
Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, dass diese Arbeit von mir selbständig angefertigt und verfasst ist. Es sind keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt worden.

Unterschrift

Danksagung

Zunächst möchte ich mich beim Herrn Prof. Dr. Günter Jakob Lauth für die Bereitstellung des Themas und des Arbeitsplatzes sehr bedanken.

Besonderer Dank geht an Herr Dipl.-Ing. Andreas Pingel-Keuth und Frau Dipl.-Ing. Ulrike Scholl Zurverfügungstellung sämtlicher Chemikalien und Glasgeräte, sowie einigen Messinstrumenten. Vielen Dank!

Weiterhin bedanke ich mich bei sämtlichen Mitarbeitern der FH Aachen, die mir ihre Messgeräte zur Verfügung gestellt und mich unterwiesen haben. Zu erwähnen sind Herr Dipl.-Ing. Günter Zischke für das Kugelfallviskosimeter und das Institut für Angewandte Polymerchemie, besonders Frau Hildegard Lürken und Petra Cremer, für die Unterweisung der DTA & DSC, sowie dem Tensiometer.

Abschließend danke ich meinen Kommilitonen im Labor für den Spaß an und bei Arbeit, sowie Familie und Freunde für die Motivation.

Besonders bedanke ich mich bei meiner Partnerin Frau Jennifer Kurz für die Denkanstöße und aufmunternden Worten, bei auftretenden Problemen während der Arbeit, sowie ihre Bereitstellung als Korrekturleserin.

Ebenso bedanke ich mich hier nochmal sehr bei Herr Dipl.-Ing. Andreas Pingel-Keuth, der sich ebenfalls zum Korrekturlesen bereit erklärte.

Vielen herzlichen Dank an alle!

Kurzfassung der Arbeit

Die folgende Arbeit befasst sich mit dem Thema:
Ionische Flüssigkeiten und ihre physikalischen Eigenschaften.

Ionische Flüssigkeiten sind eine ionische Spezies, die unter 100°C schmelzen. Sie bestehen, analog zu ihren Verwandten, den „herkömmlichen“ Salzen, aus einem Anion und einem Kation. Im Gegensatz zu diesen, ist bei den ionischen Flüssigkeiten jedoch noch ein organischer Rest am Kation und/oder Anion gebunden.

Als ein Vertreter dieser Verbindungen wurde das Butylammoniumnitrat (= primäres Ammoniumsalz mit einem Butylrest und Nitrat als Gegenion) gewählt, welches im Rahmen dieser Arbeit eigenständig synthetisiert und anschließend auf dessen physikalische Eigenschaften untersucht wurde.

Ziel soll es sein, anhand der aufgenommenen physikalischen Daten, einen Überblick über die ionischen Flüssigkeiten zu bekommen, welche einzigartigen physikalischen Eigenschaften sie aufweisen und worin ihr Anwendungspotential liegt.

Des Weiteren soll ermittelt werden, wie sich die physikalischen Eigenschaften bei Verunreinigung der ionischen Flüssigkeit verändern.

Dazu wurde zunächst die Herstellung der gewählten ionischen Flüssigkeit optimiert. Anschließend wurden mehrere Messungen durchgeführt: Ermittlung der Dichte, Brechungsindex, Polarität, elektrischen Leitfähigkeit, Hygroskopie und Flüchtigkeit, Mischbarkeit mit Lösemitteln, Löseeigenschaft für andere Salze, dessen flüssiger Temperaturbereich, ihr Dampfdruck, Viskosität und Oberflächenspannung. Als Simulation einer verunreinigten ionischen Flüssigkeit wurde dieser Wasser zugesetzt und analoge Messungen durchgeführt.

Im Rahmen der Kurzfassung soll insbesondere als Ergebnis die hohe Polarität, der niedrige Dampfdruck, eine relativ hohe Viskosität, ähnliche Mischbarkeit wie Wasser, Löseeigenschaft für Ammoniumsalze, sowie das Ausbleiben eines Siedepunktes dafür

Auftreten eines Zersetzungspunktes der reinen ionischen Flüssigkeit genannt sein und dass bei Verunreinigungen, in diesem Falle durch Wasser, die einzigartigen physikalischen Eigenschaften der ionischen Flüssigkeit mehr oder minder stark beeinträchtigt werden.

