{mim}]^+$ noch in allen Verhältnissen mit Wasser mischbar, wohingegen $[\text{C}_6\text{mim}]^+$ oder $[\text{C}_6\text{dmim}]^+$ Zweiphasensysteme mit Wasser bildeten.

Die dritte Spalte stellt dar, wie sich diese Sättigungskonzentration in Wasser durch Zugabe von einem Äquivalent Essigsäure veränderte. Im Fall von $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ wurde bereits ein leichter Einsalzeffekt gezeigt, der sich hier mit Ausnahme von $[\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6]$ auch für alle anderen hydrophoben Ionischen Flüssigkeiten ergibt.

Nach Zugabe des Austauschharzes wurden die Proben zwei Tage bei Raumtemperatur geschüttelt, was bei den bisherigen Experimenten für die Einstellung des Gleichgewichtes genügte. Nicht vollständig umgesetzt waren nach dieser Zeit $[\text{C}_6\text{dmim}][(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]$ und $[\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6]$, wo sich die zweite Phase der Ionischen Flüssigkeit noch nicht vollständig aufgelöst hatte, sowie $[\text{C}_6\text{mim}][\text{CTf}_3]$, $[\text{C}_6\text{mim}][\text{NTf}_2]$, $[\text{C}_6\text{C}_1\text{pyr}][\text{NTf}_2]$ und $[\text{C}_2\text{mim}][(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]$, bei denen das Harz nach dieser Zeit verklumpt vorlag. Dies zeigte sich auch an der Konzentration der Kationen in der wässrigen Phase nach zwei Tagen, welche für die genannten Experimente unter 0,3 mol/L lag. Trotzdem wurden die wässrigen Phasen und die Zusammensetzung der enthaltenen Anionen untersucht.

Innerhalb der Fehlergrenzen lagen auch hier die Ionischen Flüssigkeiten mit Ausnahme von $[\text{BF}_4]^-$ oder $[\text{OTf}]^-$ mit einer Reinheit von mehr als 99 Mol-% Acetat als Anion in der wässrigen Phase vor. Die großen Gleichgewichtskonstanten für die Umwandlung hydrophober in hydrophile Ionische Flüssigkeiten wurden dadurch bestätigt. Genau wie $[\text{NTf}_2]^-$ wurden auch die Anionen $[\text{CTf}_3]^-$, $[\text{PF}_6]^-$ und $[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]^-$ gut am Harz gebunden. Der Unterschied zwischen den hydrophoben Ionischen Flüssigkeiten ist die Geschwindigkeit, mit der die hydrophobe Ionische Flüssigkeit aufgelöst wurde und zum Acetat austauscht.

Der Vergleich von Spalte 2 und 4 in Tabelle 12 legt nahe, dass die Austauschreaktion dann sehr langsam wird, wenn die hydrophobe Ionische Flüssigkeit sehr geringe Wasserlöslichkeit aufweist. Damit die Austauschreaktion stattfinden kann, müssen die Ionenpaare durch die Poren an die funktionellen Gruppen diffundieren und wieder zurück in die Lösung. Dieser Stofftransport kann aus zwei Gründen gehemmt sein. Entweder sind die Poren des Harzes mit Wasser gefüllt, was den Transport der wasserunlöslichen Ionischen Flüssigkeit durch die Poren zu den funktionellen Gruppen hemmt. Oder die Poren sind durch Sorption vollständig mit hydrophober Ionischer Flüssigkeit gefüllt (Verklumpung). In diesem Fall ist der Transport

von Essigsäure und Ionischer Flüssigkeit mit Acetat-Anion durch die hydrophobe Ionische Flüssigkeit sehr langsam (hohe Viskosität).

Weiterhin ist der vollständige Austausch von $[\text{BF}_4]^-$ oder $[\text{OTf}]^-$ gegen $[\text{CH}_3\text{COO}]^-$ nicht gelungen (Tabelle 12). Im Gegensatz zu $[\text{NTf}_2]^-$ besitzen $[\text{BF}_4]^-$ und $[\text{OTf}]^-$ höhere Hydratationsenthalpien und zusätzliche Wechselwirkungen zwischen Harz und Anion sind unwahrscheinlicher. Der resultierende Gleichgewichtskoeffizient von $K \approx 10$ zeigt aber trotzdem deutlich höhere Affinitäten des Harzes für diese Anionen als für Acetat. Das Ergebnis entspricht in etwa den Gleichgewichtskoeffizienten für den Austausch von $[\text{BF}_4]^-$ gegen Chlorid am stark basischen Harz Lewatit M500 (Abschnitt 4.2.1).

Durch Temperaturerhöhung wurde versucht, die nicht vollständig umgesetzten Anionenaustauschreaktionen durch Verbesserung des Stofftransportes zu beschleunigen. Dafür wurden die Proben für acht Stunden auf 60 °C erhitzt und dann erneut untersucht (Tabelle 13).

Tabelle 13: Einige Austauschreaktionen aus Tabelle 12 nach acht Stunden bei 60 °C . Die letzte Spalte enthält den prozentualen Molanteil der Eduktes $[\text{K}][\text{X}]$ an der erhaltenen Ionischen Flüssigkeit in der wässrigen Lösung (Produkt). Die relative Unsicherheit der Konzentrationsangaben in mol/L beträgt $\pm 2,5\%$.

Austauschreaktion $[\text{K}][\text{X}] + \text{Essigsäure bei } 60\text{ °C}$	c $[\text{Kation}]^+$ Produkt	Mol-% X ⁻
$[\text{C}_6\text{dmim}][(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]$	0,09	$0 \pm 0,7$
$[\text{C}_6\text{mim}][\text{CTf}_3]$	0,21	$0 \pm 0,4$
$[\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6]$	0,21	$0 \pm 0,6$
$[\text{C}_6\text{mim}][\text{NTf}_2]$	0,28	$0 \pm 0,4$
$[\text{C}_6\text{C}_1\text{pyr}][\text{NTf}_2]$	0,27	$0,1 \pm 0,4$

Gegenüber dem Anionenaustausch bei Raumtemperatur wurde bei 60 °C eine leichte Verbesserung für den Fortgang des Austausches erhalten und die wässrige Phase ist weiterhin frei von hydrophoben Anionen. Zur weiteren Beschleunigung der Reaktion sind größere Strömungsgeschwindigkeiten der äußeren Lösung sowie der Zusatz von lösungsvermittelnden Lösungsmitteln denkbar. Im Fall stark basischer Harze (Abschnitt 4.2.1) wurden mit ethanolischen Lösungen (50 %ig) für $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ homogene Lösungen und vergleichbar hohe Gleichgewichtskoeffizienten wie unter rein wässrigen Bedingungen erhalten.

4.2.2.3 Hydrophobe Ionische Flüssigkeiten, Lewatit MP62 und Kohlensäure

Alle Anionenaustausche mit $[\text{NTf}_2]^-$ liefen mit guten Selektivitäten ab und waren weitestgehend unabhängig von der verwendeten Säure. Weitere Vorteile würden sich ergeben, wenn die Säure im Überschuss eingesetzt werden könnte. Im Ionenaustauschgleichgewicht sollte dies die Bildung der Produkte weiter begünstigen. Eine gute Möglichkeit ist die Verwendung von Säuren, bei denen der Säureüberschuss problemlos aus der wässrigen Lösung abgetrennt werden kann. Interessant ist Kohlensäure, die unter moderaten Bedingungen annähernd quantitativ entfernt werden kann. Aus diesem Grund wurden die beschriebenen Umsetzungen mit CO_2 anstatt Essigsäure untersucht. Die Löslichkeit von CO_2 in wässriger Lösung ist sehr gering. Es wird aber als Hydrogencarbonat an den funktionellen Gruppen der schwach basischen Harze gebunden.¹⁸⁹ Die Ionischen Flüssigkeiten wurden in Wasser vorgelegt, das Austauscherharz zugegeben und CO_2 unter Rühren oder Schütteln eingeleitet. Dabei wurden die Anfangskonzentrationen und Verhältnisse wie in den bisherigen Experimenten mit Lewatit MP62 gewählt ($0,4 \text{ mol}_{\text{IL}}/\text{L}_{\text{Wasser}}$). Diese Reaktion ist eine weitere Umsetzung einer hydrophoben Ionischen Flüssigkeit mit einer Säure. Die erhaltenen Ionischen Flüssigkeiten mit $[\text{HCO}_3]^-$ -Anion können durch Neutralisation mit beliebigen Säuren viele andere Ionische Flüssigkeiten bilden.^{190,191} Dabei werden die $[\text{HCO}_3]^-$ -Produkte nicht isoliert, da sie bei der Aufkonzentrierung unter Bildung anderer Produkte abreagieren.¹⁹² Im angestrebten Kreislauf bedeutet dies allerdings einen zusätzlichen Schritt zur gewünschten hydrophilen Ionischen Flüssigkeit, da auch die entsprechende Säure direkt verwendet werden könnte. Lohnenswert erscheint dieser Umweg aber bei unvollständigem Anionenaustausch wie er bei HOTf gefunden wurde (Tabelle 11).

In Abbildung 19 A ist die Zusammensetzung in der wässrigen Phase nach der Reaktion von CO_2 mit einigen hydrophoben Ionischen Flüssigkeiten angegeben. Das Reaktionsprodukt ist die jeweilige Ionische Flüssigkeit mit $[\text{HCO}_3]^-$ -Anion in wässriger Lösung.

In der wässrigen Phase wurde die Ionische Flüssigkeit mit $[\text{HCO}_3]^-$ -Anion mit einer Reinheit von mindestens 95 %, meist aber von mehr als 99 % erhalten. Dies entspricht den Ergebnissen, wie sie auch beim Austausch mit Essigsäure gefunden wurden (Tabelle 12). Ausnahmen bilden die Ionischen Flüssigkeiten mit $[\text{BF}_4]^-$ oder $[\text{OTf}]^-$, wo die Gleichgewichte noch ungünstiger lagen als im Fall der Reaktion mit Essigsäure. In der wässrigen Phase wurde z. B. eine Mischung aus 45 % $[\text{C}_6\text{dmim}][\text{HCO}_3]$ und 55 % $[\text{C}_6\text{dmim}][\text{BF}_4]$ gefunden ($K_{\text{A}}^{\text{B}} \approx 1$), wohingegen mit Acetat wenigstens 90 % des $[\text{BF}_4]^-$ ausgetauscht wurden. Das Anionenaustauscherharz zeigte größere Affinität zu $[\text{HCO}_3]^-$ als zu $[\text{CH}_3\text{COO}]^-$ (Tabelle 1,

Abschnitt 2.2.2). Daher ergaben sich für das Anionenpaar $[\text{BF}_4]/[\text{HCO}_3]$ kleinere K_A^B als für $[\text{BF}_4]/[\text{CH}_3\text{COO}]$.

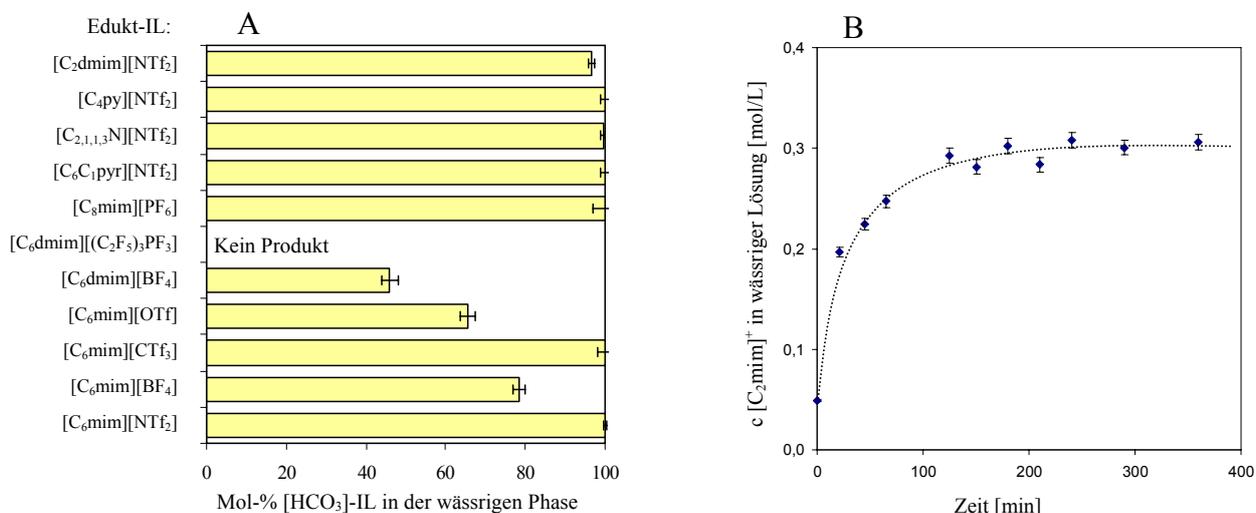


Abbildung 19: A: Anionenaustausch an hydrophoben Ionischen Flüssigkeiten (IL) mit Lewatit MP62 und CO_2 bei RT nach zwölf Stunden. Dargestellt ist der prozentuale Molanteil des $[\text{HCO}_3]$ -Produktes in der wässrigen Lösung. B: Zeitlicher Verlauf des Anionenaustausches $[\text{NTf}_2]^-$ gegen $[\text{HCO}_3]^-$ am $[\text{C}_2\text{mim}]^+$ -Kation mit CO_2 und Lewatit MP62.

Die Produktkonzentrationen in wässriger Lösung waren mit denen nach dem Austausch mit Essigsäure vergleichbar. Nur für einige Ionischen Flüssigkeiten wie $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ wurde eine vollständige Reaktion erreicht, was sich durch Auflösung des Zweiphasensystems und die Bildung einer einphasigen wässrigen Lösung der Konzentration 0,3 mol/L zeigte. Für die Bildung von $[\text{C}_2\text{mim}][\text{HCO}_3]$ wurde das Gleichgewicht innerhalb von 3 Stunden erreicht (Abbildung 19 B). Die Ionischen Flüssigkeiten $[\text{C}_6\text{dmim}][(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]$, $[\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6]$, $[\text{C}_6\text{mim}][\text{CTf}_3]$, $[\text{C}_6\text{mim}][\text{NTf}_2]$ und $[\text{C}_6\text{C}_1\text{pyr}][\text{NTf}_2]$ hingegen reagierten unter diesen Bedingungen nicht vollständig, wobei für $[\text{C}_6\text{dmim}][(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]$ keine Umsetzung erhalten wurde. Auch hier ist somit der Einsatz von Lösungsmitteln wie Ethanol als Lösungsvermittler nötig.

4.2.2.4 Hydrophile Ionische Flüssigkeiten, Lewatit MP62, Kohlensäure bzw. Essigsäure

In diesem Abschnitt werden hydrophile wasserlösliche Ionischen Flüssigkeiten untersucht. Diese Versuche dienen dem Verständnis der Parameter, die das Austauschgleichgewicht bestimmen und können für den angestrebten Kreislauf aber nicht verwendet werden.

$[\text{HCO}_3^-]$ größer. Dies liegt in der höheren Affinität des Harzes für $[\text{HCO}_3^-]$ -Anionen begründet. Die Reihenfolge der Gleichgewichtskoeffizienten $K_{[\text{CH}_3\text{COO}]}^{\text{X}}$ oder $K_{[\text{HCO}_3]}^{\text{X}}$ war aber für beide Anionen gleich und lautet wie folgt für X^- : $[\text{NTf}_2]^- \gg [\text{OTf}]^-$, $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{BOB}]^- > [\text{N}(\text{CN})_2]^- > \text{Cl}^- > [\text{CF}_3\text{COO}]^- > [\text{CH}_3\text{SO}_3]^- > [(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PO}_2]^-$, $[\text{CH}_3\text{COO}]^-$. Diese Reihenfolge entspricht in umgekehrter Reihenfolge in etwa der gefundenen Wasserstoffbrückenakzeptorstärke Ionischer Flüssigkeiten mit diesen Anionen, wie sie aus den β -Werten (Tabelle 3) oder den NMR-Untersuchungen in Abschnitt 2.4.2 erhalten wurde. Die Korrelation zu bekannten β -Werten ist in Abbildung 21 dargestellt.

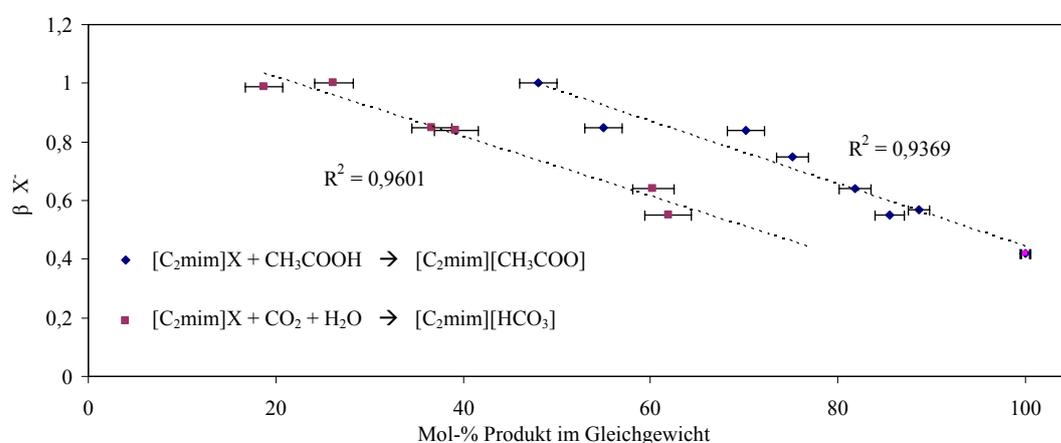


Abbildung 21: Korrelation zwischen zwei Anionenaustauschreaktionen an Lewatit MP62 (Abbildung 20) und β -Werten (Tabelle 3) für die Ionischen Flüssigkeiten mit den Anionen X^- .

Die Lage des Austauschgleichgewichtes hängt nicht direkt mit der Fähigkeit eines Anions als Wasserstoffbrückenakzeptor in einer Ionischen Flüssigkeit zu wirken zusammen. Wie in Abschnitt 2.4 erläutert wird, liegen der Hydratation der Ionen in Wasser vor allem ihre Wirkung als Akzeptor für die OH-Donoren zu Grunde. Gute Akzeptoren bedeuten starke Bindung mit Wasser und damit gute Solvataion und entsprechend große Hydratationsenthalpien. Die eigentliche Korrelation wird demnach durch die Hydratationsenthalpie erhalten, so wie es für Anionenaustauscher oft beschrieben wurde. Mit dem Terminus hydrophil ausgedrückt bedeutet dies, dass Gleichgewichtskoeffizienten $K_{\text{B}}^{\text{A}} > 1$ (> 50 Mol-% Produkt) für den Anionenaustausch eines Anions in Lösung gegen ein hydrophileres Anion am Harz erhalten werden. Vergleichbare Hydrophilie liefert $K_{\text{B}}^{\text{A}} \approx 1$ ($[\text{C}_2\text{mim}][(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PO}_2] + \text{CH}_3\text{COOH}$), also einen Anionenaustausch von 50 % und Gleichverteilung der Ionen. Danach lässt sich auch der β -Wert von Ionischen Flüssigkeiten mit $[\text{HCO}_3^-]$ -Anion auf 0,7 abschätzen (für die Ionische Flüssigkeit mit $[\text{C}_2\text{mim}]$ -Kation).

Dieser Wert kann aber nicht gemessen werden, da diese Ionische Flüssigkeit ohne Lösungsmittel nicht stabil ist.¹⁹²

Der Austausch von $[\text{NTf}_2]^-$ (β -Wert 0,4) gegen $[\text{HCO}_3]^-$ am $[\text{C}_2\text{mim}]^+$ verlief deutlich besser als dies von der angegebenen Korrelation in Abbildung 21 zu erwarten ist. Statt 80-90 % Anionenaustausch wurden mehr als 99 % gefunden. Mit einer Wasserlöslichkeit von 0,049 mol/L könnte eine wässrige Lösung von $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ nach dem Austausch auch diese Zusammensetzung erreichen. Der gefundene hohe Wert von mehr als 99 % sollte somit auf die positive Wirkung zusätzlicher Wechselwirkungen zwischen Harz und $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ sowie Harz und $[\text{NTf}_2]^-$ zurückgehen.