Als Schlussfolgerung lässt sich für das Butylammoniumnitrat festhalten, dass es sowohl Charakterzüge einer Flüssigkeit, als auch eines Salzes zeigt. Gerade dies macht es als ein Vertreter der ionischen Flüssigkeiten und seine Spezies so einzigartig und interessant mit einem resultierenden breiten Anwendungsspektrum.

Inhalt

1	Einleitung	10
1.1	Ionische Flüssigkeiten	10
1.2	Motivation und Zielsetzung	10
2	Theorie	13
2.1	Geschichte der ionischen Flüssigkeiten	13
2.2	Synthese	19
2.3	Eigenschaften und Klassifikation	25
2.4	Anwendungen & Anwendungsmöglichkeiten	31
2.4.1	Forschung & Entwicklung	32
2.4.2	Industrielle Anwendungen	36
3	Experimenteller Teil	42
3.1	Einleitendes	42
3.2	Synthese und Reinigung	43
3.2.1	Synthese	43
3.2.2	Reinigung	44
3.3	Brechungsindex	47
3.4	Dichte	49
3.5	Viskosität	53
3.6	Oberflächenspannung	58
3.7	Elektrische Leitfähigkeit	61
3.8	Polarität	64
3.9	Mischbarkeit mit Flüssigkeiten	68
3.10	Löseeigenschaft für Salze	72
3.11	Dampfdruck und Brennbarkeit	78
3.11.1	Brennbarkeit	79
3.11.2	Dampfdruck	81
3.12	Hygroskopie und Flüchtigkeit	84
3.13	Flüssiger Temperaturbereich	87
3.13.1	Unteres Limit: Schmelzpunkt	87
3.13.2	Oberes Limit: Zersetzungspunkt	91
3.13.3	DSC & TGA	96
4	Zusammenfassung	101

5	Schlussfolgerung / Fazit	104
6	Ausblick	106
	Quellenverzeichnis	109
	Abkürzungs- und Symbolverzeichnis	118
	Bild- und Tabellenverzeichnis	120
Anhang		
A.1	Absorptionsspektrum Isopropanol	125
A.2	Absorptionsspektrum Ethanol	126
A.3	Absorptionsspektrum Methanol	127
A.4	Absorptionsspektrum IL	128
A.5	DSC-Kurve des Schmelzpunktes	129
A.6	DSC-Kurve des Zersetzungspunktes	130
A.7	Originale TGA-Kurve des Zersetzungspunktes	131
A.8	Vergrößerte TGA-Kurve des Zersetzungspunktes	132

1 Einleitung

1.1 Ionische Flüssigkeiten

Hört man den Begriff „Salz“ assoziiert man im ersten Augenblick meistens einen weißen kristallinen Feststoff. Gemeint sind dabei anorganische Salze, bestehend aus einem anorganischen Kat- und Anion, als bestes Beispiel sei hier das allseits bekannte Kochsalz NaCl (Natriumchlorid) genannt.

„Salz“ ist aber vielmehr ein Überbegriff für ionische Spezies bestehend aus Kation und Anion. Neben den anorganischen Salzen existieren auch organische Salze. Sie bestehen aus entweder einem anorganischen Kation und organischen Anion, als Beispiel Alkalisalze von Carbonsäuren (z.B. $\text{CH}_3\text{COO}^- \text{Na}^+$ – Natriumacetat), einem organischen Kation und anorganischen Anion, als Beispiel Ammoniumsalze mit Halogenid als Gegenion (z.B. $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+ \text{Cl}^-$ – Tetramethylammoniumchlorid) oder auch einem organischen Kat- und Anion, analog Ammoniumsalze von Carbonsäure (z.B. $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+ \text{OOCCH}_3^-$ – Tetramethylammoniumacetat) [CHE-14].

Genau hier knüpfen die ionischen Flüssigkeiten an. Es sind organische Salze, die nach Definition bei oder unter 100°C schmelzen [CHE-14], [WAS-07], [WIL-02], [PLE-08], wobei es sich um eine „willkürliche Definition“ [CHE-14] ohne physikalisch oder chemischer Signifikanz handelt, sich allerdings bis heute gehalten hat [PLE-08]. ILs („Ionic Liquids“ = ionische Flüssigkeiten) werden daher auch oft als „molten salts“ (bzw. „room temperature / low temperature / ambient temperature molten salts“), „ionic fluids“ oder „liquid organic salts“ bezeichnet [WIL-02].