Des Weiteren wurde in einem Versuch $[\text{C}_2\text{mim}][\text{CH}_3\text{COO}]$ und Essigsäure im Verhältnis 1:1 mit Lewatit MP62 zusammengegeben. Nach der Einstellung des Gleichgewichtes wurde in der wässrigen Lösung das Verhältnis 1:1 zwischen $[\text{C}_2\text{mim}]^+$ und Acetat- CH_3 bestimmt ($^1\text{H NMR}$). Dies zeigt die effektive Bindung überschüssiger Essigsäure an diesem Harz. Weiterhin wurde in der wässrigen Lösung kein $[\text{HCO}_3]^-$ gefunden, was zeigt, dass aus der Luft aufgenommenes CO_2 keine Konkurrenz zu Acetat darstellt.

Die guten Ergebnisse bei der Bildung von Ionischen Flüssigkeiten mit $[\text{HCO}_3]^-$ -Anion machen dieses Verfahren sehr interessant für die Rückführung von Ionischer Flüssigkeit in Prozessen wo diese als Reaktiv-Lösungsmittel verwendet wird. So bietet z.B. die Kolbe-Schmidt-Synthese in Ionischen Flüssigkeiten mit $[\text{HCO}_3]^-$ -Anion sehr gute Umsätze aber bisher ungenügendes Lösungsmittelrecycling.¹⁹³

4.2.2.5 Vergleich verschiedener schwach basischer Harze

Um den Einfluss des Harzes auf die Austauschgleichgewichte zu untersuchen, wurden die Gleichgewichte an zwei weiteren schwach basischen Austauschern untersucht. Das schwach basische Harz Dowex M43 zeigte sehr ähnliches Verhalten wie Lewatit MP62. Da dieses Harz jedoch schon vor Beginn der Austauschreaktion mit einem unbekanntem Anion verunreinigt war und dieses Anion in allen Produkten wiedergefunden wurde, konnten nicht alle Experimente ausgewertet werden. Das störende Anion ließ sich auch durch hohe Konzentrationen an Basen nicht vollständig aus dem Harz entfernen. Das dritte schwach basische Harz Amberlite IRA67 ist ein Polyacrylharz vom Geltyp, mit dem ein anderes Verhalten zu erwarten ist. Die weiter oben beschriebene Sorption von $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ könnte geringer ausfallen, da das Polymerrückgrat, wie in Abschnitt 2.2 beschrieben, hier nicht aus hydrophoben Polystyren sondern aus Polyacrylat besteht, wodurch π - π -Wechselwirkungen zwischen Kation und Polymer entfallen. In Tabelle 14 sind einige ausgewählte Ergebnisse für

die drei schwach basischen Harze gegenübergestellt. Dabei wurde wieder eine Anfangszusammensetzung von $0,4 \text{ mol}_{\text{IL}}/\text{L}_{\text{Wasser}}$ verwendet.

Die Ergebnisse in Tabelle 14 veranschaulichen die Unterschiede der drei verwendeten schwach basischen Harze. Während das makroporöse Harz Dowex M43 durchweg einen leicht besseren Anionenaustausch lieferte, wurde für das Gelharz Amberlite IRA67 ein schlechteres Ergebnis gefunden. So wurden z. B. noch 5 % $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ in wässriger Phase beim Austausch von $[\text{NTf}_2]^-$ gegen $[\text{HCO}_3]^-$ gefunden. Die makroporösen Harze waren deutlich besser für die angestrebte Aufgabe geeignet. Das bisher verwendete Lewatit MP62 und Dowex M43 verhielten sich auch während der Reaktion sehr ähnlich. Beide Harze begannen beim Kontakt mit hydrophoben Ionischen Flüssigkeiten unter Aufnahme der Ionischen Flüssigkeit zu klumpen und zu quellen. Amberlite IRA67 hingegen ist nicht gequollen und $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ war immer als zweite flüssige Phase in Wasser zu erkennen. Die beschriebene Grundstruktur des Harzes ist der Grund für geringere Sorption.

Tabelle 14: Anionenaustausch X^- in $[\text{C}_2\text{mim}]\text{X}$ gegen $[\text{HCO}_3]^-$, $[\text{CH}_3\text{COO}]^-$ oder $[\text{OTf}]^-$ an drei schwach basischen Harzen bei RT. Angegeben ist der prozentuale Molanteil des Eduktes $[\text{C}_2\text{mim}]\text{X}$ an der erhaltenen Ionischen Flüssigkeit in der wässrigen Lösung (Produkt).

Austauschreaktion $[\text{C}_2\text{mim}]\text{X} + \text{Säure}$	Mol-% $[\text{X}]^-$ in wässriger Lösung		
	Lewatit MP62	Dowex M43	Amberlite IRA67
$[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2] + \text{CO}_2$	$0 \pm 0,4$	$1,0 \pm 0,5$	$4,9 \pm 0,8$
$[\text{C}_2\text{dmim}][\text{NTf}_2] + \text{CO}_2$	$3,0 \pm 0,7$	$0 \pm 0,3$	$6,2 \pm 1,1$
$[\text{C}_2\text{mim}][\text{BF}_4] + \text{CO}_2$	$26 \pm 0,7$	13 ± 2	30 ± 2
$[\text{C}_2\text{mim}][\text{CH}_3\text{SO}_3] + \text{CO}_2$	63 ± 2	57 ± 4	
$[\text{C}_2\text{mim}][(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PO}_2] + \text{CH}_3\text{COOH}$	52 ± 2	39 ± 3	
$[\text{C}_2\text{mim}][\text{CF}_3\text{COO}] + \text{CH}_3\text{COOH}$	25 ± 2	16 ± 2	
$[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2] + \text{CH}_3\text{COOH}$	$0 \pm 0,4$	$0 \pm 0,4$	
$[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2] + \text{HOTf}$	$6,4 \pm 0,5$	$1,8 \pm 0,5$	

Alle weiteren zu Lewatit MP62 analog durchgeführten Austauschreaktionen mit Dowex M43 bestätigten das Bild, dass Dowex M43 bessere Gleichgewichtskoeffizienten aufweist, sonst aber kaum Unterschiede bestehen. Es besteht das Problem, dass man die gefundenen geringen Unterschiede nicht mit den Parametern der Harze in Einklang bringen kann, da vor allem die genaue Struktur der funktionellen Gruppen nicht bekannt ist.

4.2.2.6 Weitere Aspekte von schwach basischen Anionenaustauschern

Einige weitere Aspekte der untersuchten Anionenaustauschreaktionen sind nicht unbedingt für die Auslegung eines Austauschprozesses notwendig, bieten aber Erklärungen und Einschränkungen für einige Ergebnisse.

Das Gleichgewicht des Anionenaustausches gegen $[\text{HCO}_3^-]$ durch Einleiten von CO_2 ist eine Momentaufnahme für den Zeitpunkt der Probenahme. Bei längerer Lagerung der wässrigen Proben über dem Austauscherharz geht der Überschuss an CO_2 durch Ausgasen in die Atmosphäre verloren, wodurch das Austauschgleichgewicht mit der Zeit verschoben wird. So wurde für den Austausch von $[\text{CH}_3\text{SO}_3^-]$ gegen $[\text{HCO}_3^-]$ nach dem Einleiten des CO_2 in der wässrigen Phase ein Verhältnis von 37:63 $[\text{HCO}_3^-]:[\text{CH}_3\text{SO}_3^-]$ (Tabelle 14) und nach zwei Monaten von 15:85 gefunden.

Weiterhin war die Verwendung von $[\text{BF}_4^-]$ und $[\text{BOB}^-]$ ungeeignet, da beide Ionen zur Hydrolyse in wässriger Lösung neigen.¹⁹⁴ Diese Hydrolyse wurde auch in dieser Arbeit beobachtet, im merklichen Umfang allerdings erst nach Wochen, weshalb die Bestimmung der Anionenaustauschgleichgewichte fast immer möglich war. Nach einigen Tagen konnten in wässriger Lösung hohe Fluoridkonzentrationen nachgewiesen werden (bis zu 50 % $[\text{BF}_4^-]$ -Zersetzung). Im ^{19}F NMR wurden neben einem breiten Signal für F^- als Hydrolyseprodukt, und dem Signal für $[\text{BF}_4^-]$ -Reste, mehrere Signale weiterer Hydrolyseprodukte gefunden. Das $[\text{BOB}^-]$ -Anion bildete ebenfalls saure wässrige Lösung (Oxalsäure). Anzeichen für die Hydrolyse von $[\text{PF}_6^-]$ hingegen konnten nicht beobachtet werden. Auch Freire *et al.*¹² berichten, dass ionische Flüssigkeiten mit dem $[\text{PF}_6^-]$ -Anion bei moderaten Temperaturen Hydrolysestabilität in Wasser besitzen. Bei Temperaturerhöhung hingegen ist die Hydrolyse von $[\text{PF}_6^-]$ nicht zu vermeiden. Die Hydrolyse von $[\text{NTf}_2^-]$ oder $[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]^-$ wird in der Literatur kontrovers beschrieben.^{175,195} In dieser Arbeit wurde keine Hydrolyse dieser Anionen beobachtet.

In den folgenden Abschnitten wird ein Phänomen erklärt, welches für das Verständnis der hohen Gleichgewichtskoeffizienten mit den Anionen $[\text{NTf}_2^-]$ beiträgt.

In einigen Fällen wurden Anionenaustausche an ionischen Flüssigkeiten beobachtet, wenn diese mit dem Austauscherharz in Kontakt stehen, obwohl keine Säure zugegeben wurde. So wurde an den beiden makroporösen Harzen Dowex M43 und Lewatit MP62 beim Kontakt mit $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ eine starke pH-Werterhöhung auf 12,5 in wässriger Lösung beobachtet. Dieser pH-Wert entspricht einer Konzentration von 0,03 mol/L $[\text{OH}^-]$. Eine Bestimmung mit TGA ergab ebenfalls, dass sich 0,03 mol/L $[\text{C}_2\text{mim}][\text{OH}]$ gebildet haben. Die Bildung von Hydroxiden ist ungewöhnlich, da die funktionellen Gruppen des Harzes im alkalischen

Bereich kaum zur Bindung oder dem Austausch von Anionen fähig sind. An Amberlite IRA67 hingegen wurde für das gleiche Experiment ein pH-Wert von 11,2 gemessen, was einer 30-fach geringeren Konzentration an $[\text{C}_2\text{mim}][\text{OH}]$ entspricht. Das $[\text{C}_2\text{mim}][\text{OH}]$ konnte hier durch TGA nicht direkt beobachtet werden, da die Konzentration unterhalb der Nachweisgrenze lag.

Eine Erklärung für dieses Verhalten ist die unterschiedlich starke Affinität der Austauscherharzes für hydrophobe Anionen wie $[\text{NTf}_2]^-$. Um dies zu verdeutlichen, wurden einige Ionische Flüssigkeiten mit schwach basischen Austauscherharz in der bisher verwendeten Zusammensetzung ($0,4 \text{ mol}_{\text{IL}}/\text{L}_{\text{Wasser}}$ und $375 \text{ g}_{\text{Austauscher}}/\text{L}_{\text{Wasser}}$) gemischt, zwei Tage geschüttelt und der pH-Wert der wässrigen Lösung bestimmt (Tabelle 15). Um den möglichen Einfluss der Wasserlöslichkeit aufzudecken, wurden einige Experimente mit Alkalisalzen wiederholt. Während einige Ionische Flüssigkeiten geringe Wasserlöslichkeit aufweisen (z. B. $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$), sind alle verwendeten Alkalisalze sehr gut wasserlöslich.¹⁹⁶

Tabelle 15: pH-Werte der wässrigen Lösung beim Mischen von verschiedenen Salzen oder Ionischen Flüssigkeiten mit Lewatit MP62 bei RT mit $0,4 \text{ mol}_{\text{Salz, IL}}/\text{L}_{\text{Wasser}}$.

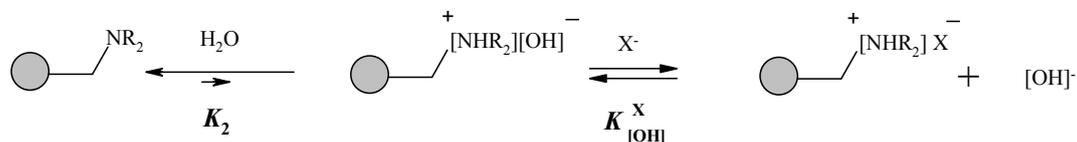
	$[\text{HCO}_3]^-$	$[\text{CH}_3\text{COO}]^-$	$[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PO}_2]^-$	$[\text{BF}_4]^-$	$[\text{CH}_3\text{SO}_3]^-$	Cl^-
$[\text{C}_2\text{mim}]^+$	9,4	9,8	10,1	10,3	10,4	10,5
Li^+, Na^+	9,1 (Na)	10,2 (Li)		11,3 (Na)	10,4 (Na)	10,5 (Na)
	$[\text{CF}_3\text{COO}]^-$	$[\text{OTf}]^-$	I^-	$[\text{N}(\text{CN}_2)]^-$	$[\text{SCN}]^-$	$[\text{NTf}_2]^-$
$[\text{C}_2\text{mim}]^+$	10,6	11,4 [#]	11,4 [#]	11,6	11,7	12,6
Li^+, Na^+	11,1 (Na)	11,65 (Li)		11,6 (Na)		12,5 (Li)

[#] $[\text{C}_4\text{mim}]^+$

Die pH-Werte waren bis auf wenige Ausnahmen unabhängig vom verwendeten Kation. Die große Abweichung im Fall von $[\text{BF}_4]^-$ entstand womöglich durch die Hydrolyse von $[\text{BF}_4]^-$ (Einfluss von F^-). Der pH-Wert der wässrigen Lösung änderte sich in Abhängigkeit vom Anion um bis zu drei Einheiten, was einer Änderung der Konzentration von $[\text{OH}]^-$ um drei Zehnerpotenzen entspricht.

Von der Neutralisationstitation von schwach basischen Austauschern ist bekannt, dass sich der gemessene pH-Wert in Lösung mit der Art und Konzentration des Elektrolyten in Lösung ändert.⁷¹ Je nach Größe des Gleichgewichtskoeffizienten $K_{[\text{OH}]}^x$ erfolgt die Freisetzung von

Hydroxid über den Austausch des jeweiligen Anions X^- gegen $[OH]^-$ am Harz, wo dieses intermediär gebildet wird (Schema 11). Aus dieser Folgereaktion ergibt sich die Konzentration von $[OH]^-$ in der wässrigen Lösung.



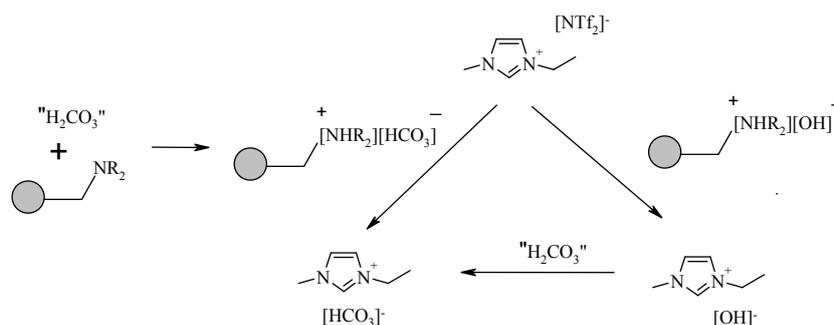
Schema 11: Verlauf für die Freisetzung von Hydroxidionen aus schwach basischen Anionenaustauscherharzen in Gegenwart von Wasser und Anionen X^- in wässriger Lösung.

Das Gleichgewicht zwischen der freien Base am Harz ($-NR_2$) und der Hydroxidverbindung $[-NHR_2][OH]$ ist abhängig von verschiedenen Harzparametern und vom pK_S -Wert der funktionellen Gruppe. Das Verhalten des Gleichgewichtes entspricht dem von Ammoniumhydroxidlösung und liegt daher fast vollständig auf der Seite der freien Base ($K_2 \ll 1$).¹⁸⁷ Für die Gleichgewichtskoeffizienten $K_{[OH]}^X$ können die Werte aus Tabelle 1 und die Ergebnisse aus dem Anionenaustausch gegen $[CH_3COO]^-$ an $[C_2mim]^+$ als Orientierung dienen (Abbildung 20). Hohe Hydroxidkonzentrationen (pH-Wert 12,5) wurden für $[NTf_2]^-$ gefunden, da durch den hohen Gleichgewichtskoeffizienten ($K_{[OH]}^{[NTf_2]} \gg 10$) intermediär gebildetes Hydroxid am Harz schnell zum $[NTf_2]$ -Salz austauschte. Das gekoppelte Gleichgewicht lag allerdings auch hier noch auf der Seite der freien Base. Der pH-Wert von 12,5 entspricht einem Anionenaustausch von 10 % $[NTf_2]^-$ gegen $[OH]^-$. Der pH-Wert 10 der Acetatlösungen hingegen ($K_{OH}^{[CH_3COO]} \approx 1$) entspricht einem Austausch von nur 0,03 % $[CH_3COO]^-$ gegen $[OH]^-$. Die beschriebenen pH-Wertexperimente bieten eine gute Voraussagemöglichkeit für die Gleichgewichtskoeffizienten.

Der hohe pH-Wert sowohl im Fall von $Li[NTf_2]$ als auch $[C_2mim][NTf_2]$ zeigt, dass die großen Gleichgewichtskoeffizienten bei diesem Anion nicht durch die Wasserunlöslichkeit der Ionische Flüssigkeit entstehen, sondern tatsächlich nur auf Grund der hohen Affinität des Harzes für $[NTf_2]^-$.

Der pH-Wert von 11,2 beim Mischen von Amberlite IRA67 mit $[C_2mim][NTf_2]$ kann nun auf zwei Ursachen hinweisen. Entweder hat die funktionelle Aminogruppe am Harz einen deutlich geringeren pK_S -Wert, so dass weniger intermediäres Hydroxid gebildet wurde oder der Gleichgewichtskoeffizient $K_{[OH]}^{[NTf_2]}$ ist deutlich geringer. Möglicherweise ist es eine Mischung beider Faktoren.

Dieses pH-Wert-Verhalten führt auch zu einer anderen Sicht auf den Ablauf der Austauschreaktionen. Neben der Vorstellung, dass das Harz zunächst mit Säure beladen wird und dann der Anionenaustausch erfolgt, kann auch der Weg über den Anionenaustausch gegen $[\text{OH}]^-$ und eine anschließende Neutralisationsreaktion mit der Säure in Lösung stattfinden (Schema 12). Es bildet sich Hydroxid als Zwischenprodukt. Diese Unterscheidung ist nur in protischen Lösungsmitteln wie Wasser möglich, da diese als Säuren wirken können.



Schema 12: Verlauf für den Anionenaustausch an schwach basischen Anionenaustauscherharzen am Beispiel des Austausches von $[\text{NTf}_2]^-$ gegen $[\text{HCO}_3]^-$ am $[\text{C}_2\text{mim}]$ -Kation mit CO_2 .

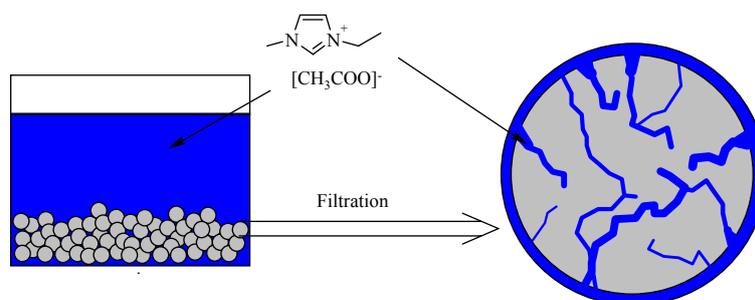
4.2.3 Maßstabsvergrößerung

Der Anionenaustausch von $[\text{NTf}_2]^-$ gegen $[\text{CH}_3\text{COO}]^-$ an $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ wurde an Lewatit MP62 um den Faktor 100 gegenüber den bisherigen Versuchen vergrößert und genauer untersucht. Im kleineren Maßstab hatte dieses Systems im Satzbetrieb einen Anionenaustausch von mehr als 99 % ergeben (Tabelle 11, 4.2.2). Damit dieses Verfahren angewendet werden kann, muss dieser Wert im vergrößerten Maßstab erhalten bleiben.