1.2 Motivation und Zielsetzung

Erste Neugier wird allein schon durch die Definition geweckt. Wieso sind diese Salze bei Raumtemperatur flüssig? Womit differenzieren sie sich noch von anderen Salzen? Betrachtet man ILs aus der Sicht eines kristallinen Salzes, ist gerade der flüssige Aggregatzustand interessant ohne dass das Salz in einem Lösemittel gelöst ist. Aus der Sicht einer Flüssigkeit bzw. eines Lösemittels ist umgekehrt der ionische Charakter interessant. Welche Eigenschaften ergeben sich

z.B., wenn ILs statt herkömmliche Lösemittel in z.B. Synthesen verwendet werden? Allein durch Variation des Kations, Anions, sowie der Alkylkettenlänge lassen sich rund 10^{18} verschiedene ILs formulieren [DBU-11], die, je nach gewähltem Anion, Kation und Alkylkette, im Einzelnen unterschiedliche stark ausgeprägte Eigenschaften aufweisen können [WAS-07]. Durch dessen Variationsbandbreite werden sie häufig auch als „designer-solvents“ gepriesen [PLE-08]. Denn durch dessen Variationsmöglichkeiten, sowie Einbau von funktionellen Gruppen an Kation, Anion oder Alkylkette können sie an die verschiedensten Aufgabenbereiche angepasst werden („task-specific“) [WAS-07], [ABB-08], [END-11], [ANG-12], [GIE-10].

Durch eben Erwähntes und der Tatsache, dass das Thema, wenn man die Publikationsdaten der Literatur betrachtet, ein relativ neues, frisches und noch weitgehend unentdecktes Gebiet der Chemie ist, wird der Forscherinstinkt angeregt und ein gewisses Interesse geweckt. Aus diesen Gründen wurde dieses Thema das erwählte Thema der Bachelorarbeit.

Als ein einfacher Vertreter der ILs wurde das Butylammoniumnitrat (s. Bild 1-1) ausgewählt, denn es ist relativ leicht herzustellen, weist aber dennoch einige repräsentative Eigenschaften für ILs auf.

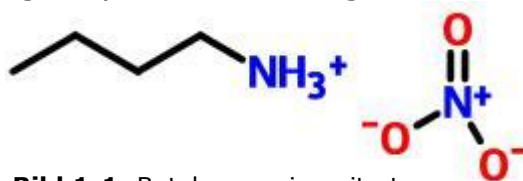


Bild 1-1: Butylammoniumnitrat

Es ist eine bekannte (CAS: 58888-50-9), jedoch trotzdem ununtersuchte IL, da keinerlei veröffentlichte physikalische und chemische Daten und Untersuchungen für diese Verbindung existieren [SciFinder, Stand Juni 2015].

Ziel soll es nun weniger sein, für diese bis jetzt unbekannte IL, einen Datensatz zum Katalogisieren aufzunehmen, sondern eher, dass man fernab der Theorie anhand experimentell ermittelter Daten und Werte ein Gefühl für ionische Flüssigkeiten bekommt, welche einzigartige Eigenschaften sie aufweisen und wo ihr Anwendungspotential liegt. Dazu wurde die gewählte IL anhand ihrer physikalischen Eigenschaften bei Raumtemperatur analysiert, indem diese zunächst

1 Einleitung

selbst hergestellt worden ist und anschließend zahlreicher physikalischer Untersuchungen, wie Dichte, Brechungsindex, Polarität, Hygroskopie & Flüchtigkeit, elektrische Leitfähigkeit, Mischbarkeit mit Lösemitteln, Löslichkeitseigenschaften für Salze, flüssiger Temperaturbereich & thermische Stabilität, Dampfdruck & Brennbarkeit, sowie Viskosität und Oberflächenspannung unterzogen wurde.

Des Weiteren ist es ebenfalls, gerade für die Anwendung von ILs, interessant zu wissen, inwieweit sich die physikalischen Eigenschaften bei Anwesenheit von Verunreinigungen verändern. Dazu wurden einige Messungen der IL mit Beimischungen von fünf und zehn Massenprozent Wasser wiederholt. Als Simulation der Verunreinigung wurde Wasser genutzt, da es allgegenwärtig, vor allem aber in der Umgebungsluft enthalten ist.

2 Theorie

2.1 Geschichte der ionischen Flüssigkeiten

Auch wenn ILs sich in der heutigen Chemie langsam etablieren, liegt deren Entdeckung lediglich ein Jahrhundert zurück.

Der Chemiker Paul Walden synthetisierte 1914 im Zuge seiner Untersuchungen über die physikalischen Eigenschaften von Ammoniumsalzen Ethylammoniumnitrat (analog zur Bachelorarbeit gewählten IL Butylammoniumnitrat um 2 C-Einheiten verkürzt) in einer einfachen Neutralisationsreaktion zwischen Ethylamin und konzentrierter Salpetersäure. Seine erhaltenen Ergebnisse publizierte er damals in einer Veröffentlichung, in der er schrieb: „Im Nachstehenden will ich meine Untersuchungen ... einiger organischer Ammoniumsalze mitteilen. Gewählt wurden wasserfreie Salze, welche bei relativ niedrigen Temperaturen, etwa bis zu 100° schmelzen. Diese niedrigen Schmelztemperaturen ... eröffneten daher die Reproduzierbarkeit der bisher nur bei hohen Temperaturen, in den Schmelzen der wasserfreien Mineralsalze gemachten Beobachtungen bei niedrigen Temperaturen; ...“ [WAL-14]. Seine Veröffentlichung gilt als Entdeckung des Themenfeldes von ILs, der zu seiner Zeit jedoch weniger Interesse geschenkt wurde. Heute gelten seine Untersuchungen jedoch als ein wichtiges Vermächtnis und wichtiger Nachlass im Bereich der ILs [PLE-08].

Nach Dekaden der Stille tauchten ILs erstmals im Jahre 1948 wieder auf. Es wurden Forschungen auf Basis von AlCl_3 -haltigen ILs bzw. ILs mit Chloroaluminat-Ionen im Bereich der Elektrochemie durchgeführt. Dabei untersuchten Frank Hurley und Thomas Wier am Rice Institute in Texas die elektrochemische Abscheidung von Aluminium in verschiedenen Elektrolytlösungen bzw. in verschiedenen Mischungen aus AlCl_3 und 1-Ethylpyridiniumbromid (s. Bild 2-1) als Badflüssigkeit. [WIL-02]

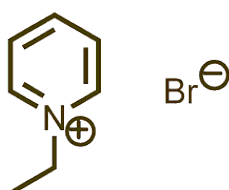


Bild 2-1: 1-Ethylpyridiniumbromid [IOLa-15]

Sie kamen zu der Erkenntnis, dass in dem System nur ein schmales Mischungsfenster zwischen AlCl_3 und 1-Ethylpyridiniumbromid existiert, in dem es bei Raumtemperatur flüssig vorliegt, was folgendes veröffentlichtes Phasendiagramm zeigt (s. Bild 2-2):

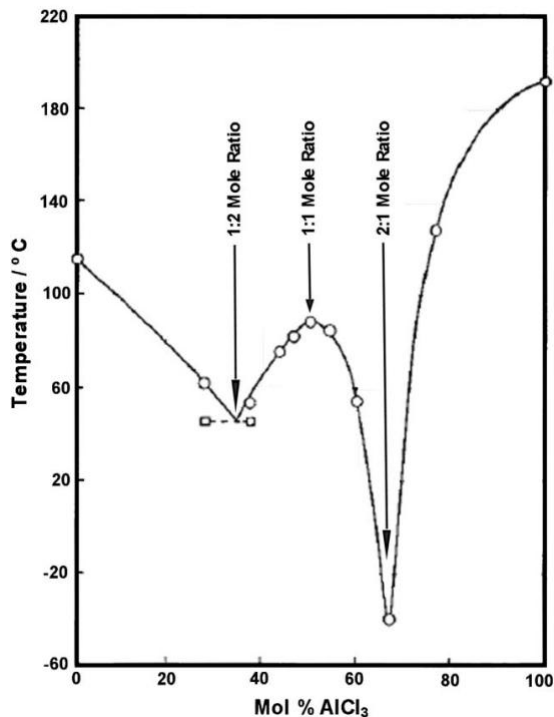


Bild 2-2: Phasendiagramm für das System 1-Ethylpyridiniumbromid- AlCl_3 [HUR-51] [PLE-08], [WIL-02], [WAS-00].