Wie in den bisherigen Versuchen wurde die Ionische Flüssigkeit $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ mit Wasser und einem Äquivalent Eisessig gemischt, das Austauschharz zugegeben und auf einer Schüttelplatte durchmischt bis keine weitere Veränderung zu beobachten war (Leitfähigkeit). Die erhaltene Lösung mit $[\text{C}_2\text{mim}][\text{CH}_3\text{COO}]$ wurde abgesaugt, vollständig eingengt und untersucht. Anschließend wurde das Harz mehrmals mit Wasser gewaschen, abgesaugt und das erhaltene Washwasser ebenfalls vollständig eingengt und untersucht.

Da bei der Vakuumfiltration des Harzes nicht die vollständige Menge der Lösung entfernt wird, ist es auch nicht möglich, 100% des Zielproduktes durch einfaches Absaugen zu gewinnen. Schema 13 verdeutlicht, dass Wasser als Film an der Oberfläche und in den Poren des Harzes nach der Filtration zurückbleibt, welches die gleiche Konzentration an Ionischer Flüssigkeit enthält wie die entfernte Lösung. Die Feuchtigkeit des Harzes wurde nach seiner Abtrennung bestimmt (Abschnitt 3.3) und daraus der Anteil der im Harz verbliebenen

Ionischen Flüssigkeit berechnet. Dabei wurde angenommen, dass sich die wasserlösliche Ionische Flüssigkeit zwischen der äußeren wässrigen Phase und der wässrigen Phase des Harzes (Oberflächenfilm, Porenwasser) immer gleich verteilt. Die Sorption der Ionischen Flüssigkeit am Harz wird somit vernachlässigt. Aus dieser Berechnung ergibt sich, welche Menge Ionische Flüssigkeit in jedem Schritt theoretisch erhalten werden kann.



Schema 13: Porenwasser und Oberflächenfilm von Wasser an den Austauscherharzpartikel nach der Abtrennung aus Wasser durch Vakuumfiltration.

In der Abbildung 22 sind die Ergebnisse für zwei maßstabsvergrößerte Versuche im Satzbetrieb dargestellt (experimentelle Details in Abschnitt 3.5). Dabei ist zu beachten, dass Experiment A den Verhältnissen der bisherigen Vorversuche ($0,4 \text{ mol}_{\text{IL}}/\text{L}_{\text{Wasser}}$) und Experiment B eine Verdopplung der Konzentration entsprach ($0,8 \text{ mol}_{\text{IL}}/\text{L}_{\text{Wasser}}$). Umgesetzt wurden dabei $0,32$ und $0,64 \text{ mol } [\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$, was einem Faktor von 100 bzw. 200 gegenüber den bisherigen Untersuchungen mit $3,2 \text{ mmol}$ (Abschnitt 4.2.2) entspricht.

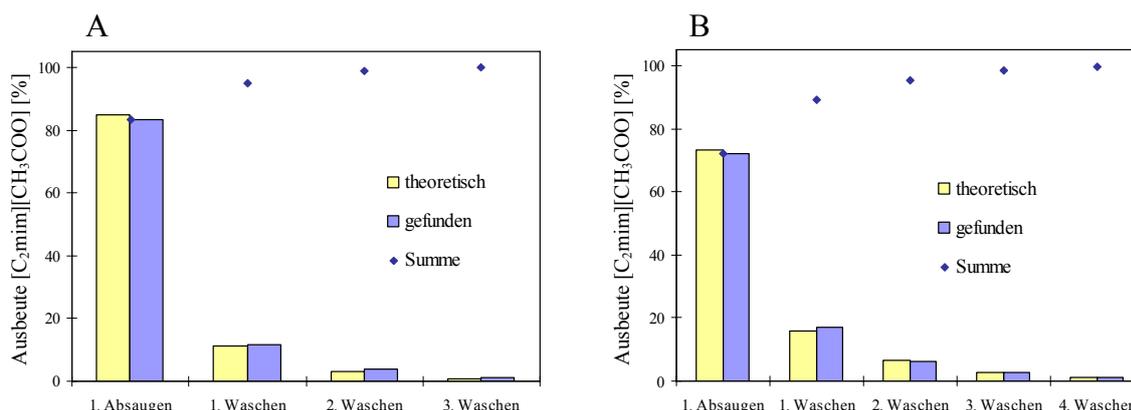


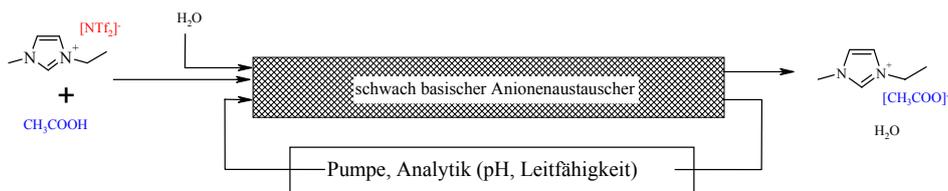
Abbildung 22: Ausbeute an $[\text{C}_2\text{mim}][\text{CH}_3\text{COO}]$, wie sie beim Anionenaustausch von $[\text{NTf}_2]^-$ gegen $[\text{CH}_3\text{COO}]^-$ an $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ für die einzelnen Schritte im Satzbetrieb mit Lewatit MP62 und Essigsäure bei RT erhalten wurde. **A:** $0,32 \text{ mol}$ Ansatz mit $0,4 \text{ mol}_{\text{IL}}/\text{L}_{\text{Wasser}}$. **B:** $0,64 \text{ mol}$ Ansatz mit $0,8 \text{ mol}_{\text{IL}}/\text{L}_{\text{Wasser}}$. Das Waschwasser je Schritt beträgt 400 mL .

In allen Fraktionen der beiden Ansätze (Abbildung 22) wurde $[\text{C}_2\text{mim}][\text{CH}_3\text{COO}]$ nach der Entfernung des Lösungsmittels mit weniger als $1 \text{ Mol-\% } [\text{NTf}_2]$ -Resten erhalten. Das

Ergebnis ist mit den bisherigen Ergebnissen vergleichbar. Die Ionische Flüssigkeit, die aus den Waschwässern gewonnen wurde, besaß die gleiche Qualität. Die Menge an Produkt, die mit jedem Schritt gewonnen wurde, entsprach genau den theoretischen Erwartungen. Es wurde keine Sorption von $[\text{C}_2\text{mim}][\text{CH}_3\text{COO}]$ am Harz beobachtet, die die Abtrennung erschweren würde. Das einfache Modell der Gleichverteilung der Produkte zwischen der äußeren wässrigen Lösung und der wässrigen Phase im Harz gibt eine gute Voraussage für den benötigten Verbrauch an Waschwasser. Im Experiment A mit der geringeren Konzentration ($0,4 \text{ mol}_{\text{IL}}/\text{L}_{\text{Wasser}}$) wurden nach dreimaligem Waschen mehr als 99,5 % der Ionischen Flüssigkeiten gewonnen. Bei Verdopplung der Konzentration (Experiment B) wurde für das gleiche Ergebnis ein weiterer Waschschrift benötigt. Bezogen auf die gewonnene Produktmenge wurde durch die Verdopplung der Konzentration viel Lösungsmittel gespart.

Unter den verwendeten experimentellen Bedingungen (Schüttelplatte) wurde nach einer Stunde die Einstellung des Gleichgewichtes erreicht. Dies ließ sich sehr gut am Verlauf der Leitfähigkeit nachvollziehen, da die Leitfähigkeit in der wässrigen Lösung durch die Bildung von $[\text{C}_2\text{mim}][\text{CH}_3\text{COO}]$ deutlich zunimmt.

Bei einer weiteren Erhöhung der Konzentration reicht das zugegebene Wasser nicht aus, das Austauscherharz und die Lösung effektiv zu durchmischen (Rühren oder Schüttelplatte). In einem alternativen Versuchsaufbau wurde das Harz daher in eine Säule gepackt, das obere und untere Ende der Säule mit einem dünnen Schlauch über eine Pumpe verbunden und gerade so viel Wasser eingefüllt, dass das Totvolumen der Pumpenstrecke gefüllt und das Harz vollständig mit Wasser umschlossen war. Nach Zugabe von $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ und Essigsäure musste ein wenig mehr Wasser zugegeben werden, damit das Harz durch Quellung (Volumenzunahme) nicht trocken lag. Dies stellt die maximal mögliche Konzentration dar, mit der diese Austauschreaktion durchgeführt werden kann. Die zweiphasige Mischung aus Wasser und $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ wurde anschließend bis zur Einstellung des Gleichgewichtes im Kreis gepumpt. Die Suspension löste sich unter Bildung der homogenen wässrigen Lösung von $[\text{C}_2\text{mim}][\text{CH}_3\text{COO}]$ auf. Die Abtrennung vom Harz ergab wie bisher weniger als 0,5 Mol-% $[\text{NTf}_2]^-$ in der wässrigen Lösung. Diese Anordnung (Schema 14) stellt für einen zukünftigen automatisierten Prozess womöglich die beste Variante dar, nicht zuletzt, da hier eine mechanische Beanspruchung des Harzes durch Reibung der Partikel minimiert wird.

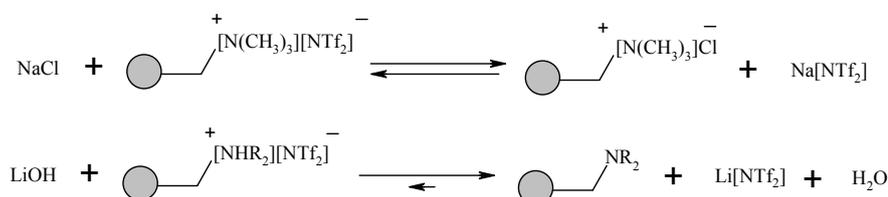


Schema 14: Anwendung von schwach basischen Harzen mit hohen Konzentrationen an Ionischer Flüssigkeit. Nach Beladung der gepackten Säule mit Wasser, Ionischer Flüssigkeit und Säure wird die Mischung bis zur Einstellung des Gleichgewichtes im Kreis gepumpt und anschließend eluiert.

4.3 Untersuchungen zur Regeneration von Anionenaustauscherharzen mit [NTf₂]-Beladung

Die Regeneration der Austauscherharze, also die Rückgewinnung der hydrophoben Anionen aus den Austauscherharzen, entspricht Schritt 4 in Schema 4 (Abschnitt 4.1). Damit der beschriebene Kreislauf verlustfrei verläuft, müssen die wertvollen Anionen vollständig aus dem Harz abgetrennt werden, um eine Wiederverwendung dieser hydrophoben Anionen und des Austauscherharzes zu garantieren. Weitere Forderungen sind eine Regeneration mit möglichst geringem Überschuss an Regenerationsmittel, also hohen Gleichgewichtskoeffizienten für die Freisetzung der hydrophoben Anionen und hohe Konzentrationen der Regeneratlösung.

Für die stark basischen Anionenaustauscher wird die Regeneration mit Überschüssen konzentrierter Alkalisalzlösungen wie Chloriden oder Hydroxiden angegeben,¹⁹⁷ was allerdings hier nicht anstrebenswert ist, da die Überschüsse in den Lösungen der hydrophoben Anionen zurückbleiben und dort abgetrennt werden müssen. Schwach basische Harze werden mit ein bis zwei Äquivalenten, also nur kleinen Überschüssen an Base regeneriert. Dafür kommen Alkalihydroxide aber auch NH₃-Lösung in Betracht (Schema 15).



Schema 15: Regeneration von Anionenaustauscherharzen am Beispiel der [NTf₂]-Beladung.

4.3.1 [NTf₂]-Abtrennung vom stark basischen Austauscherharz

Nach Schema 5 sollte die Regeneration (Schritt 4) so gestaltet werden, dass das Harz die richtige Beladung für den nächsten Anionenaustauschschritt (Schritt 3) besitzt. Als

Modellreaktionen an diesem Harz wurden in Abschnitt 4.2.1 für Schritt 3 Umwandlungen einer Ionischen Flüssigkeit mit $[\text{NTf}_2]^-$ -Anion in $[\text{C}_2\text{mim}][\text{CH}_3\text{COO}]$ oder $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Cl}$ untersucht. Für Untersuchungen der Regeneration wurde daher die Abtrennung von $[\text{NTf}_2]^-$ aus dem Harz mit Chlorid ausgesucht. In Abbildung 23 sind die Ergebnisse für den Austausch mit verschiedenen Chloriden bei verschiedenen Temperaturen und Äquivalenten Chlorid bezogen auf $[\text{NTf}_2]^-$ dargestellt. Mit $[\text{NTf}_2]^-$ beladenes Lewatit M500 wurde dafür mit verschiedenen Chloriden versetzt und die Bildung der entsprechenden $[\text{NTf}_2]$ -Salze in Lösung beobachtet.

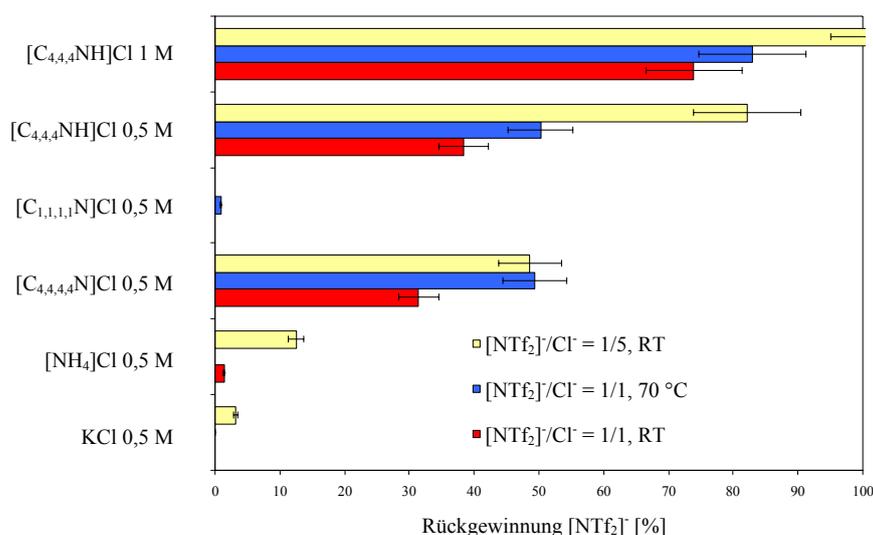


Abbildung 23: Rückgewinnung von $[\text{NTf}_2]^-$ aus Lewatit M500 mit wässrigen Lösungen verschiedener Chloride. Das Verhältnis zwischen $[\text{NTf}_2]^-$ und Chlorid beträgt 1:1 bzw. 1:5.

Die empfohlene Regeneration mit Alkalihalogeniden (z. B. KCl) war nicht möglich, selbst wenn ein fünffacher Überschuss an Chlorid verwendet wurde. Dies war auch zu erwarten, da der Gleichgewichtskoeffizient für das Ionenpaar $[\text{NTf}_2]^-/\text{Chlorid}$ sehr groß ist (siehe Abbildung 16). Die hohe Affinität des Harzes für $[\text{NTf}_2]^-$, die sich als vorteilhaft bei der Abtrennung von $[\text{NTf}_2]^-$ aus der Lösung erwiesen hat, erschwert hier die Rückgewinnung aus dem Harz oder macht die Bindung im Harz irreversibel.⁷⁵

Die Abtrennung von $[\text{NTf}_2]^-$ aus dem Harz ist mit Chloriden gelungen, die in der Struktur ihrer Kationen der funktionellen Gruppe im Harz ähnlich sind. So konnten mit Tetrabutylammoniumchlorid oder Tributylammoniumchlorid, in Abhängigkeit von Temperatur, Konzentration und Chloridüberschuss, zwischen 30 und 100 % des $[\text{NTf}_2]^-$ aus dem Harz wiedergewonnen werden. Triebkraft ist neben der Gleichverteilung von $[\text{NTf}_2]^-$ zwischen zwei ähnlichen Ammoniumverbindungen möglicherweise das Phasenverhalten der gebildeten Verbindungen. So war sowohl das gebildete $[\text{C}_{4444}\text{N}][\text{NTf}_2]$ als auch das

[C₄₄₄NH][NTf₂] schlecht wasserlöslich und scheidete sich fest bzw. flüssig aus der wässrigen Phase ab. Die Regeneration mit den einfacheren Salzen Ammoniumchlorid oder Tetramethylammoniumchlorid hingegen ist nicht gelungen.

Um das [NTf₂]-Anion im Kreislauf nutzen zu können, müssen die Ammoniumverbindungen gespalten werden. Auf einfache Art und Weise gelingt dies nur im Fall von [C₄₄₄HN][NTf₂] durch alkalische Spaltung mit wässrigen Basen wie NaOH unter Phasentrennung zwischen Tributylamin und wässriger Lösung von Na[NTf₂]. Die Trennung wurde auf diese Art durchgeführt, wobei allerdings ein Überschuss an Base verwendet werden musste. Weiterhin ist Tributylamin in Spuren in Wasser löslich, was durch die Anwesenheit von Na[NTf₂] in der wässrigen Phase noch verstärkt wurde. Eine andere Möglichkeit ist die Zugabe von einem Äquivalent Base und destillative Abtrennung von Tributylamin.

Die bisherigen Möglichkeiten, [NTf₂]⁻ aus dem Harz abzutrennen waren sehr aufwendig und machen einen Kreislauf uneffizient. Ein Ausweg könnte die Regeneration mit Ethanol als Lösungsmittel sein. So war z.B. Li[NTf₂] sehr gut in Ethanol löslich und der Gleichgewichtskoeffizient für das System [NTf₂]⁻/Cl⁻ in purem Ethanol fast 1 (Abbildung 16). Die Bindung des [NTf₂]⁻ am Harz ist somit in Ethanol weniger fest und eine Regeneration mit Alkalisalzen eher möglich.

4.3.2 [NTf₂]-Abtrennung vom schwach basischen Austauschharz

Die Regeneration der schwach basischen Harze erfolgt durch Reaktion mit Basen, wobei die funktionelle Gruppe zum freien Amin deprotoniert wird und das gebundene Anion dadurch als Salz in Lösung geht (Schema 16). Diese Reaktion ist nicht als klassischer Anionenaustausch sondern als chemische Reaktion (Neutralisation) zu verstehen und verläuft als solche sehr schnell.^{198,199}



Schema 16: Regeneration schwach basischer Anionenaustauscherharze mit Basen.

In den folgenden Regenerationsexperimenten mit Lewatit MP62 in [NTf₂]-Form wurde LiOH in wässriger Lösung verwendet. Ziel ist es das Harz in Form der freien Base und eine wässrige Li[NTf₂]-Lösung zu erhalten. Diese Regeneration wurde in Analogie zu den Experimenten in Abschnitt 3.5 stufenweise im Satzbetrieb durchgeführt. Dafür wurde das Harz mit einem Äquivalent LiOH (wässrige Lösung 0,4 M) versetzt. Nach der Einstellung des

Gleichgewichtes (konstante Leitfähigkeit) wurde die wässrige Lösung abgesaugt. Das Harz wurde anschließend dreimal mit Wasser gewaschen. Da die Abtrennung von $[\text{NTf}_2]^-$ nach diesen Schritten nicht vollständig war, wurden weitere 0,5 Äquivalente LiOH als wässrige Lösung eingesetzt. Diese Schritte und die erhaltene $[\text{NTf}_2]$ -Rückgewinnung werden in Abbildung 24 und Abbildung 25 dargestellt. Im ersten Beispiel wurde mit 0,4 M LiOH-Lösung gearbeitet und im zweiten Beispiel mit 0,8 M. Die angegebene theoretische Rückgewinnung ergibt sich unter der Annahme einer vollständigen Neutralisation der funktionellen Gruppen und Gleichverteilung des $\text{Li}[\text{NTf}_2]$ in Lösung und im Harz. Dieses Modell wird in Abschnitt 4.2.3 genauer erklärt.

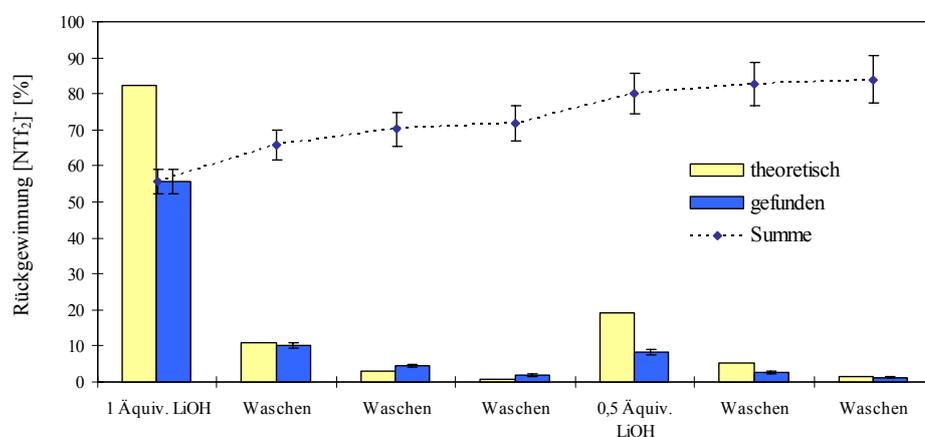


Abbildung 24: Regeneration von Lewatit MP62 in $[\text{NTf}_2]$ -Form mit 0,4 M wässriger LiOH-Lösung bei RT und Waschschrten mit jeweils 400 mL Wasser. Die Ansatzgröße beträgt 0,32 mol $[\text{NTf}_2]^-$.

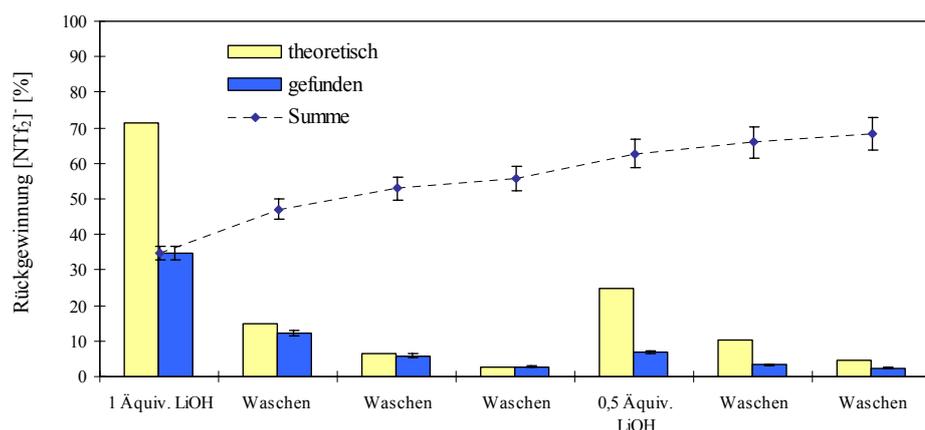


Abbildung 25: Regeneration von Lewatit MP62 in $[\text{NTf}_2]$ -Form mit 0,8 M wässriger LiOH-Lösung bei RT und Waschschrten mit jeweils 400 mL Wasser. Die Ansatzgröße beträgt 0,64 mol $[\text{NTf}_2]^-$.

Die Neutralisation ist sehr schnell und das Gleichgewicht wurde innerhalb einer Stunde erreicht. Dies ließ sich sehr gut anhand der Leitfähigkeit in der Lösung verfolgen.

Bei der Regeneration mit einem Äquivalent LiOH wurde weniger Li[NTf₂] in der wässrigen Phase gefunden als dies theoretischen zu erwarten war. Dies war bei der Regeneration mit 0,8 M Lösung noch deutlicher als mit 0,4 M Lösung. In der Summe waren nach dreimaligem Waschen des Harzes 70 % (0,4 M LiOH) beziehungsweise 55 % (0,8 M LiOH) des Li[NTf₂] aus dem Harz herausgelöst (theoretische Erwartung 99 %). Auch die Verwendung von weiteren 0,5 Äquivalenten LiOH führte in der Summe nur zu 85 % bzw. 68 % Li[NTf₂]. Wenn man von einer vollständigen Neutralisation der funktionellen Gruppen durch das LiOH ausgeht, bedeutet dies, dass das gebildete Li[NTf₂] selektiv im Harz sorbiert wird und damit schlecht auszuwaschen ist. Die Neutralisation war allerdings nicht vollständig, da mit einem Äquivalent LiOH im Gleichgewicht ein pH-Wert von 12,5 gemessen wurde, was 10 % freiem LiOH in der Lösung entspricht.

Um mehr über das Verhalten des Harzes bei der Regeneration mit Basen zu erfahren, wurden einige Experimentserien durchgeführt, bei denen jeweils Harz mit 3,2 mmol [NTf₂]⁻ verwendet wurde. Die Regeneration erfolgte mit unterschiedlichen Konzentrationen und Äquivalenten verschiedener Basen.

Wenn das Harz mit [NTf₂]⁻-Beladung mit Base versetzt wird, können direkt Analysenproben aus der wässrigen Phase entnommen werden. Über das Modell der Gleichverteilung des Produktes zwischen dieser wässrigen Phase und dem Wasser im Harz lässt sich errechnen, wie viel des gesamten [NTf₂]⁻ in der äußeren wässrigen Lösung zu erwarten ist. Mit diesem Wert werden die gefundenen [NTf₂]⁻-Konzentrationen verglichen.

Der prozentuale Anteil von Li[NTf₂] in der umgebenden wässrigen Lösung bei verschiedenen Konzentrationen von LiOH ist in Abbildung 26 A dargestellt. Dabei wurde in jedem Versuch 1,4 Äquivalente Base verwendet. Dies sollte eine vollständige Neutralisation der funktionellen Gruppen garantieren. Es zeigt sich deutlich, dass mit keiner der verwendeten Konzentrationen der theoretische Gehalt an Li[NTf₂] in der wässrigen Lösung erreicht wurde. Selbst bei sehr großer Verdünnung lagen 20 bis 30 % weniger [NTf₂]⁻ in Lösung vor als erwartet. Für dieses Verhalten könnte Sorption von Li[NTf₂] im Austauscherharz verantwortlich sein. Weiterhin ist auch möglich, dass der verwendete Überschuss von Base nicht für eine vollständige Regeneration genügte.

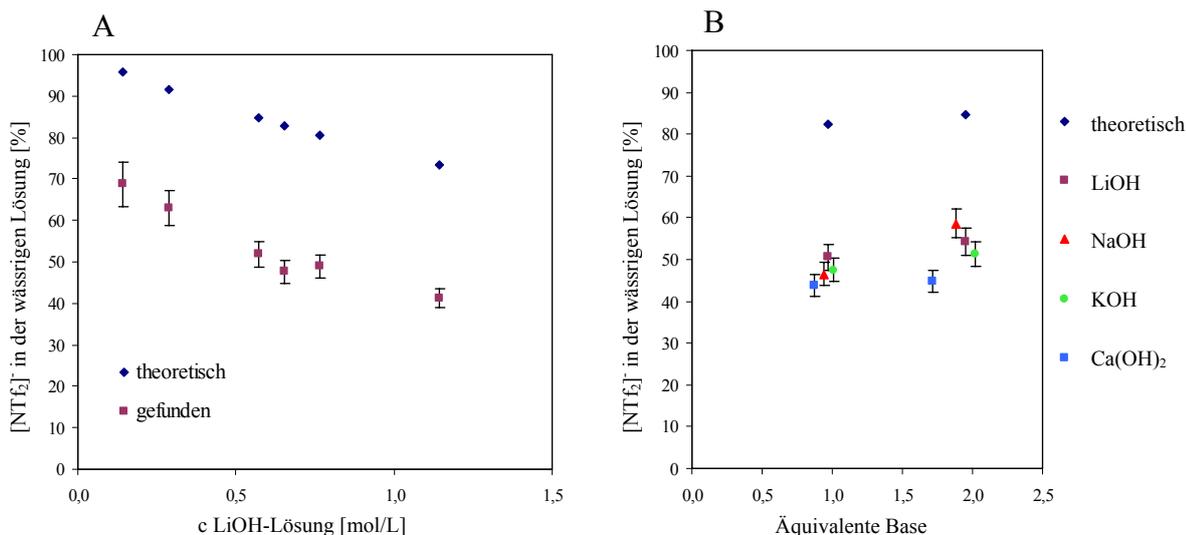


Abbildung 26: A: Regeneration von Lewatit MP62 in [NTf₂]-Form bei RT mit 1,4 Äquivalenten LiOH bei verschiedenen Konzentrationen der LiOH-Lösung.
 B: Regeneration von Lewatit MP62 in [NTf₂]-Form bei RT mit verschiedenen Hydroxidlösungen mit der Konzentration 0,4 mol/L.

Eine Sorption von Li[NTf₂] am Austauschharz ist durch die Bildung von Lewis-Säure-Base-Komplexen zwischen Li⁺ und dem freien Amin der funktionellen Gruppe denkbar. Derartige Komplexbildungen sind z. B. für NH₃ und Lithiumsalze beschrieben.²⁰⁰ Gerade das schwach koordinierende Anion [NTf₂]⁻ macht diese Komplexe möglich.²⁰¹ Andere Alkali- oder auch Erdalkalitionen bilden schwächere Bindungen aus.²⁰² Die Regeneration mit verschiedenen Hydroxiden zeigte jedoch, dass die verwendeten Kationen keinen Einfluss auf die Bindung von [NTf₂]⁻ im Harz haben (Abbildung 26 B). Für LiOH, NaOH, KOH und Ca(OH)₂ wurde ein vergleichbarer Wert für [NTf₂]⁻ in der wässrigen Lösung erhalten. Die Bildung der Lewis-Säure-Base-Komplexen mit der freien Amingruppe im Harz ist somit nicht der Grund für die schlechte Abtrennung von [NTf₂]⁻ vom Austauschharz.

Abbildung 27 zeigt weiterhin, dass selbst ein Überschuss an LiOH nicht zu der theoretisch möglichen Konzentration von [NTf₂]⁻ in der wässrigen Lösung führte. Der Maximalwert von 50-55 % [NTf₂]⁻ in der wässrigen Lösung wurde mit 1,5 Äquivalenten LiOH erreicht und durch weitere Basenzugabe nicht verbessert. Theoretisch sollten bei der verwendeten LiOH-Konzentration von 0,4 mol/L 85 % des [NTf₂]⁻ in der wässrigen Lösung vorliegen.

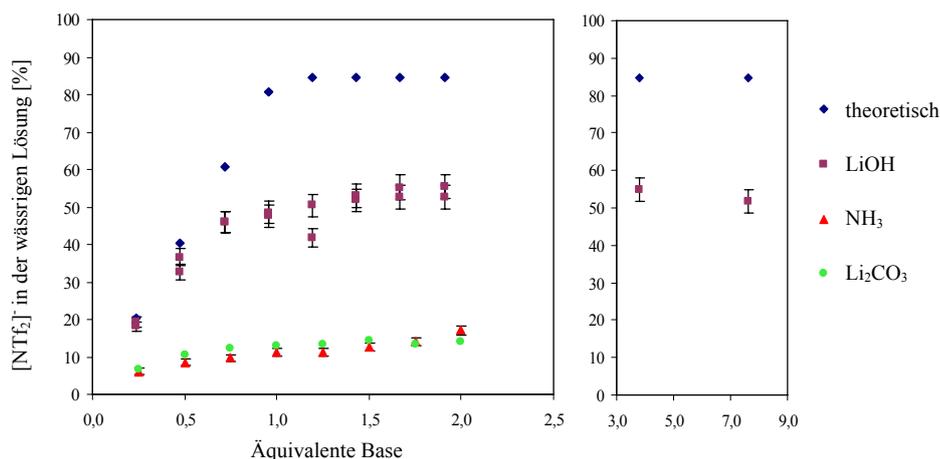


Abbildung 27: Regeneration von Lewatit MP62 in $[\text{NTf}_2]$ -Form mit verschiedenen Äquivalenten an Base bei RT. Die Konzentration der wässrigen Base beträgt immer 0,4 mol/L.

Neben starken Alkalihydroxiden sollten zur Deprotonierung der funktionellen Gruppen und damit Regenerierung des Harzes nach Herstellerangaben ein bis zwei Äquivalente schwächerer Basen wie Carbonate oder Ammoniumhydroxidlösung ausreichen.¹⁹⁷ Vor allem der Einsatz von NH_3 -Lösung hat Vorteile, da überschüssige Base durch Verdampfen aus der $[\text{NTf}_2]$ -Lösung entfernt werden kann und nicht in den nächsten Schritt des Kreislaufes gelangt. Die Ergebnisse für verschiedene Äquivalente NH_3 oder Li_2CO_3 bezogen auf $[\text{NTf}_2]$ sind ebenfalls in Abbildung 27 dargestellt. Selbst mit einem deutlichen Überschuss dieser Basen konnten nur etwa 15 % des $[\text{NTf}_2]$ freigesetzt werden. Entgegen der Theorie hat die Basenstärke einen Einfluss auf die Regeneration der $[\text{NTf}_2]$ -Anionen, so dass die schwachen Basen nicht zum Einsatz kommen können.

Die ungenügende Regeneration des $[\text{NTf}_2]$ -Anions wurde auch für das andere schwach basische Austauscherharz Dowex M43 mit makroporöser Struktur beobachtet (Abbildung 28). Die maximale $[\text{NTf}_2]$ -Anteil in der wässrigen Lösung bei der Regeneration mit LiOH lag hier bei 45-50 % und damit noch etwas niedriger als bei Lewatit MP62. Auch das Verhalten mit Ammoniak war vergleichbar.

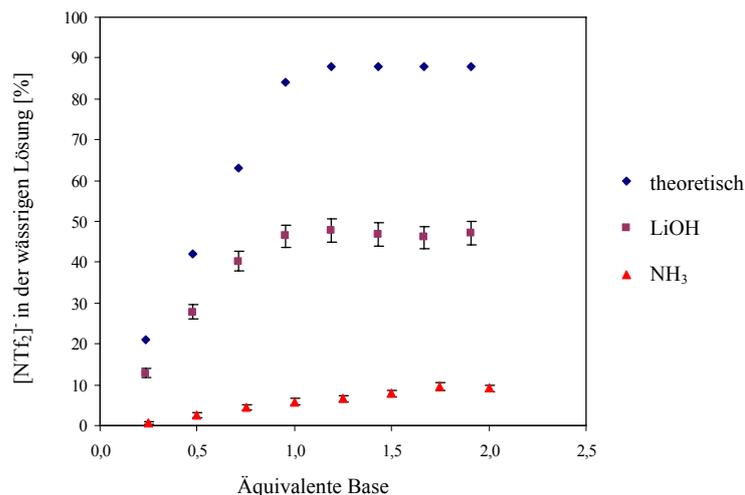


Abbildung 28: Regeneration von Dowex M43 in $[\text{NTf}_2]^-$ -Form mit verschiedenen Äquivalenten an Base bei RT. Die Konzentration der wässrigen Base beträgt immer 0,4 mol/L.

Um die Ursache für die geringe Rückgewinnung von $[\text{NTf}_2]^-$ zu verstehen, wurden die Bedingungen in der Lösung nach der Regeneration nachgestellt. Ein $[\text{NTf}_2]^-$ -beladenes schwach basisches Harz sollte in seine ursprüngliche Form als freie Base zurückkehren und daneben sollte eine wässrige Lösung von $[\text{NTf}_2]^-$ vorliegen. Dies wurde durch Mischen von einer $\text{Li}[\text{NTf}_2]$ -Lösung mit schwach basischem Austauschharz (freie Base) nachgestellt. Die Verhältnisse der Komponenten (Li^+ , funktionelle Gruppen am Harz, Wasser und $[\text{NTf}_2]^-$) zueinander stimmten dabei mit denen in den Regenerationsexperimenten überein. Anschließend wurde die Wiederfindung für $[\text{NTf}_2]^-$ in der wässrigen Lösung bestimmt. Das $\text{Li}[\text{NTf}_2]$ verteilt sich wieder auf die wässrige Lösung und das Porenwasser des Harzes. Daraus wurde berechnet, welche Wiederfindung für $[\text{NTf}_2]^-$ in der wässrigen Lösung zu erwarten ist.

Tabelle 16 gibt einen Vergleich zwischen der theoretischen Wiederfindung für $[\text{NTf}_2]^-$ in der wässrigen Lösung und der tatsächlich bestimmten. Dieses Experiment wurde für drei unterschiedliche Konzentrationen der $\text{Li}[\text{NTf}_2]$ -Lösung mit Lewatit MP62 und Dowex M43 durchgeführt.

Auch beim einfachen Mischen von $\text{Li}[\text{NTf}_2]$ und Austauschharz wurde deutlich weniger $[\text{NTf}_2]^-$ in der wässrigen Phase wiedergefunden als dies nach einer gleichmäßigen Verteilung zwischen dem Wasser in den Poren und dem restlichen Wasser zu erwarten ist. Tatsächlich muss also eine Sorption von $[\text{NTf}_2]^-$ am Harz oder ein anderer Prozess zur Reduzierung der Konzentration in der Lösung führen. Der Vergleich mit der Rückgewinnung von $[\text{NTf}_2]^-$ in den Regenerationsexperimenten (Abbildung 26 A, 27 und 28) zeigt sehr gute Übereinstimmung mit den hier bestimmten $\text{Li}[\text{NTf}_2]$ -Wiederfindungsraten.

Tabelle 16: Wiederfindung von $[\text{NTf}_2]^-$ in der wässrigen (ethanolischen) Lösung nach dem Mischen von $\text{Li}[\text{NTf}_2]$ -Lösung mit schwach basischen Austauscherharzen (freie Base). Verglichen wird die theoretische Wiederfindung mit der tatsächlich gemessenen und der Rückgewinnung von $[\text{NTf}_2]^-$ in den Regenerationsexperimenten.

c $\text{Li}[\text{NTf}_2]$	[NTf_2]-Wiederfindung [%]						
	Lewatit MP62				Dowex M43		
	0,2 M	0,27 M	0,4 M	0,4 M Ethanol	0,2 M	0,27 M	0,4 M
theoretisch:	91	89	84	81	93	91	87
gemessen:	66 ± 4	58 ± 4	56 ± 4	75 ± 4	54 ± 4	50 ± 3	46 ± 3
Regenerationsexperiment:*	63 ± 4		53 ± 3	72 ± 4			47 ± 3

* siehe Abbildung 26 A, 27 und 28

Eine wichtige Erkenntnis ist, dass die geringe Wiederfindung demnach nicht auf eine Hydrolyse der verwendeten hydrophoben $[\text{NTf}_2]^-$ -Anionen zurückgeht.

Teilweise lässt sich die geringe Wiederfindung durch einen Anionenaustausch zwischen $[\text{OH}]^-$ und $[\text{NTf}_2]^-$ am Harz erklären. Dies wurde in Abschnitt 4.2.2 erläutert und beruht auf dem ungewöhnlich großen Gleichgewichtskoeffizient $K_{\text{OH}}^{[\text{NTf}_2]}$. Intermediär gebildetes Hydroxid aus der Säure-Basereaktion von funktioneller Gruppe am Harz und Wasser tauscht sehr schnell gegen $[\text{NTf}_2]^-$ aus und wird dadurch abgefangen. Dies wirkt sich demnach negativ auf die Regeneration aus, da es der Rückreaktion der angestrebten Regeneration entspricht. Durch den hohen Gleichgewichtskoeffizienten bringen auch hohe Überschüsse an Base kaum Vorteile. Dieses ungünstige Gleichgewicht macht die Regeneration von $\text{Li}[\text{NTf}_2]$ nicht unmöglich, erhöht aber den Verbrauch an Regenerationslösung.