Dieses System wurde 1975 von der Osteryoung-Gruppe & Bernard Gilbert wieder aufgegriffen, um die chemischen und physikalischen Eigenschaften genauer zu untersuchen. Dabei verwendeten sie ein ähnliches System und zwar ein 1-Butylpyridiniumchlorid- AlCl_3 -System (s. Bild 2-3), an dem sie Untersuchungen auch im Hinblick der Anwendung in der Elektrochemie durchführten. [WIL-02], [PLE-08]

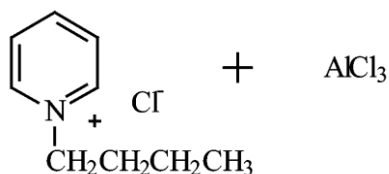


Bild 2-3: 1-Butylpyridiniumchlorid- AlCl_3 -System [WIL-02]

Sie entdeckten ein ähnliches Mischungsverhalten, wie das des 1-Ethylpyridiniumbromid- AlCl_3 -Systems (s. Bild 2-4).

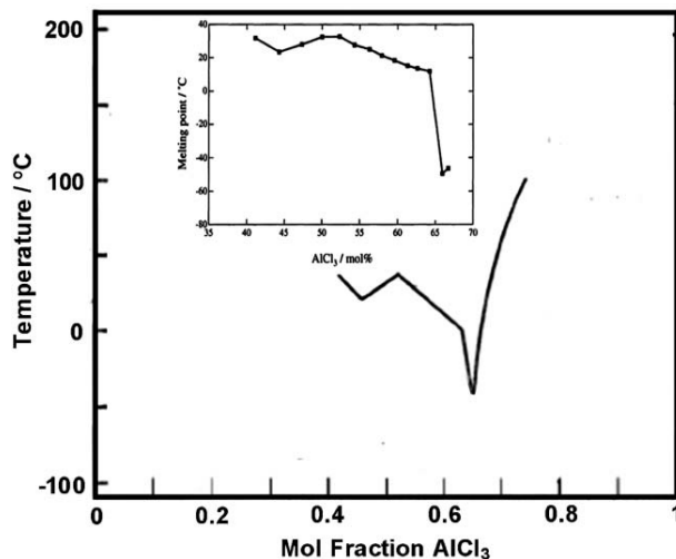


Bild 2-4: Phasendiagramm des 1-Butylpyridiniumchlorid-AlCl₃-Systems [TAK-86]

Durch die Veröffentlichung der fundamentalen Eigenschaften des Systems, galten ihre Untersuchungen als ein Durchbruch im Themenfeld der ILs [PLE-08]. Nachteilig war jedoch erneut, dass nur in einem schmalen Mischungsverhältnis das System flüssig vorliegt. Ebenso entdeckten sie in ihren elektrochemischen Untersuchungen, dass das Kation relativ leicht zu reduzieren war, sodass eine Anwendung als Elektrolytlösung für galvanische Anwendungen wie Batterien oder Elektrodeposition sehr stark eingeschränkt war [PLE-08], [WIL-02].

Parallel forschte in diesem Themenfeld die US Air Force Academy ab den 1960ern [WIL-02]. Sie hatten die Absicht eine Thermalbatterie mit einem tiefschmelzenden Elektrolyten zu entwickeln. Bis dato wurde ein LiCl-KCl-Elektrolyt verwendet. Hierbei herrschten jedoch Temperaturen von 375 °C - 550 °C in der aktivierten Batterie vor, was zum einen zu Materialproblemen in der Batterie, als auch Probleme und Inkompatibilitäten mit Geräten herum verursachte. Sie konzentrierten sich ebenfalls auf die Chloroaluminat-Systeme und untersuchten in Zusammenarbeit mit der Osteryoung-Gruppe die physikalischen Eigenschaften wie Dichte, Viskosität, Konduktivität und Spektroskopie, wobei sie Formationen von AlCl₄⁻, Al₂Cl₇⁻ und in AlCl₃-reichen Schmelzen sogar Al₃Cl₁₀⁻ Anionen der Chloroaluminat fanden. Da im Gegensatz zu der Osteryoung-Gruppe die US Air Force Academy eher auf die Anwendung statt den fundamentalen Eigenschaften einging, mussten sie jedoch ebenfalls nach zahlreichen