Die für die Regeneration ungünstige Freisetzung von $[\text{OH}]^-$ entsteht durch die Fähigkeit von Wasser, als Säure zu wirken (Schema 11). Diese Säure-Base-Reaktion kann unterdrückt werden, wenn weniger saure protische Lösungsmittel oder aprotische Lösungsmittel verwendet werden. $\text{Li}[\text{NTf}_2]$ ist z. B. auch sehr gut in Ethanol löslich (Ethanol $\text{p}K_{\text{S}} = 16$). In Tabelle 16 sind die Werte für die $\text{Li}[\text{NTf}_2]$ -Wiederfindung in ethanolischer Lösung angegeben. Hier wurde tatsächlich annähernd so viel $[\text{NTf}_2]^-$ in Lösung wiedergefunden wie erwartet. In logischer Konsequenz wurde die Regeneration von Lewatit MP62 mit LiOH in Ethanol (Suspension) getestet. Hierbei wurden 72 ± 4 % des $[\text{NTf}_2]^-$ in der Lösung erhalten, was eine deutliche Verbesserung gegenüber Wasser als Lösungsmittel entspricht (53 ± 3 %).

Obwohl die Regeneration mit Wasser und Basen möglich ist, sind die nötigen Überschüsse an Regenerationslösung, um das $[\text{NTf}_2]^-$ vollständig aus dem Harz zu entfernen,

unwirtschaftlich. Die Regeneration mit anderen Lösungsmitteln kann das Problem umgehen, weshalb zukünftige Versuche vor allem auf diesen Punkt fokussieren sollten.

4.4 Phasenverhalten hydrophober Ionischer Flüssigkeiten mit Wasser

Die Phasentrennung zwischen Wasser und hydrophoben Ionischen Flüssigkeiten stellt einen wesentlichen Teil der Kreisführung der Kationen von Ionischen Flüssigkeiten dar (Schritt 1 und 2, Schema 4, Abschnitt 4.1). Um Verluste des Kations und des verwendeten hydrophoben Anions in die wässrige Phase zu vermeiden, ist eine möglichst vollständige Phasentrennung erforderlich. Die Wasserlöslichkeit der verwendeten Ionischen Flüssigkeiten (Tabelle 12) zeigt, dass das als Modell verwendete $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ mit 0,05 mol/L eine merkliche Löslichkeit in Wasser aufweist. Für eine wässrige Extraktion ist diese Ionische Flüssigkeit somit nicht geeignet. Für andere Beispiele wurden deutlich geringere Sättigungskonzentrationen gefunden. Bei der Extraktion von einem Mol $[\text{C}_2\text{mim}][(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]$ mit einem Liter Wasser gehen weniger als 0,1 % in die wässrige Phase über. Für $[\text{C}_6\text{mim}][\text{CTf}_3]$ wird ein vergleichbarer Wert gefunden und $[\text{C}_6\text{dmim}][(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]$ löst sich zu weniger als 0,01 % unter diesen Bedingungen. Für einige weitere Beispiele hydrophober Ionischer Flüssigkeiten wurde die Löslichkeit in Wasser aus der Literatur entnommen (Tabelle A2 im Anhang).

Auch ein Verlust des hydrophoben Anions von 0,1 % in die wässrige Phase in jeder Extraktion ist groß und zu vermeiden, da diese Anionen sowohl teuer als auch umweltgefährdend sind.¹⁸² Damit diese Verluste vermieden werden und auch schwächer hydrophobe Ionische Flüssigkeiten wie z. B. $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ verwendet werden können, gibt es mehrere Ansätze, die Löslichkeit in Wasser zu verringern.

Eine Änderung der Temperatur hat einen Einfluss auf die Löslichkeit in Wasser, wobei die Löslichkeit mit der Temperatur zunimmt. So wurde in der Literatur im Fall von $[\text{C}_2\text{mim}][\text{PF}_6]$ bei 308 K eine Verringerung der Löslichkeit um 30 % gegenüber 323 K beschrieben.²⁰³

Weiterhin ist es möglich durch Aussalzeffekte eine bessere Abtrennung der Ionischen Flüssigkeit von der wässrigen Phase zu erreichen. Dies wurde in Abschnitt 2.1.2 schon angedeutet, da es sich um ein allgemeines Verfahren handelt, Ionische Flüssigkeiten aus wässriger Lösung abzutrennen. Besonders ausführlich wurde dies für $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ untersucht,²⁵ wobei mit wässrigen Na_3PO_4 -Lösungen (0,5 mol/kg_{Wasser}) eine Verringerung der Wasserlöslichkeit um 70 % und mit Na_2SO_4 -Lösung (1,5 mol/kg_{Wasser}) um 85 % erreicht wurde.

An diesen Ergebnissen orientiert, wurde hier die Veränderung der Wasserlöslichkeit von $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ bei Zugabe von Salzen untersucht. Abbildung 29 A veranschaulicht den Konzentrationsverlauf, wie er gefunden wurde, wenn unterschiedliche Salze zugesetzt wurden. Wichtig ist, dass hier nicht die Konzentration von $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ in der wässrigen Phase sondern die Konzentration von $[\text{C}_2\text{mim}]^+$ gemessen wurde.

Alle zugesetzten Salze außer LiBr haben die Konzentration von 0,049 mol/L für die $[\text{C}_2\text{mim}]$ -Verbindung verringert. Die Ergebnisse zeigen, dass wenn Li $[\text{NTf}_2]$ für die Fällung von $[\text{C}_2\text{mim}]$ -Kationen aus einer wässrigen Lösung von $[\text{C}_2\text{mim}][\text{CH}_3\text{COO}]$ verwendet wurde, das gebildete Lithiumacetat einen leichten Aussalzeffekt verursacht, der die Phasenabscheidung des gebildeten $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ unterstützt. Dahingegen führte LiBr, wie es bei der Fällung von $[\text{C}_2\text{mim}]$ -Kationen aus wässriger Lösung von $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Br}$ entsteht, zu einem leichten Einsalzeffekt. Hier ist die Phasentrennung demnach schlechter als mit purem Wasser. Ein Überschuss von Li $[\text{NTf}_2]$ hatte eine deutliche Verringerung der Konzentration von $[\text{C}_2\text{mim}]^+$ in der wässrigen Phase (Verschiebung des Löslichkeitsgleichgewichtes) zur Folge. Ein Überschuss an $[\text{NTf}_2]$ -Salzen kann aber kaum verwendet werden, da dieses Anion sowohl teuer als auch toxikologisch bedenklich ist. Das HCO_3^- - und SO_4^{2-} -Salz zeigte, in Analogie zu den Ergebnissen anderer Arbeitsgruppen (Vergleiche Abschnitt 2.1.2), dass das Anion mit der größeren freien Hydratationsenthalpie (SO_4^{2-}) einen stärkeren Aussalzeffekt bewirkt. Um bessere Abtrennungen von $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ aus wässriger Phase zu erreichen, müssen also demnach starke Salze wie K_3PO_4 verwendet werden.

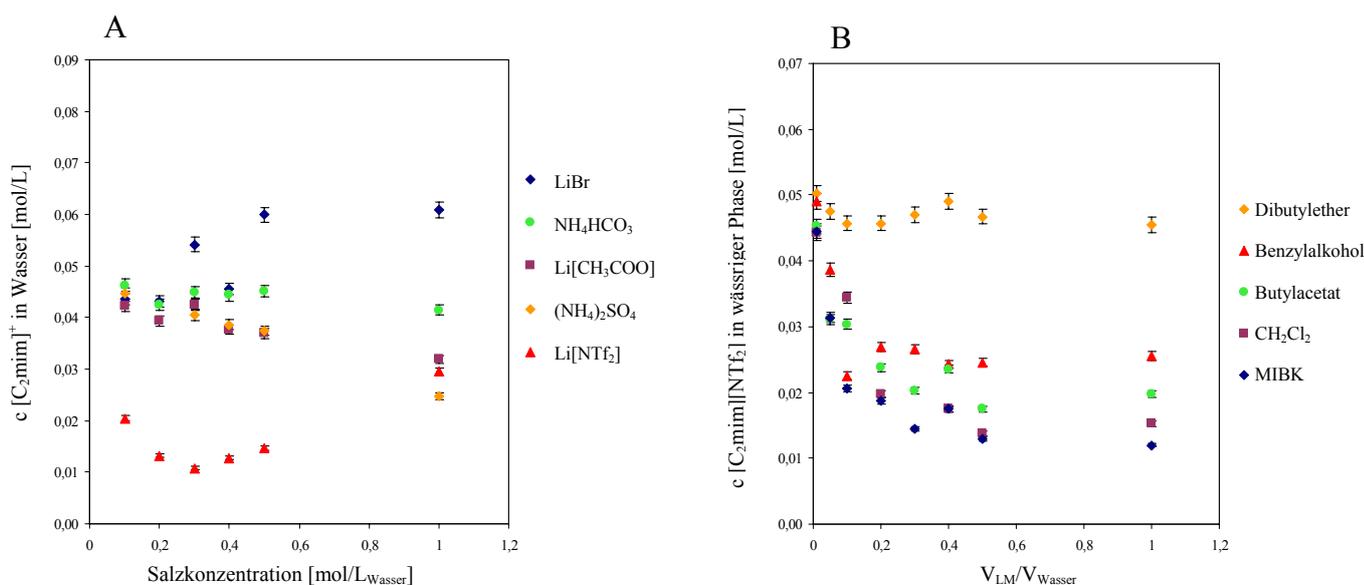


Abbildung 29: Konzentration von $[\text{C}_2\text{mim}]^+$ in der wässrigen Phase bei RT (Zweiphasensystem Wasser/ $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$) in Abhängigkeit von der Salzkonzentration (A) in Wasser und in Abhängigkeit von zusätzlichen organischen Lösungsmitteln (B).

Die Abtrennung der hydrophoben Ionischen Flüssigkeiten kann auch mit organischen Lösungsmitteln verbessert werden. Abbildung 29 B zeigt die Abnahme der Konzentration von $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ in Wasser, wenn das abgeschiedene $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ mit schlecht wasserlöslichen Lösungsmitteln verdünnt wurde. Sehr gute Ergebnisse wurden für MIBK und Methylenchlorid erhalten, die die Löslichkeit der Ionischen Flüssigkeit in Wasser um mehr als 70 % reduzieren. Dies wurde auch schon bei der Synthese von Ionischen Flüssigkeiten (z. B. $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$) eingesetzt.²⁰⁴ Eine Verringerung der Löslichkeit wird auch mit Chloroform, Toluol, MTBE, Alkylacetaten (Essigester, Butylacetat) und Alkoholen (Butanol, Benzylalkohol) erreicht. Keine Verbesserung wurde für unpolare Lösungsmittel wie Cyclohexan oder Dibutylether gefunden, welche sich nicht mit der hydrophoben Ionischen Flüssigkeit mischen und somit ein Dreiphasensystem bilden. Im speziellen Fall von $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ sind somit Lösungsmittel mit Wasserstoffbrückenakzeptorfähigkeit, die das $[\text{C}_2\text{mim}]$ -Kation als Donor binden, von Vorteil. Auf die Untersuchung perfluorierter Lösungsmittel wurde bisher verzichtet. Neben der Verringerung der Löslichkeit in Wasser hatten die organischen Lösungsmittel den Vorteil, dass sie die Phasentrennung zwischen Wasser und viskoser Ionischer Flüssigkeit beschleunigen.

Die untersuchten Beispiele sollen verdeutlichen, dass nicht unbedingt ein Anion gefunden werden muss, mit dem die Ionischen Flüssigkeiten absolut wasserunlöslich sind. Durch die gezielte Suche nach Lösungsmitteln, die Wahl der Temperatur oder mit Hilfe von Aussalzeffekte lassen sich Verluste in die wässrige Phase minimieren.

4.5 Bewertung der Ergebnisse im Hinblick auf alternative Methoden

Für den angestrebten Kreislauf hydrophiler Ionischer Flüssigkeiten wurden unterschiedliche Anionenaustauscherharze und Parameter untersucht. Sowohl mit schwach basischen als auch mit stark basischen Harzen wurde ein günstiger Anionenaustausch und je nach Menge an Austauscherharz (stark basisch) auch vollständiger Anionenaustausch beobachtet. Als Lösungsmittel eignete sich Wasser genauso wie wässrig-ethanolische Mischungen. Pure ethanolische Lösungen scheinen für beide Harztypen etwas weniger geeignet (für das getestete $[\text{CH}_3\text{COO}]/[\text{NTf}_2]$ -Gleichgewicht). Die Konzentration der Lösung konnte dabei ohne merkliche Verluste an Selektivität, bezogen auf den Anionenaustausch, gesteigert werden. Dies führte zu einer Verringerung des Lösungsmittelbedarfs, aber auf Grund einer größeren Anzahl von Spülschritten nicht zu einer Halbierung der Lösungsmittelmenge.

Deutliche Unterschiede zwischen den beiden Harztypen wurden für die Regeneration erhalten. Am stark basischen Harz ist die Regeneration bisher nur mit organischen

Regeneratlösungen gelungen, deren Aufarbeitung sehr aufwendig ist. An schwach basischen Austauschern ist die Regeneration der hydrophoben Anionen mit Alkalihydroxiden gelungen. In Wasser war die Regeneration allerdings durch das Hydrolysegleichgewicht von Wasser gestört. Bisherige Ergebnisse deuten aber auf vollständige Regeneration mit anderen Lösungsmitteln (Ethanol) hin.

Vielversprechend ist bisher die Verwendung von schwach basischen Austauscherharzen mit der bisher höchsten getesteten Konzentration $0,8 \text{ mol}_{\text{IL}}/\text{L}_{\text{LM}}$ und die Regeneration mit Alkalihydroxiden in Ethanol. Als hydrophobe Anionen können $[\text{NTf}_2]^-$ oder besser $[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]^-$ verwendet werden, wobei im ersten Fall Hilfsstoffe für die vollständige Abscheidung aus Wasser nötig sind und im zweiten Fall ein langsamer Anionenaustausch überwunden werden muss.

Die Umrechnung auf die Gewinnung von 1 kg $[\text{C}_2\text{mim}][\text{CH}_3\text{COO}]$ aus 10 L wässriger Prozesslösung ist in Tabelle 17, im Vergleich zu vier anderen Verfahren, gelistet. Abermals wird das Beispiel aus Abschnitt 2.1 verwendet, wonach solche Mischungen z. B. in der Cellulosefaserproduktion oder im Aufschluss von nachwachsenden Rohstoffen mit $[\text{C}_2\text{mim}][\text{CH}_3\text{COO}]$ anfallen. Dabei muss beachtet werden, dass solche Mischungen weiterhin Salze, Saccharide oder Reaktionsprodukte aus Ionischer Flüssigkeit und Soluten enthalten können.

Allen Verfahren ist das Aufkonzentrieren der wässrigen Lösung gemein. Dabei sind besonders Membrantrenntechniken von Interesse. Im Fall des hier vorgestellten Verfahrens kann das Aufkonzentrieren mit sauberen wässrigen Lösungen der Ionischen Flüssigkeit $[\text{C}_2\text{mim}][\text{CH}_3\text{COO}]$ durchgeführt werden. In den anderen Fällen muss die verunreinigte Prozesslösung aufkonzentriert werden, was eine Membrantrenntechnik durch die Gefahr von Belagsbildung erschwert. Für die Trennung an bipolaren Membranen gilt das gleiche Problem.

Auch wenn für das vorgestellte Verfahren zwei Schritte für das Aufkonzentrieren anfallen, Salze produziert werden und Chemikalien verbraucht werden, besteht Potential für eine Anwendung. Dies gilt für Ionische Flüssigkeiten, bei denen die Kurzwegdestillation entfällt (nur bei wenigen Anion-Kation-Kombinationen möglich), bei Kationen ohne 1,3-Dialkylimidazoliumstruktur (Carbendestillation entfällt) oder wenn andere Verfahren keine vollständige Reinigung bieten (Aussalzeffekte, Trennung über bipolare Membranen).

Tabelle 17: Vergleich von möglichen Verfahren, 1 kg [C₂mim][CH₃COO] (IL) aus 10 L Wasser abzutrennen, wenn weitere Verunreinigungen wie Salze und Saccharide in der Lösung vorliegen.

Verfahren	Schritte	Verbrauch	Vorteile und Nachteile
diese Arbeit	<ul style="list-style-type: none"> • Abscheidung als hydrophobe IL[†] • Anionenaustausch zu [C₂mim][CH₃COO] • Aufkonzentrieren (15 L LM) • (Trocknung) • Regeneration des Anionenaustauschers • Aufkonzentrieren von hydrophoben Anionen (15 L LM) 	353 g Essigsäure 1-1,5 Äquiv. Base (z. B. 141 g LiOH) Energie	<ul style="list-style-type: none"> + vollständige Abtrennung aller Stoffe von der IL + Aufkonzentrierung von sauberen Lösungen - zwei Schritte zum Aufkonzentrieren - Kosten für Austauscherharz und hydrophobes Anion - Salze als Abfall
Carben-destillation 2.1.4	<ul style="list-style-type: none"> • Aufkonzentrieren (10 L LM) • vollständige Trocknung • basische Spaltung, Destillation, Reaktion mit Säure 	353 g Essigsäure 1 Äquiv. Base (330 g KOH)* Energie	<ul style="list-style-type: none"> + nur 1 Schritt zum Aufkonzentrieren + technisch wenig Aufwand - Aufkonzentrieren von ungereinigter Prozesslösung - Reaktion der Basen und Carbene mit Soluten - Salze als Abfall
Aussalzen 2.1.2	<ul style="list-style-type: none"> • Aufkonzentrieren (10 L LM, auf ca. 50 Gew.-%) • Salzzugabe, Phasentrennung • (Trocknung) 	mindestens 425 g K ₃ PO ₄ [#] Energie	<ul style="list-style-type: none"> + nur 1 Schritt zum Aufkonzentrieren + technisch wenig Aufwand - Aufkonzentrieren von ungereinigter Prozesslösung - bestimmte Verunreinigungen verbleiben in der IL - Phasentrennung mit [CH₃COO]-Anion nicht vollständig[~] - Salze als Abfall[#]
Elektrodialyse mit bipolaren Membranen 2.1.7	<ul style="list-style-type: none"> • Elektrolyse • Aufkonzentrieren (10 L LM) • (Trocknung) 	Energie	<ul style="list-style-type: none"> + nur 1 Schritt zum Aufkonzentrieren + geringer Chemikalienverbrauch und keine Salzfracht - Stabilität der Membranen in Kontakt mit verunreinigten Lösungen unbekannt - Salze werden nicht abgetrennt
Kurzweg-Destillation 2.1.8	<ul style="list-style-type: none"> • Aufkonzentrieren (10 L LM) • vollständige Trocknung • Destillation 	Energie	<ul style="list-style-type: none"> + vollständige Abtrennung aller Komponenten aus der IL + nur 1 Schritt zum Aufkonzentrieren + kein Chemikalienverbrauch und keine Salzfracht - Aufkonzentrieren von ungereinigter Prozesslösung - technisch anspruchsvoll, scale up möglich?

* wenn KO^tBu verwendet wird, welches mit KOH regeneriert wird.

[#] kann unter Umständen rezykliert werden.

[~] selbst bei hohen Konzentrationen von K₃PO₄ verbleiben merkliche Reste von [C₂mim][CH₃COO] in der Salzphase bzw. sind merkliche Reste von K₃PO₄ in der IL-Phase zu finden.

[†] je nach Anion sind weitere Hilfsstoffe wie organische Lösungsmittel nötig.

5 Zusammenfassung

Im Hinblick auf das Ziel, einen alternativen Zugang zur Reinigung, Produkttrennung und Wiederverwendung von Ionischen Flüssigkeiten zu erarbeiten, konnten wesentliche Fortschritte gemacht werden. Diese Arbeit stellt die Idee vor, durch klassischen Anionenaustausch hydrophile Ionische Flüssigkeiten nach ihrem Einsatz in hydrophobe Ionische Flüssigkeiten umzuwandeln. Das Kation der ursprünglichen Ionischen Flüssigkeit wird so von einer wässrigen Lösung durch Bildung eines flüssig-flüssig Zweiphasensystems abgetrennt. Die wässrige Phase kann dabei alle Stoffe (Verunreinigungen oder Wertstoffe) enthalten. Zusätzlich kann die erhaltene hydrophobe Ionische Flüssigkeit nach bekanntem Schema durch flüssig-flüssig Extraktion mit Wasser gereinigt werden. Durch einen weiteren Anionenaustauschschritt wird das Kation wieder mit dem ursprünglichen Anion zu der hydrophilen Ionischen Flüssigkeit regeneriert.

Der erste Anionenaustausch entspricht bekannten Verfahren, wie sie auch bei der Synthese von hydrophoben Ionischen Flüssigkeiten durch Anionenaustausch verwendet werden. Einer der entscheidenden Erfolge dieser Arbeit ist dahingegen, dass der zweite Anionenaustausch durch die Verwendung von Anionenaustauscherharzen sehr effizient möglich ist. Im Einzelnen hat sich dabei ergeben:

- Für den Austausch von hydrophoben Anionen wie $[\text{NTf}_2]^-$ an Ionischen Flüssigkeiten gegen sehr hydrophile Anionen wie Chlorid oder Acetat eignen sich mit geringen Unterschieden sowohl stark basische als auch verschiedene schwach basische Anionenaustauscherharze.
- Die Affinität der Harze für die hydrophoben Anionen ist so groß, dass je nach Lösungsmittelwahl 1-2 Harzäquivalente für den Austausch von mehr als 99 % der Anionen genügen. Dies bezieht sich auf einen einstufigen Satzbetrieb.
- Als Lösungsmittel konnte pures Wasser, pures Ethanol und Ethanol-Wasser-Mischung verwendet werden, wobei in purem Ethanol das Gleichgewicht für den angegebenen Austausch nur wenig schlechter liegt. Die Konzentration der IL ist kaum entscheidend, so dass Steigerungen (bisher bis auf 0,8 M) ebenfalls einen Anionenaustausch von mehr als 99 % ergaben. Extrem hydrophobe Ionische Flüssigkeiten tauschen in purem Wasser nur langsam das Anion.
- Die Lage des Gleichgewichtes verschiebt sich umso vorteilhafter für den Anionenaustausch, je mehr sich die Anionen in ihrer Hydrophilie unterscheiden.

- Auch der Anionenaustausch von hydrophoben Anionen gegen das hydrophile Anion $[\text{HCO}_3^-]$ ist mit CO_2 und schwach basischen Harzen gelungen. Durch Neutralisation mit Säuren werden weitere Ionische Flüssigkeiten gebildet. Dies ermöglicht die angestrebte Umwandlung bei Anionen, die nicht direkt am Harz getauscht werden können (z. B. multifunktionelle Anionen basierend auf Aminosäuren).

In dieser Arbeit wurde der Prozess so vereinfacht, dass das ursprüngliche hydrophile Anion verloren geht und aus neuer Quelle wieder eingesetzt wird. Die hydrophoben Anionen sollten hingegen vollständig im Kreis geführt werden. Diese Regeneration von z. B. $[\text{NTf}_2^-]$ ist mit gemischtem Erfolg gelungen. Im Einzelnen ist festzuhalten:

- Die $[\text{NTf}_2^-]$ -Regeneration an stark basischen Austauschern ist in wässriger Lösung nur mit Salzlösungen organischer Kationen wie Tributylammonium gelungen. Dies macht die Regeneration zwar möglich, allerdings auch sehr aufwendig und unwirtschaftlich.
- Die $[\text{NTf}_2^-]$ -Regeneration an schwach basischen Austauschern ist mit wässrigen Alkalihydroxidlösungen gelungen. Auf Grund der Hydrolyse der Amingruppen im Harz und hohen Affinität der hydrophoben Anionen zum Harz ist die vollständige Regeneration allerdings erschwert bzw. große Überschüsse der Lauge erforderlich. Ethanol als Lösungsmittel scheint besser geeignet.

Die hier vorgestellten Experimente sollten vor allem durch die Untersuchung alternativer Lösungsmittelsysteme weitergeführt werden. So ist für einen schnellen Anionenaustausch an sehr hydrophoben Ionischen Flüssigkeiten der Zusatz von Alkoholen als Lösungsmittel zu untersuchen. Das Gleiche gilt auch für die Regeneration der hydrophoben Anionen, welche in wasserfreien Systemen untersucht werden sollten. Weitere Harztypen sowie die Einbeziehung hydrophober, hydrolysestabilerer und möglicherweise kostengünstigerer Anionen wie $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{N}]^{205}$ könnten bisher nachteilige Schritte verbessern.

Wichtig ist die Tatsache, dass die hier erhaltenen Ergebnisse auch auf anderen Gebieten wie der Synthese von Ionischen Flüssigkeiten und der Entfernung hydrophober umweltgefährlicher Anionen aus Abwässern Verwendung finden können.

In der Vorbereitung auf die Untersuchung der Austauschergleichgewichte wurden weitere wichtige Ergebnisse gewonnen. So wurde eine einfache Analysenmethode für Gemische Ionischer Flüssigkeiten und deren Lösungen durch TGA entwickelt. Aus dem Verlauf des Massenverlustes während der Messung konnte so z. B. die Zusammensetzung von binären Gemischen mit gleichem Kation und unterschiedlichem Anion bestimmt werden. Dabei wurden die Erkenntnisse ausgenutzt, dass sich Ionische Flüssigkeiten vollständig thermisch zersetzen, jedes Anionen-Kationen-Paar einen definierten Temperaturbereich für den Zerfall

aufweist und die Zersetzung durch die definierte Reaktion eines Kations mit einem Anion unter Bildung flüchtiger Komponenten erfolgt.

Die Faktoren, die über die Hydrophobie einer Ionischen Flüssigkeit und deren Wasserlöslichkeit entscheiden, sind vielfältig. Ein genaueres Verständnis dieser Einflussfaktoren ist wichtig für die Auswahl der Ionen im Hinblick auf die Bildung möglichst großer Mischungslücken mit Wasser wie sie in diesem Prozess nötig sind. In dieser Arbeit wurde eine einfache Möglichkeit vorgestellt, den wichtigen Beitrag der Wasserstoffbrückenakzeptorfähigkeit mit ^1H NMR-Messungen zu verdeutlichen. Im Einzelnen wurde gefunden:

- Die Kationen haben gegenüber den Anionen nur einen geringen Einfluss auf diese Akzeptorfähigkeit und modifizieren nur wenig das Verhalten der Anionen. Unterschiede in der Wasserlöslichkeit bei konstantem Anion ergeben sich somit nicht durch Veränderungen der Akzeptorfähigkeit für die Protonen des Wassers.
- Der Einfluss zusätzlicher funktioneller Gruppen am Kation oder Anion auf das Akzeptorverhalten von Ionischen Flüssigkeiten ist gut nachzuvollziehen.
- Für die hydrophoben Anionen wie $[\text{CTf}_3]^-$, $[\text{NTf}_2]^-$ oder auch $[\text{BF}_4]^-$ wurden nur geringe Unterschiede in ihrer Wirkung als Akzeptor beobachtet, wodurch Unterschiede in der Wasserlöslichkeit auf andere Wechselwirkungskräfte und Entropieeffekte zurückgehen.
- Die Reihenfolge der Akzeptorfähigkeit der Anionen spiegelt bekannte Reihen wider, zeigt aber für Halogenidanionen eine Präferenz für die Dornorprotonen der verwendeten 1,3-Dialkylimidazolium-Kationen.

Literaturverzeichnis

1. N. V. Plechkova und K. R. Seddon, *Chemical Society Reviews*, 2008, **37**, 123.
2. J. S. Wilkes, *Chapter 1: Introduction*, in: *Ionic liquids in synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, Ed. P. Wasserscheid und T. Welton, 2003.
3. A. Stark und K. R. Seddon, in: *Kirk-Othmer Encyclopaedia of Chemical Technology* Vol. 26, 836, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, Ed. A. Seidel, 2007.
4. S. Sowmiah, V. Srinivasadesikan, M. C. Tseng und Y. H. Chu, *Molecules*, 2009, **14**, 3780.
5. C. Chiappe und D. Pieraccini, *Journal of Physical Organic Chemistry*, 2005, **18**, 275.
6. V. I. Parvulescu und C. Hardacre, *Chemical Reviews*, 2007, **107**, 2615.
7. F. van Rantwijk und R. A. Sheldon, *Chemical Reviews*, 2007, **107**, 2757.
8. Die folgenden Beiträge bieten einen aktuellen Überblick und Trends auf den Themengebieten Celluloselösungsmittel und Ionische Flüssigkeiten als Lösungsmittel für Cellulose und weitere Naturstoffe:
T. Liebert, *Cellulose Solvents – Remarkable History, Bright Future*, in: *Cellulose Solvents: For Analysis, Shaping and Chemical Modification*, American Chemical Society, Washington, DC, Ed. T. Liebert, T. Heinze und K. Edgar, 2010.
J. Vitz, T. Erdmenger und U. S. Schubert, *Imidazolium Based Ionic Liquids As Solvents for Cellulose Chemistry*, in: *Cellulose Solvents: For Analysis, Shaping and Chemical Modification*, American Chemical Society, Washington, DC, Ed. T. Liebert, T. Heinze und K. Edgar, 2010.
M. L. Maxim, N. Sun, R. P. Swatloski, M. Rahman, A. G. Harland, A. Haque et al., *Properties of Cellulose/TiO₂ Fibers Processed From Ionic Liquids*, in: *Cellulose Solvents: For Analysis, Shaping and Chemical Modification*, American Chemical Society, Washington, DC, Ed. T. Liebert, T. Heinze und K. Edgar, 2010.
M. E. Zakrzewska, E. Bogel-Lukasik und R. Bogel-Lukasik, *Energy & Fuels*, 2010, **24**, 737.
B. Li, J. Asikkala, I. Filpponen und D. S. Argyropoulos, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2010, **49**, 2477.
T. Heinze, S. Dorn, M. Schoebitz, T. Liebert, S. Koehler und F. Meister, *Macromolecular Symposia*, 2008, **262**, 8.
9. J. Ranke, S. Stolte, R. Stormann, J. Arning und B. Jastorff, *Chemical Reviews*, 2007, **107**, 2183.
10. Dies wird auf dem Gebiet der sogenannten schaltbaren Ionischen Flüssigkeiten untersucht, z. B.: V. Blasucci, C. Dilek, H. Huttenhower, E. John, V. Llopis-Mestre, P. Pollet et al., *Chemical Communications*, 2009, 116.
11. J. F. Birdwell, J. McFarlane, R. D. Hunt, H. M. Luo und D. W. DePaoli, *Separation Science and Technology*, 2006, **41**, 2205.
12. M. G. Freire, L. M. N. B. Santos, A. M. Fernandes, J. A. P. Coutinho und I. M. Marrucho, *Fluid Phase Equilibria*, 2007, **261**, 449. Und viel Referenzen die hier genannt werden.
13. M. H. Abraham, A. M. Zissimos, J. G. Huddleston, H. D. Willauer, R. D. Rogers und W. E. Acree, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2003, **42**, 413.
14. P. Wasserscheid, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2007, **13**, 325.
15. S. Köhler, T. Liebert, M. Schobitz, J. Schaller, F. Meister, W. Gunther et al., *Macromolecular Rapid Communications*, 2007, **28**, 2311.

16. A. A. Rosatella, L. C. Branco und C. A. M. Afonso, *Green Chemistry*, 2009, **11**, 1406.
17. P. Bonhote, A. P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram und M. Gratzel, *Inorganic Chemistry*, 1996, **35**, 1168.
18. D. S. Choi, D. W. Choi, E. J. Park, S. K. Chang, I. S. Byun und W. J. Kim, WO2004080974, Chemtech Research Inc., 23. Sept. 2004.
19. K. E. Gutowski, G. A. Broker, H. D. Willauer, J. G. Huddleston, R. P. Swatloski, J. D. Holbrey et al., *Journal of the American Chemical Society*, 2003, **125**, 6632.
20. V. Najdanovic-Visak, J. N. C. Lopes, Z. P. Visak, J. Trindade und L. P. N. Rebelo, *International Journal of Molecular Sciences*, 2007, **8**, 736.
21. L. I. N. Tome, F. R. Varanda, M. G. Freire, I. M. Marrucho und J. A. P. Coutinho, *Journal of Physical Chemistry B*, 2009, **113**, 2815.
22. C. M. S. S. Neves, S. P. M. Ventura, M. G. Freire, I. M. Marrucho und J. A. P. Coutinho, *Journal of Physical Chemistry B*, 2009, **113**, 5194.
23. S. P. M. Ventura, C. M. S. S. Neves, M. G. Freire, I. M. Marrucho, J. Oliveira und J. A. P. Coutinho, *Journal of Physical Chemistry B*, 2009, **113**, 9304.
24. N. J. Bridges, K. E. Gutowski und R. D. Rogers, *Green Chemistry*, 2007, **9**, 177.
25. M. G. Freire, P. J. Carvalho, A. M. S. Silva, L. M. N. B. Santos, L. P. N. Rebelo, I. M. Marrucho et al., *Journal of Physical Chemistry B*, 2009, **113**, 202.
26. M. T. Zafarani-Moattar und S. Hamzehzadeh, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2007, **52**, 1686.
27. Y. C. Pei, J. J. Wang, L. Liu, K. Wu und Y. Zhao, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2007, **52**, 2026.
28. W. Kunz, J. Henle und B. W. Ninham, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2004, **9**, 19.
29. Y. J. Zhang und P. S. Cremer, *Current Opinion in Chemical Biology*, 2006, **10**, 658.
30. R. Zangi, M. Hagen und B. J. Berne, *Journal of the American Chemical Society*, 2007, **129**, 4678.
31. Z. P. Visak, J. N. C. Lopes und L. P. N. Rebelo, *Monatshefte Für Chemie*, 2007, **138**, 1153.
32. J. G. Huddleston, H. D. Willauer und R. D. Rogers, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2003, **48**, 1230.
33. B. Wu, Y. M. Zhang und H. P. Wang, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2008, **53**, 983.
34. B. Wu, Y. M. Zhang und H. P. Wang, *Journal of Physical Chemistry B*, 2008, **112**, 6426.
35. A. J. Jeapes, WO2001015175, British Nuclear Fuels, 01. Mar. 2001.
36. A. J. Carmichael, M. Deetlefs, M. J. Earle, U. Frohlich und K. R. Seddon, *Ionic Liquids As Green Solvents: Progress and Prospects*, 2003, **856**, 14.
37. M. Maase, WO2005019183, BASF AG, 03. Mar. 2005.
38. J. D. Holbrey und R. D. Rogers, *Kapitel 3.1: Melting Points and Phase Diagrams*, in: *Ionic liquids in synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, Ed. P. Wasserscheid und T. Welton, 2003.
39. M. Fiene, H. Rust, K. Massonne, V. Stegmann, O. Huttenloch und J. Heilek, DE102004058907, BASF AG, 08. June 2006.
40. A. König und P. Wasserscheid, *Proceedings Paper Page 79, 13th International Workshop on Industrial Crystallization Delft*, Ed. P. Jansens, J. Horst und S. Jiang, 2006.
41. A. R. Choudhury, N. Winterton, A. Steiner, A. I. Cooper und K. A. Johnson, *Journal of the American Chemical Society*, 2005, **127**, 16792.
42. A. R. Choudhury, N. Winterton, A. Steiner, A. I. Cooper und K. A. Johnson, *Crystengcomm*, 2006, **8**, 742.

43. J. Krockel und U. Kragl, *Chemical Engineering & Technology*, 2003, **26**, 1166.
44. P. Wasserscheid, U. Kragl und J. Krockel, WO2003039719, Solvent Innovation GmbH, 15. May 2003.
45. CYPHOS 101 = [C_{10,10,10,14}P]Cl, ECOENG500 = Cocosalkylpentaethoxymethylammonium-methansulfonat.
46. S. Han, H. T. Wong und A. G. Livingston, *Chemical Engineering Research & Design*, 2005, **83**, 309.
47. H. T. Wong, C. J. Pink, F. C. Ferreira und A. G. Livingston, *Green Chemistry*, 2006, **8**, 373.
48. J. F. Fernandez, D. Waterkamp und J. Thoming, *Desalination*, 2008, **224**, 52.
49. B. Wu, W. Liu, Y. Zhang und H. Wang, *Chemistry-A European Journal*, 2009, **15**, 1804.
50. Q. Gan, M. L. Xue und D. Rooney, *Separation and Purification Technology*, 2006, **51**, 185.
51. M. Guelbas, DE102005030684, 04. Jan. 2007.
52. S. Himmler, A. König und P. Wasserscheid, *Green Chemistry*, 2007, **9**, 935.
53. M. J. Earle, J. M. S. S. Esperanca, M. A. Gilea, J. N. C. Lopes, L. P. N. Rebelo, J. W. Magee et al., *Nature*, 2006, **439**, 831.
54. L. P. N. Rebelo, J. N. C. Lopes, J. M. S. S. Esperanca und E. Filipe, *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, **109**, 6040.
55. K. Massonne, M. Siemer, W. Mormann und W. Leng, WO2009027250, BASF AG, 05. Mar. 2009.
56. M. H. Fang und L. S. Wang, *International Journal of Molecular Sciences*, 2007, **8**, 470.
57. M. Maase, K. Massonne, K. Halbritter, R. Noe, M. Bartsch, W. Siegel et al., WO2003062171, BASF AG, 31. July 2003.
58. A. M. Scurto, S. N. V. K. Aki und J. F. Brennecke, *Chemical Communications*, 2003, 572.
59. A. M. Scurto, S. N. V. K. Aki und J. F. Brennecke, *Journal of the American Chemical Society*, 2002, **124**, 10276.
60. S. N. V. K. Aki, A. M. Scurto und J. F. Brennecke, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006, **45**, 5574.
61. Z. F. Zhang, W. Wu, Z. M. Liu, B. X. Han, H. X. Gao und T. Jiang, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2004, **6**, 2352.
62. M. B. Shiflett, D. J. Kasprzak, C. P. Junk und A. Yokozeki, *Journal of Chemical Thermodynamics*, 2008, **40**, 25.
63. C. Hilgers und P. Wasserscheid, *Kapitel 2.2: Quality Aspects and Other Questions Related to Commercial Ionic Liquid Production*, in: *Ionic liquids in synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, Ed. P. Wasserscheid und T. Welton, 2003.
64. M. J. Earle, C. M. Gordon, N. V. Plechkova, K. R. Seddon und T. Welton, *Analytical Chemistry*, 2007, **79**, 4247.
65. Y. A. Beste, J. Ciprian und S. Maurer, US2004188350, BASF AG, 30. Sept. 2004.
66. B. R. Clare, P. M. Bayley, A. S. Best, M. Forsyth und D. R. MacFarlane, *Chemical Communications*, 2008, 2689.
67. P. Nockemann, K. Binnemans und K. Driesen, *Chemical Physics Letters*, 2005, **415**, 131.
68. M. Siemer, G. Degen und P. Groll, WO2009074535, BASF AG, 18. June 2009.
69. F. Martinola, *Chemie Ingenieur Technik*, 1979, **51**, 728.
70. S. D. Alexandratos, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, **48**, 388.
71. K. Dorfner, *Kapitel 1.1: Introduction to Ion Exchange and Ion Exchangers*, in: *Ion exchangers*, de Gruyter, Berlin [u.a.], Ed. K. Dorfner, 1991.