Untersuchungen feststellen, dass die Pyridinium- AlCl_3 -Systeme durch dessen geringe elektrochemische Fenster, bedingt durch das leicht zu reduzierende Kation, ungeeignet für die Anwendungen in Batterien waren. [WIL-02], [PLE-08]

Ab diesem Zeitpunkt begann sich das Themenfeld der ILs langsam zu etablieren. Es galt nun ILs zu finden, die für die Anwendung in der Elektrochemie ein höheres Potentialfenster besitzen, Systeme zu entwickeln, die in einem breiteren Mischungsbereich flüssig vorliegen, oder reine ILs zu finden, die bei Raumtemperatur flüssig vorliegen und natürlich die chemischen und physikalischen Eigenschaften weiterer ILs zu untersuchen.

So untersuchten z.B. Swain et al. 1967 das Tetra-n-hexylammoniumbenzoat (s. Bild 2-5) als Lösemittel für kinetische und elektrochemische Zwecke. Anfang der 80er Jahre erforschten Seddon und Hussey weitere Chloraluminat-Schmelzen als nicht-wässrige polare Lösungsmittel zur Untersuchung von Übergangsmetallkomplexen. 1990 untersuchten Chauvin et al. & Wilkes et. al. ILs als Lösungsmittel für homogene Übergangsmetallkatalysatoren, uvm. [WAS-00].

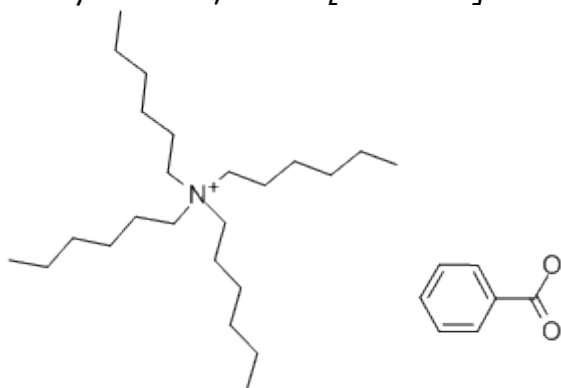


Bild 2-5: Tetra-n-hexylammoniumbenzoat [CHE-15]

Einen wichtigen Meilenstein setzten 1992 John Wilkes und Michael Zaworotko [PLE-08]. Sie beschrieben die Synthese von luft- und wasserstabilen ILs auf der Basis des 1-Ethyl-3-Methylimidazoliumkations (s. Bild 2-6) mit verschiedenen Anionen, wie Acetat (CH_3COO^-), Nitrat (NO_3^-) oder Tetrafluorborat (BF_4^-).

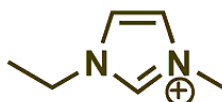


Bild 2-6: 1-Ethyl-3-Methylimidazoliumkation [IOLb-15]

Da viele der untersuchten ILs sehr hydrolyseempfindlich waren und daher unter Schutzgasatmosphäre gehandhabt werden mussten (man denke an die gut untersuchten Chloroaluminat bzw. AlCl_3 -Systeme), eröffneten sich nun, mit den Ergebnissen von Wilkes und Zaworotko, neue Anwendungsmöglichkeiten und einfachere Synthesen. Die Stabilität gegenüber Molekülen mit funktionellen Gruppen war nun beispielsweise erhöht, wodurch sich neue Einsatzbereiche in der Übergangsmetallkatalyse ergaben, uvm.