72. K. Dorfner, *Kapitel 1.2: Synthetic Ion Exchange Resins*, de Gruyter, Berlin [u.a.], Ed. K. Dorfner, 1991.
73. C. Calmon, *Analytical Chemistry*, 1953, **25**, 490.
74. H. P. Gregor, F. Guttoff und J. I. Bregman, *Journal of Colloid Science*, 1951, **6**, 245.
75. J. A. Kokotov, *Ionenaustauscher Und Ionenaustausch : Eine Einführung in Das Wesen Und Die Erscheinungsformen Des Phenomens Ionenaustausch*, Dt. Verl. für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1984.
76. H. P. Gregor, *Journal of the American Chemical Society*, 1951, **73**, 642.
77. F. G. Donnan, *Journal of Membrane Science*, 1995, **100**, 45.
78. H. P. Gregor, *Journal of the American Chemical Society*, 1951, **73**, 642.
79. M. J. Slater, *Principles of Ion Exchange Technology*, Butterworth-Heinemann, Oxford [u.a.], 1991.
80. H. P. Gregor, *Journal of the American Chemical Society*, 1951, **73**, 3537.
81. J. Bucher, R. M. Diamond und B. Chu, *Journal of Physical Chemistry*, 1972, **76**, 2459.
82. V. V. Mank, O. D. Kurilenk und V. D. Grebenyu, *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 1972, **203**, 1115.
83. K. W. Pepper und D. Reichenberg, *Zeitschrift Für Elektrochemie*, 1953, **57**, 183.
84. D. Reichenberg und D. J. Mccauley, *Journal of the Chemical Society*, 1955, 2741.
85. G. E. Janauer, *Monatshefte Für Chemie*, 1972, **103**, 605.
86. R. L. Gustafson und J. A. Lirio, *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, 1968, **7**, 116.
87. B. Bolto, D. Dixon, R. Eldridge, S. King und K. Linge, *Water Research*, 2002, **36**, 5057.
88. B. Bolto, D. Dixon und R. Eldridge, *Reactive & Functional Polymers*, 2004, **60**, 171.
89. C. H. Jensen, R. M. Diamond, T. Kenjo, A. Partridg und J. Bucher, *Journal of Physical Chemistry*, 1972, **76**, 1040.
90. G. E. Boyd und Q. V. Larson, *Journal of the American Chemical Society*, 1967, **89**, 6038.
91. Zagorodni, Andrei A. *Ion Exchange Materials : Properties and Applications*. Zagorodni, Andrei A. 2007. Elsevier.
92. F. G. Helfferich und Y.-L. Hwang, *Kapitel 6.2: Ion Exchange Kinetics*, de Gruyter, Berlin [u.a.], Ed. K. Dorfner, 1991.
93. G. Dickel und L. Vonneciecki, *Zeitschrift Für Elektrochemie*, 1955, **59**, 913.
94. T. R. E. Kressman und J. A. Kitchener, *Discussions of the Faraday Society*, 1949, 90.
95. P. Wasserscheid und W. Keim, *Angewandte Chemie-International Edition*, 2000, **39**, 3773.
96. J. M. Xu, Q. Wu, Q. Y. Zhang, F. Zhang und X. F. Lin, *European Journal of Organic Chemistry*, 2007, 1798.
97. H. Zhao, L. Jackson, Z. Y. Song und O. Olubajo, *Tetrahedron-Asymmetry*, 2006, **17**, 1549.
98. H. Ohno und K. Fukumoto, *Accounts of Chemical Research*, 2007, **40**, 1122.
99. K. Fukumoto und H. Ohno, *Chemical Communications*, 2006, 3081.
100. N. Nishimura, Y. Nomura, N. Nakamura und H. Ohno, *Biomaterials*, 2005, **26**, 5558.
101. Y. Fukaya, Y. Iizuka, K. Sekikawa und H. Ohno, *Green Chemistry*, 2007, **9**, 1155.
102. K. Fukumoto, M. Yoshizawa und H. Ohno, *Journal of the American Chemical Society*, 2005, **127**, 2398.
103. S. Q. Hu, T. Jiang, Z. F. Zhang, A. L. Zhu, B. X. Han, J. L. Song et al., *Tetrahedron Letters*, 2007, **48**, 5613.
104. J. Golding, S. Forsyth, D. R. MacFarlane, M. Forsyth und G. B. Deacon, *Green Chemistry*, 2002, **4**, 223.

105. W. Ogihara, M. Yoshizawa und H. Ohno, *Chemistry Letters*, 2004, **33**, 1022.
106. J. Kagimoto, K. Fukumoto und H. Ohno, *Chemical Communications*, 2006, 2254.
107. J. M. Zhang, S. J. Zhang, K. Dong, Y. Q. Zhang, Y. Q. Shen und X. M. Lv, *Chemistry-A European Journal*, 2006, **12**, 4021.
108. E. Alcalde, N. Mesquida und L. Perez-Garcia, *European Journal of Organic Chemistry*, 2006, 3988.
109. H. Zhao, Z. Song, J. V. Cowins und O. Olubajo, *International Journal of Molecular Sciences*, 2008, **9**, 33.
110. S. I. Lall, D. Mancheno, S. Castro, V. Behaj, J. L. I. Cohen und R. Engel, *Chemical Communications*, 2000, 2413.
111. D. Ster, U. Baumeister, J. L. Chao, C. Tschierske und G. Israel, *Journal of Materials Chemistry*, 2007, **17**, 3393.
112. J. M. Pringle, J. Golding, C. M. Forsyth, G. B. Deacon, M. Forsyth und D. R. MacFarlane, *Journal of Materials Chemistry*, 2002, **12**, 3475.
113. I. Dinares, C. G. de Miguel, A. Ibanez, N. Mesquida und E. Alcalde, *Green Chemistry*, 2009, **11**, 1507.
114. P. Nockemann, B. Thijs, K. Driesen, C. R. Janssen, K. Van Hecke, L. Van Meervelt et al., *Journal of Physical Chemistry B*, 2007, **111**, 5254.
115. S. Murugesan, J. M. Wiencek, R. X. Ren und R. J. Linhardt, *Carbohydrate Polymers*, 2006, **63**, 268.
116. K. Vijayaraghavan, T. P. T. Pham, C. W. Cho, S. W. Won, S. B. Choi, M. Juan et al., *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, **48**, 7283.
117. A. Chowdhury und S. T. Thynell, *Thermochimica Acta*, 2006, **443**, 159.
118. H. Ohtani, S. Ishimura und M. Kumai, *Analytical Sciences*, 2008, **24**, 1335.
119. Y. Dessiaterik, T. Baer und R. E. Miller, *Journal of Physical Chemistry A*, 2006, **110**, 1500.
120. M. Egashira, S. Okada und J. Yamaki, *Solid State Ionics*, 2002, **148**, 457.
121. H. L. Ngo, K. LeCompte, L. Hargens und A. B. Mcewen, *Thermochimica Acta*, 2000, **357**, 97.
122. A. Chapeaux, L. D. Simoni, M. A. Stadtherr und J. F. Brennecke, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2007, **52**, 2462.
123. Y. Marcus, *Ion Properties*, Dekker, New York [u.a.], 1997.
124. J. N. Murrell und A. D. Jenkins, *Properties of Liquids and Solutions*, Wiley, Chichester [u.a.], 1994.
125. M. G. Freire, C. M. S. S. Neves, P. J. Carvalho, R. L. Gardas, A. M. Fernandes, I. M. Marrucho et al., *Journal of Physical Chemistry B*, 2007, **111**, 13082.
126. M. G. Freire, P. J. Carvalho, R. L. Gardas, I. M. Marrucho, L. M. N. B. Santos und J. A. P. Coutinho, *Journal of Physical Chemistry B*, 2008, **112**, 1604.
127. C. Tsonopoulos, *Fluid Phase Equilibria*, 1999, **156**, 21.
128. P. A. Hunt, B. Kirchner und T. Welton, *Chemistry-A European Journal*, 2006, **12**, 6762.
129. <http://www.dbu.de/ab/DBU-Abschlussbericht-AZ-24212.pdf>, Abschlussbericht DBU-Projekt AZ-24212, letzter Zugriff: 03. Mar. 2010
130. Im Gegensatz zu anderen Ionischen Flüssigkeiten wurde beim Lösen von Ionischen Flüssigkeiten mit Acetat-Anion in Wasser eine deutliche Wärmeentwicklung festgestellt.
131. T. Welton, *Kapitel 3.5: Polarity*, in: *Ionic liquids in synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, Ed. P. Wasserscheid und T. Welton, 2003.
132. R. Lungwitz, M. Friedrich, W. Linert und S. Spange, *New Journal of Chemistry*, 2008, **32**, 1493.

133. J. D. Holbrey und K. R. Seddon, *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions*, 1999, 2133.
134. A. Stark, *Ionic Liquid Structure-Induced Effects on Organic Reactions*, in: *Ionic Liquids, Topics in Current Chemistry*, Vol. 290, 41, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, Ed. B. Kirchner, 2009.
135. D. R. MacFarlane, J. M. Pringle, K. M. Johansson, S. A. Forsyth und M. Forsyth, *Chemical Communications*, 2006, 1905.
136. G. Kortüm, W. Vogel und K. Andrussow, *Dissoziationskonstanten Organischer Säuren in Wässriger Lösung*, London, 1961.
137. <http://webbook.nist.gov>, P.J. Linstrom and W.G. Mallard, Eds., NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, letzter Zugriff: 04. Feb. 2010
138. I. Koppel, J. Koppel, P. C. Maria, J. F. Gal, R. Notario, V. M. Vlasov et al., *International Journal of Mass Spectrometry*, 1998, **175**, 61.
139. H. Ohno und Y. Fukaya, *Chemistry Letters*, 2009, **38**, 2.
140. Y. Fukaya, K. Hayashi, M. Wada und H. Ohno, *Green Chemistry*, 2008, **10**, 44.
141. I. A. Koppel, R. W. Taft, F. Anvia, S. Z. Zhu, L. Q. Hu, K. S. Sung et al., *Journal of the American Chemical Society*, 1994, **116**, 3047.
142. http://research.chem.psu.edu/brpgroup/pKa_compilation.pdf, pKa Data Compiled by R. Williams, letzter Zugriff: 04. Feb. 2010
143. P. Gilli, L. Pretto, V. Bertolasi und G. Gilli, *Accounts of Chemical Research*, 2009, **42**, 33.
144. I. A. Koppel, P. Burk, I. Koppel, I. Leito, T. Sonoda und M. Mishima, *Journal of the American Chemical Society*, 2000, **122**, 5114.
145. J. C. Hindman, *Journal of Chemical Physics*, 1962, **36**, 1000.
146. F. J. Vogrin und E. R. Malinowski, *Journal of the American Chemical Society*, 1975, **97**, 4876.
147. J. P. Chauvel und N. S. True, *Chemical Physics*, 1985, **95**, 435.
148. M. Saunders und J. B. Hyne, *Journal of Chemical Physics*, 1958, **29**, 1319.
149. R. Ludwig, F. Weinhold und T. C. Farrar, *Molecular Physics*, 1999, **97**, 479.
150. P. Borowski, T. Janowski und K. Wolinski, *Molecular Physics*, 2000, **98**, 1331.
151. J. T. Arnold und M. E. Packard, *Journal of Chemical Physics*, 1951, **19**, 1608.
152. K. Mizuno, Y. Kimura, H. Morichika, Y. Nishimura, S. Shimada, S. Maeda et al., *Journal of Molecular Liquids*, 2000, **85**, 139.
153. A. Nose, M. Hojo und T. Ueda, *Journal of Physical Chemistry B*, 2004, **108**, 798.
154. T. Tsukahara, M. Harada, H. Tomiyasu und Y. Ikeda, *Journal of Physical Chemistry A*, 2008, **112**, 9657.
155. M. M. Hoffmann und M. S. Conradi, *Journal of Physical Chemistry B*, 1998, **102**, 263.
156. W. Y. Wen und H. G. Hertz, *Journal of Solution Chemistry*, 1972, **1**, 17.
157. N. Funasaki, M. Nomura, S. Ishikawa und S. Neya, *Journal of Physical Chemistry B*, 2001, **105**, 7361.
158. K. Mizuno, Y. Miyashita, Y. Shindo und H. Ogawa, *Journal of Physical Chemistry*, 1995, **99**, 3225.
159. H. Weingaertner, *Angewandte Chemie-International Edition*, 2008, **47**, 654.
160. R. Lungwitz und S. Spange, *New Journal of Chemistry*, 2008, **32**, 392.
161. M. Sellin, B. Ondruschka und A. Stark, *Hydrogen Bond Acceptor Properties of Ionic Liquids and Their Effect on Cellulose Solubility*, in: *Cellulose Solvents: For Analysis, Shaping and Chemical Modification*, American Chemical Society, Washington, DC, Ed. T. Liebert, T. Heinze und K. Edgar, 2010.

162. G. Annat, D. R. MacFarlane und M. Forsyth, *Journal of Physical Chemistry B*, 2007, **111**, 9018.
163. enthält 32 - 38 % Na₂S (Fluka)
164. N. Papaiconomou, J. Salminen, J. M. Lee und J. M. Prausnitz, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2007, **52**, 833.
165. L. Zhang, J. Ji, D. Deng, Z. Shu und X. Chen, CN101108827, Zhejiang University of Technology, 23. Jan. 2008.
166. E. Kuhlmann, S. Himmler, H. Giebelhaus und P. Wasserscheid, *Green Chemistry*, 2007, **9**, 233.
167. [http://www.dow.com/PublishedLiterature/dh_0030/0901b803800307e7.pdf?filepath=liquidseps/pdfs/noreg/177-01773.pdf&fromPage=GetDoc, Application Information](http://www.dow.com/PublishedLiterature/dh_0030/0901b803800307e7.pdf?filepath=liquidseps/pdfs/noreg/177-01773.pdf&fromPage=GetDoc,Application%20Information), letzter Zugriff: 05. Feb. 2010
168. *Appendix I*, in: Ion Exchangers, de Gruyter, Berlin [u.a.], Ed. K. Dorfner, 1991.
169. http://www.tes-water.de/fileadmin/user_upload/pdf_downloads/MP_62D.PDF, Produktinformation Lewatit MP 62, letzter Zugriff: 05. Feb. 2010
170. <http://www.bakercorp.com/pdfs/MonoPlus%20M-500.pdf>, Lewatit MonoPlus™ M 500, letzter Zugriff: 05. Feb. 2010
171. D. R. MacFarlane, S. A. Forsyth, J. Golding und G. B. Deacon, *Green Chemistry*, 2002, **4**, 444.
172. G. Drake, T. Hawkins, A. Brand, L. Hall, M. McKay, A. Vij et al., *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2003, **28**, 174.
173. V. R. Koch, WO9702252, Covalent Associates-Inc., 23. Jan. 1997.
174. L. A. Dominey, WO9202966, Covalent Associates-Inc., 20. Feb. 1992.
175. N. V. Ignat'ev, U. Welz-Biermann, A. Kucheryna, G. Bissky und H. Willner, *Journal of Fluorine Chemistry*, 2005, **126**, 1150.
176. C. M. Gordon, *Kapitel 2.1: Synthesis of Ionic Liquids*, in: Ionic liquids in synthesis, Wiley-VCH, Weinheim, Ed. P. Wasserscheid und T. Welton, 2003.
177. W. W. Liu, T. Y. Zhao, Y. M. Zhang, H. P. Wang und M. F. Yu, *Journal of Solution Chemistry*, 2006, **35**, 1337.
178. L. P. N. Rebelo, V. Najdanovic-Visak, Z. P. Visak, M. N. da Ponte, J. Szydlowski, C. A. Cerdeirina et al., *Green Chemistry*, 2004, **6**, 369.
179. N. Papaiconomou, J. Salminen, J. M. Lee und J. M. Prausnitz, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2007, **52**, 833.
180. I. Tommasi und F. Sorrentino, *Tetrahedron Letters*, 2005, **46**, 2141.
181. I. Tommasi und F. Sorrentino, *Tetrahedron Letters*, 2006, **47**, 6453.
182. M. Matzke, S. Stolte, K. Thiele, T. Juffernholz, J. Arning, J. Ranke et al., *Green Chemistry*, 2007, **9**, 1198.
183. F. G. Helfferich, *Ion Exchange*, McGraw-Hill, New York [u.a.], 1962.
184. J. Lachwa, P. Morgado, J. M. S. S. Esperanca, H. J. R. Guedes, J. N. C. Lopes und L. P. N. Rebelo, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2006, **51**, 2215.
185. J. M. Crosthwaite, M. J. Muldoon, S. N. V. K. Aki, E. J. Maginn und J. F. Brennecke, *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, **110**, 9354.
186. J. M. Crosthwaite, S. N. V. K. Aki, E. J. Maginn und J. F. Brennecke, *Fluid Phase Equilibria*, 2005, **228**, 303.
187. A. F. Holleman und E. Wiberg, *Lehrbuch Der Anorganischen Chemie*, de Gruyter, Berlin [u.a.], 1995.
188. Die Synthese der Ionischen Flüssigkeiten [C₄py][CH₃COO] und [C₆C₁pyr][CH₃COO] wurde analog den Vorschrift für die Synthese anderer Ionischer Flüssigkeiten mit [CH₃COO]-Anion durchgeführt. Beim Einengen der Lösungen in Acetonitril ergibt sich im ersten Fall eine vollständige Zersetzung zu einem schwarzen Produkt. Im zweiten Fall bildet sich das Produkt, zeigt aber eine

- thermische Stabilität kleiner als 100 °C durch nucleophilen Angriff und Ringöffnung.
189. R. L. Gustafson, H. F. Fillius und R. Kunin, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 1970, **9**, 221.
 190. http://www.proionic.at/Portals/0/Download/proionic_0906_02_CBIL.pdf, CBILS© - A revolutionary tool for Ionic Liquid synthesis, letzter Zugriff: 05. Feb. 2010
 191. R. Kalb, W. Wesner, R. Hermann, M. Kotschan, M. Schelch und W. Staber, WO2005021484, 10. Mar. 2005.
 192. N. J. Bridges, C. C. Hines, M. Smiglak und R. D. Rogers, *Chemistry-A European Journal*, 2007, **13**, 5207.
 193. A. Stark, S. Huebschmann, M. Sellin, D. Kralisch, R. Trotzki und B. Ondruschka, *Chemical Engineering & Technology*, 2009, **32**, 1730.
 194. C. Villagran, M. Deetlefs, W. R. Pitner und C. Hardacre, *Analytical Chemistry*, 2004, **76**, 2118.
 195. G. A. Baker und S. N. Baker, *Australian Journal of Chemistry*, 2005, **58**, 174.
 196. www.dguv.de/ifa/stoffdatenbank, Die GESTIS-Stoffdatenbank gibt 10 g/L an, tatsächlich liegt die Löslichkeit jedoch viel höher, letzter Zugriff: 05. Feb. 2010
 197. Produktdatenblatt T710061F von Sigma-Aldrich Co. und Supelco laut Angabe basierend auf: *Ion Exchange Resins Laboratory Guide* (IE-85b), Rohm und Haas Sept. 1990
 198. Helfferich, F., *Journal of Physical Chemistry*, 1965, **69**.
 199. Rao, M. G. and Gupta, A. K., *Chemical Engineering Journal (Lausanne)*, 1982, **24**.
 200. Z. Latajka und S. Scheiner, *Journal of Chemical Physics*, 1984, **81**, 4014.
 201. M. G. Davidson, P. R. Raithby, A. L. Johnson und P. D. Bolton, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2003, 3445.
 202. K. E. Laidig, P. Speers und A. Streitwieser, *Coordination Chemistry Reviews*, 2000, **197**, 125.
 203. D. S. H. Wong, J. P. Chen, J. M. Chang und C. H. Chou, *Fluid Phase Equilibria*, 2002, **194**, 1089.
 204. N. L. Lancaster, T. Welton und G. B. Young, *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2*, 2001, 2267.
 205. T. Linder und J. Sundermeyer, *Chemical Communications*, 2009, 2914.
 206. N. Papaiconomou, N. Yakelis, J. Salminen, R. Bergman und J. M. Prausnitz, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2006, **51**, 1389.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die mich bei der Anfertigung dieser Arbeit unterstützt haben. Insbesondere gilt mein Dank:

Herrn Prof. Bernd Ondruschka und Frau Dr. Annegret Stark für die Betreuung der Arbeit am Institut für Technische Chemie und Umweltchemie und ihren Ansporn für die Bewältigung der Aufgabe sowie stets willkommene erhellende fachliche Diskussionen.