Die Arbeit von Wilkes und Zaworotko führte zudem zu der Erkenntnis, dass ILs mehr als nur Chloroaluminat-Schmelzen sind und sich aus vielen Kombinationen zwischen Anionen & Kationen bilden können. Aufbauend auf deren Arbeit wurden weitere 1-Ethyl-3-Methylimidazolium-Systeme mit einer Bandbreite an Anionenvariationen untersucht, darunter z.B. $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$, $[\text{CH}_3\text{SO}_3]^-$, uvm. und in den laufenden Jahren weitere Synthesen neuerer ILs entwickelt um deren physikalische und chemische Eigenschaften zu erforschen und weiterhin die Anwendungsmöglichkeiten der ILs zu eruieren. [WAS-00], [PLE-08], [CHE-14]

Hier endet die Historie der ILs und fließt allmählich in die Gegenwart über. Ab 1992 wuchs das Interesse an den ILs. Es wurden mehr und mehr Publikationen veröffentlicht, die sich mit dem Themenfeld der ILs befassten. Im Jahre 2000 gab es sogar einen Gipfel, gesponsort von der NATO, mit dem Namen „Green Industrial Applications of Ionic Liquids“ [PLE-08]. Dort wurden im Detail Strategien und Kriterien für die Entwicklung der ILs für die industrielle Anwendung beschlossen. [PLE-08]

Man erkennt deutlich, dass die ILs langsam auf dem Vormarsch in den chemischen Alltag und der chemischen Industrie sind. Deutlich ersichtlich ist dies auch an der Zahl der Publikationen und angemeldeten Patente, welche sich rund um die ILs befassen, die exponentiell angestiegen ist, mit weiter steigender Tendenz (s. Bild 2-7 & 2-8). Dies zeigt, dass die ILs nun mehr und mehr präsenter werden und in der Öffentlichkeit Beachtung finden. [DEE-06]

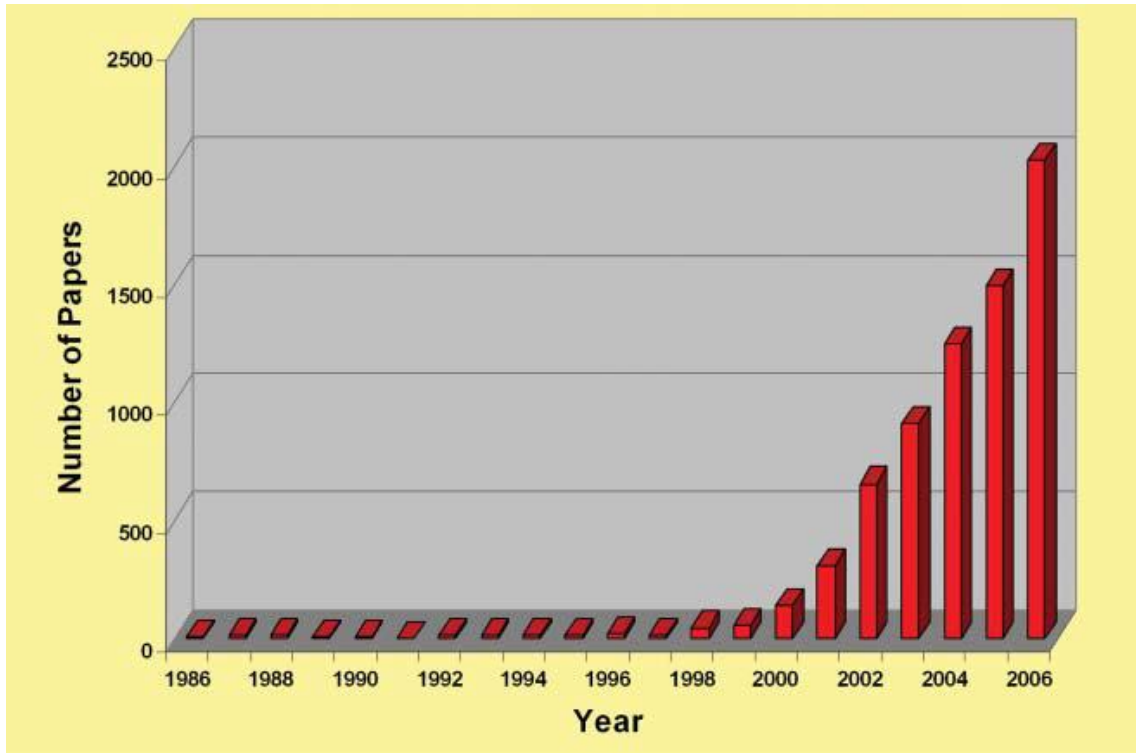


Bild 2-7: Entwicklung der Veröffentlichungen über ILs [DEE-06]