Herrn Prof. Markus Hoffmann vom College of Brockport der State University of New York für die gute Zusammenarbeit, die Einladung zur Arbeit in den USA und die Gelassenheit bei Problemen mit NMR-Spektrometern.

Prof. Gerd Buntkowski (TU Darmstadt), Herrn Prof. Thomas Heinze (Friedrich-Schiller-Universität-Jena), Dr. Frank Meister (TITK), Dr. Tim Balensiefer (BASF AG), Dr. Giovanni D'Andola (BASF AG), Maria Wächtler (Friedrich-Schiller-Universität-Jena), Thorsten Gutmann (TU Darmstadt) mit denen ich in der zurückliegenden Zeit auf diesem Themengebiet oder anderen Themengebieten gut zusammenarbeiten konnte.

Claudia Palik, Martin Hahn, Grit Sauer, Sebastian Steinberg, Andrea Bauer, Thomas Gallert, Kristin Vlay, Kati Hartwig, Robert Richter und Nico Blaubach für allzeit gute Stimmung im Labor, oder bei der Unterstützung als wissenschaftliche Hilfskraft, Laborant, Praktikant oder Lehrling.

Dem NMR-Labor des IAAC für ihre gute Arbeit.

Allen Mitarbeitern im Haus für ihre stete Freundlichkeit und Hilfsbereitschaft.

Meinen Freunden, meiner Familie und im Besonderen meiner Freundin.

Persönliche Angaben

Name: Martin Sellin

Anschrift: Feldstraße 6
07749 Jena
Tel. 03641-551383

Geburtstag: 19.06.1981

Geburtsort: Osterburg/Altmark

Schulbesuche: 1988 - 1992 Grundschule Osterburg
1992 - 2000 Markgraf-Albrecht-Gymnasium Osterburg

Schulabschluss: Abitur Juli 2000

Hochschulbesuch: 2001 - 2006 (Friedrich-Schiller-Universität Jena)
Chemiestudium

Hochschulabschluss: Diplom Juli 2006

Promotion Nov. 2006 – März 2010 (Friedrich-Schiller-Universität Jena)
Arbeitsgruppe Dr. A. Stark im Institut für Technische Chemie
und Umweltchemie unter Prof. Dr. Bernd Ondruschka

Weitere Abschnitte: Juni 2000 – Apr. 2001 Bundeswehr

Apr. 2007 Praktikum BASF AG/
Ludwigshafen

Jan. – Apr. 2009 DAAD-Stipendium
Forschungsaufenthalt Brockport/
New York/ USA

Ort, Datum

Unterschrift

Anhang

Tabelle A1: Ionische Flüssigkeiten, ihre Hersteller und Spezifikationen.

Ionische Flüssigkeit	Hersteller bzw. Quelle/ Reinheit/ Lot/ Halogenid [ppm] [#]
NMR-Experimente mit Ethanol:	
[C ₂ mim][BF ₄]	eigene Synthese/ / / 252 ppm
[C ₂ mim][CF ₃ COO]	eigene Synthese/ / / < 200 ppm
[C ₂ mim][CH ₃ SO ₃]	Iolitec/ 99 %/ E00705.2
[C ₂ mim][N(CN) ₂]	Fluka/ purum >98,5 %
[C ₂ mim][(C ₂ H ₅ O) ₂ PO ₂]	Solvent-Innovation/ purum 98 %/ 99 932/ < 200 ppm
[C ₂ mim][C ₂ H ₅ OSO ₃]	IMM/ / / < 200 ppm
[C ₂ mim][CH ₃ COO]	BASF AG
[C ₂ mim][OTf]	Iolitec/ 99 %/ E00301.1/ < 200 ppm
[C ₂ mim][OTs]	Merck/ for synthesis/ EQ520076/ < 200 ppm
[C ₂ mim][SCN]	Merck/ for synthesis/ EQ408301 630
[C ₂ mim]Br	eigene Synthese
[C ₂ mim]Cl	BASF AG
[C ₂ mim]I	eigene Synthese
[C ₄ mim][BF ₄]	Fluka/ purum > 97 %/ 1248750 40506249/ < 200 ppm
[C ₄ mim][CF ₃ COO]	eigene Synthese
[C ₄ mim][CH ₃ SO ₃]	Solvent-Innovation/ puriss 99 %/99 847/ < 200 ppm
[C ₄ mim][CH ₃ OSO ₃]	Fluka/ purum > 97 %/ 1276316 21306310/ < 200 ppm
[C ₄ mim][N(CN) ₂]	Fluka/ purum > 97 %/ 1201127 21106237/ < 200 ppm
[C ₄ mim][HCOO]	BASF AG/ / / < 200 ppm
[C ₄ mim][CH ₃ COO]	eigene Synthese
[C ₄ mim][OTf]	Merck/ high purity/ EQ521024/ < 200 ppm
[C ₄ mim][SCN]	Fluka/BASF-quality, > 95 %/S2581611106B12/ < 200 ppm
[C ₄ mim]Br	eigene Synthese
[C ₄ mim]Cl	Merck/ for synthesis/ EQ4003579638
[C ₄ mim]I	Iolitec/ > 98 %/ E00405.1
[C ₄ dmim]Cl	Merck/ for synthesis/ EQ502521
[Ph-C ₁ mim]Cl	eigene Synthese
[Ph-C ₃ mim]Br	Merck/ for synthesis/ EQ515831
[C ₁₀ mim]Br	Merck/ for synthesis/ EQ511023
[C ₈ mim]Cl	eigene Synthese
[Allylmim]Cl	Iolitec/ > 98 %/ E00805.2
[HO-C ₂ mim]Cl	eigene Synthese
[CH ₃ O-C ₂ mim]Br	eigene Synthese
[Allylmim]Br	eigene Synthese
[Allyldmim]Br	eigene Synthese
[C ₄ py][CF ₃ COO]	eigene Synthese/ / / < 200 ppm
[C _{8,8,8,1} N][CF ₃ COO]	Merck/ EQ506148
[C ₄ dmim][CF ₃ COO]	eigene Synthese/ / / < 200 ppm
[C ₂ mim][NTf ₂]	eigene Synthese/ / / < 200 ppm
[C ₄ mim][NTf ₂]	eigene Synthese/ / / < 200 ppm
[C ₂ dmim][NTf ₂]	eigene Synthese/ / / < 200 ppm
[C ₄ py][NTf ₂]	eigene Synthese/ / / < 200 ppm
[C _{4,2,1,1} N][NTf ₂]	Merck/ / IOLI-JE-405/ < 200 ppm
[C ₆ C ₁ pyr][NTf ₂]	Merck/ / EQ514700/ < 200 ppm
[C ₄ C ₁ pip][NTf ₂]	Merck/ / IOLI-JE-459
[C _{2,2,2} S][NTf ₂]	eigene Synthese/ / / < 200 ppm
[HO-C ₂ mim][NTf ₂]	Merck/ / IOLI-JE-353
[C ₄ C ₁ pyr][(C ₂ F ₅) ₃ PF ₃]	Merck
[C ₄ C ₁ pyr][BOB]	Merck
[C ₆ mim][CTf ₃]	Merck/ / EQ517310

Ionische Flüssigkeit	Hersteller bzw. Quelle/ Reinheit/ Lot/ Halogenid [ppm] [#]
Anionenaustauschgleichgewichte:	
[C ₂ mim][CH ₃ SO ₃]	Solvent-Innovation/ / S5201386 846
[C ₂ mim][BF ₄]	Iolitec/ / E00501.1
[C ₂ mim][CF ₃ CO ₂]	Merck/ / EQ526247
[C ₂ mim][OTf]	Iolitec/ / E00301.1
[C ₂ mim][[(C ₂ H ₅ O) ₂ PO ₂]	Solvent-Innovation/ / 99.620-1
[C ₂ mim]Cl	Merck/ / EQ412754 820
[C ₂ mim][N(CN) ₂]	Merck/ / S5200763 846
[C ₂ mim][NTf ₂]	eigene Synthese
[C ₂ mim][BOB]	Merck/ / EQ403212 612
[C ₂ mim][CH ₃ COO]	Iolitec
[C ₂ mim][HCO ₃] 50 Gew.-%	Aldrich/ / 1389836 34608123
[C ₆ mim][NTf ₂]	Merck/ / EQ500831
[C ₆ mim][BF ₄]	Merck/ / EQ519364
[C ₆ mim][CTf ₃]	Merck/ / EQ517310
[C ₆ mim][OTf]	Merck/ / S4907466
[C ₆ dmim][BF ₄]	Merck/ / S4554617 625
[C ₆ dmim][[(C ₂ F ₅) ₃ PF ₃]	Merck/ / S4934559 749
[C ₈ mim][PF ₆]	Merck/ / EQ005536
[C ₆ C ₁ pyr][NTf ₂]	Merck/ / EQ514700
[C _{2,1,1,3} N][NTf ₂]	Merck/ / EQ525022
[C ₄ py][NTf ₂]	eigene Synthese
[C ₂ dmim][NTf ₂]	eigene Synthese
[C ₂ mim][[(C ₂ F ₅) ₃ PF ₃]	Merck/ / S5204401 921 4.91001.0005
[C ₄ mim][BF ₄]	eigene Synthese/ / / < 200 ppm
[C ₄ mim][NTf ₂]	eigene Synthese

[#] Halogenidtitration nach Abschnitt 3.7, angegeben ist der Halogenidgehalt als Summe von Cl⁻ und Br⁻.

Tabelle A2: Löslichkeit verschiedener hydrophober Ionischer Flüssigkeiten in Wasser.^{122,179,203,206}

	Gew.-%	T [K]		Gew.-%	T [K]
[C ₂ mim][NTf ₂]	1,71	296	[C ₈ mpy][N(CN) ₂] [~]	> 5	298
[C ₄ mim][NTf ₂]	0,73	296	[C ₈ mpy][BF ₃ Ph] [~]	0,49	298
[C ₆ mim][NTf ₂]	0,23	296	[C ₈ mpy][AsF ₆] [~]	0,027	298
[C ₈ mim][NTf ₂]	0,19	296	[C ₈ mpy][NTf ₂] [~]	0,022	298
[C ₂ dmim][NTf ₂]	1,16	296	[C ₈ mpy][[(C ₂ F ₅ SO ₂) ₂ N] [~]	0,013	298
[C ₃ dmim][NTf ₂]	0,75	296	[C ₈ mpy][BPh ₄] ^{*~}	< 0,0005	298
[C ₆ dmim][NTf ₂]	0,18	296	[C ₂ mim][PF ₆]	4,9	308
[C ₄ mpy][NTf ₂] [#]	0,47	296	[C ₂ mim][B(CN) ₄]	4,2	296
[C ₆ mpy][NTf ₂] [#]	0,17	296	[C ₂ mim][NTf ₂]	1,71	296
[C ₈ mpy][NTf ₂] [#]	0,15	296	[C ₄ mim][PF ₆]	2	295
[C ₂ mim][PF ₆]	4,9	308	[C ₄ mim][C ₄ F ₉ SO ₃]	1,69	298
[C ₄ mim][PF ₆]	2	295	[C ₄ mim][NTf ₂]	0,73	296
[C ₈ mim][PF ₆]	0,7	295	[C ₄ mim][CTf ₃]	0,11	296
[C ₄ mim][NfO]	1,69	298	[C ₈ py][OTf]	1,46	298
[C ₈ mim][NfO]	0,16	298	[C ₈ py][C ₄ F ₉ SO ₃]	0,046	298
			[C ₈ py][NTf ₂]	0,035	298
[HO-C ₂ mim][NTf ₂]	9,4	296	[C ₈ mpy][BF ₄] [#]	1,65	298
			[C ₈ mpy][NTf ₂] [#]	0,15	296

* Schmelzpunkt > 373 K

N-Alkyl-3-methylpyridiniumkation

~ N-Alkyl-4-methylpyridiniumkation

Tabelle A3: Thermischer Masseverlust (Zersetzung) einiger Ionischer Flüssigkeiten mit [C₂mim]-Kation und einige [NTf₂]-Salze mit rund 1 mg Substanz unter den Messbedingungen B-D (Tabelle 9, Abschnitt 3.7).

Substanz	Masseverlust		DTA	Bemerkung
	T [°C]	T [°C]		
[C ₂ mim][HCO ₃]/[OH]	121-220		endotherm	
[C ₂ mim][CF ₃ COO]	163-228		endotherm	
[C ₂ mim][CH ₃ COO]	194-280		endotherm	
[C ₂ mim][C ₂ H ₅ COO]	202-275		endotherm	
[C ₂ mim][BOB]	211-285	285-483 (15%)*	endotherm	2. Zerfall neutral
[C ₂ mim][HCOO]	212-280		endotherm	
[C ₂ mim]Cl	228-317		endotherm	
[C ₂ mim][X]‡	242-300		endotherm	
[C ₂ mim]Br	247-329		endotherm	
[C ₂ mim][(C ₂ H ₅ O) ₂ PO ₂]	248-338	338-490 (10%)*	endotherm	2. Zerfall neutral
[C ₂ mim][N(CN) ₂]	270-355	355-513 (30%)*	exotherm	schwach exotherm
[C ₂ mim][NO ₃]	279-357		exotherm	stark exotherm
[C ₂ mim][OTs]	308-416		endotherm	
[C ₂ mim][CH ₃ SO ₃]	315-408		endotherm	
[C ₂ mim][OTf]	333-443		neutral†	
[C ₂ mim][BF ₄]	335-444		endotherm	
[C ₂ mim][NTf ₂]	350-440		neutral†	
Li[NTf ₂]	384-471		neutral†	
[NH ₄][NTf ₂]	220-300		endotherm	
Na[NTf ₂]	380-517		neutral†	
K[NTf ₂]	400-500		neutral†	
Ca[NTf ₂] ₂	385-470		neutral†	

* prozentualer Anteil des Massenverlustes am Gesamtmassenverlust dieser Ionischen Flüssigkeit

† in der Summe wärmenneutral

‡ unbekanntes Anion X, wie es bei Reaktionen an Dowex M43 aufgetreten ist

Tabelle A4: HPLC-Kalibration der Ionischen Flüssigkeiten (siehe Kapitel 3.7) mit verschiedenen Kationen. Die Konzentrationsangaben in [mg/L] beziehen sich immer auf das isolierte Kation.

Kation	Kalibration mit:	Typische Kalibrationsfunktion	R ² ; N; mg/L-mg/L
[C ₂ mim] ⁺	[C ₂ mim][CF ₃ COO]	Area = 0,1841 mg/L + 0,6782	0,9996 ; 5 ; 100-1000
[C ₂ dmim] ⁺	[C ₂ dmim]Cl	Area = 0,2147 mg/L - 1,5649	0,9984 ; 5 ; 25-750
	[C ₂ dmim][BF ₄]	Area = 0,207 mg/L + 0,0867	1 ; 5 ; 25-750
[C ₆ mim] ⁺	[C ₆ mim][BF ₄]	Area = 0,1155 mg/L - 0,2788	0,9999 ; 5 ; 30-1300
[C ₆ dmim] ⁺	[C ₆ dmim][BF ₄]	Area = 0,1373 mg/L - 0,4779	0,9994 ; 5 ; 35-1500
[C ₈ mim] ⁺	[C ₈ mim][PF ₆]	Area = 0,0971 mg/L - 2,9236	0,9953 ; 5 ; 40-1200
[C ₄ py] ⁺	[C ₄ py][BF ₄]	Area = 0,1591 mg/L - 0,6873	0,9992 ; 5 ; 25-1100

Tabelle A5: Chemische Verschiebungen in ppm in Mischungen aus Ethanol und Ionischer Flüssigkeit (IL) $\chi = 0,5$ bei Raumtemperatur. Gelistet sind die Differenzen Δ zwischen den angegebenen Signalen.

IL	Ethanol Δ ppm (CH ₂ - CH ₃)	Ethanol Δ ppm (OH- CH ₃)	IL Δ ppm (C ₂ H- CH ₃)*	IL	Ethanol Δ ppm (CH ₂ -CH ₃)	Ethanol Δ ppm (OH-CH ₃)
[C ₂ mim][BF ₄]	2,46	2,48	7,18	[C ₄ C ₁ pyr][BOB]	2,48	2,5
[C ₂ mim]I	2,44	2,79	8,02	[C ₆ mim][CTf ₃]	2,46	2,47
[C ₂ mim][OTf]	2,46	3,00	7,37	[C ₄ mim][NTf ₂]	2,47	2,49
[C ₂ mim][N(CN) ₂]	2,42	3,16	7,46	[C _{4,2,1,1} N][NTf ₂]	2,45	2,40
[C ₂ mim][SCN]	2,44	3,33	7,57	[C _{2,2,2} S][NTf ₂]	2,44	2,43
[C ₂ mim][C ₂ H ₅ OSO ₃]	2,45	3,34	7,98	[C ₆ C ₁ pyr][NTf ₂]	2,44	2,46
[C ₂ mim]Br	2,44	3,52	8,32	[Ph-C ₁ mim][NTf ₂]	2,47	2,50
[C ₂ mim][CH ₃ SO ₃]	2,44	3,84	7,92	[C ₄ py][NTf ₂]	2,47	2,49
[C ₂ mim][OTs]	2,47	3,86	7,87	[C ₂ mim][NTf ₂]	2,46	2,49
[C ₂ mim][CF ₃ CO ₂]	2,46	4,19	8,07	[C ₂ dmim][NTf ₂]	2,45	2,51
[C ₂ mim]Cl	2,44	4,30	8,60	[EtO-C ₁ mim][NTf ₂]	2,47	2,59
[C ₂ mim][(C ₂ H ₅ O) ₂ PO ₂]	2,45	5,32	8,67	[HO-C ₂ mim][NTf ₂]	2,46	2,62
[C ₂ mim][CH ₃ COO]	2,47	5,81	8,92	[Allylmim]Br	2,44	3,51
[C ₄ mim][BF ₄]	2,46	2,56	7,82	[Allyldmim]Br	2,41	3,51
[C ₄ mim]I	2,43	2,82	8,76	[C ₁₀ mim]Br	2,44	3,52
[C ₄ mim][OTf]	2,46	3,11	8,03	[MeO-C ₂ mim]Br	2,44	3,50
[C ₄ mim][N(CN) ₂]	2,43	3,23	8,11	[Ph-C ₃ mim]Br	2,47	3,69
[C ₄ mim][SCN]	2,44	3,32	8,29	[HO-C ₂ mim]Cl	2,44	4,00
[C ₄ mim][CH ₃ OSO ₃]	2,45	3,48	8,27	[Allylmim]Cl	2,45	4,30
[C ₄ mim]Br	2,44	3,55	9,06	[C ₈ mim]Cl	2,44	4,32
[C ₄ mim][CH ₃ SO ₃]	2,45	3,76	8,61	[C ₄ dmim]Cl	2,42	4,40
[C ₄ mim][CF ₃ COO]	2,47	4,23	8,69	[Ph-C ₁ mim]Cl	2,51	4,53
[C ₄ mim]Cl	2,44	4,32	9,39	[C ₄ py][CF ₃ COO]	2,48	4,29
[C ₄ mim][HCOO]	2,44	5,32	9,35	[C _{8,8,8,1} N][CF ₃ COO]	2,58	4,29
[C ₄ mim][CH ₃ COO]	2,46	5,59	9,68	[C ₄ dmim][CF ₃ COO]	2,45	4,19

* CH₃-Gruppe der längeren Alkylkette im Kation

Selbständigkeitserklärung

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

Ort, Datum

Unterschrift