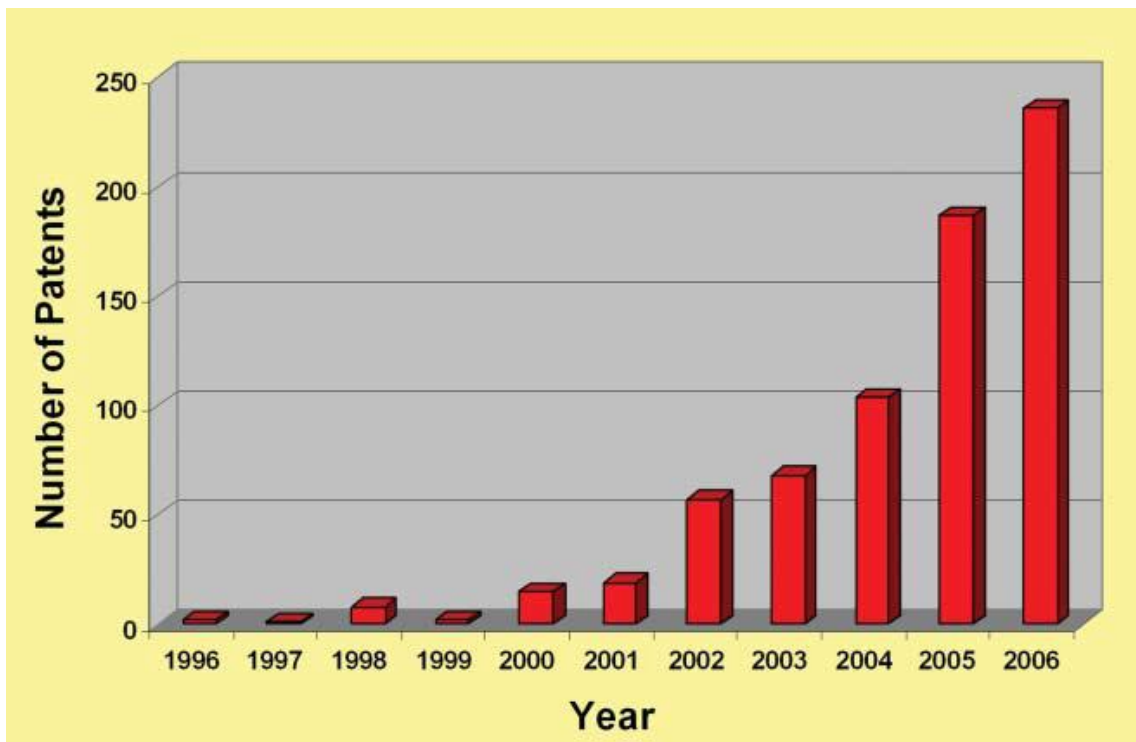


Bild 2-8: Entwicklung der Patente über ILs [DEE-06]

2.2 Synthese

Die Synthese der ILs gestaltet sich in der Theorie relativ simpel. Im ersten Schritt wird zunächst das gewünschte Kation in einer Alkylierungsreaktion gebildet. Die Substrate beinhalten vorwiegend ein oder mehrere Stickstoff-, Phosphor-, in einigen Fällen auch Schwefelatome (wie Sulfide) mit freiem Elektronenpaar, sodass an diesen eine Alkylierung gemäß des Lewis-Säure-Base-Konzepts ablaufen kann. Die wichtigsten Kationen für ILs sind im Bild 2-9 dargestellt. Dadurch ergeben sich als häufigste Substrate Imidazole, Pyridine, Amine (bevorzugt tert. (= tertiär) Amine), & Phosphine (bevorzugt tert. Phosphine). [WAS-07], [WAS-00]

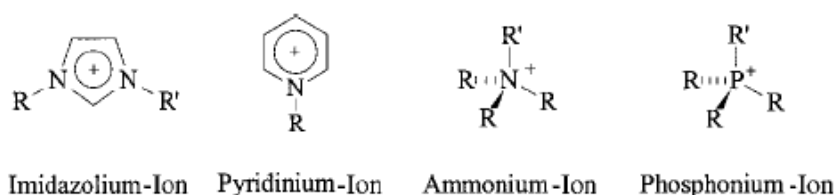


Bild 2-9: Wichtige Arten von Kationen in ILs [WAS-00]

Als Agentien kommen typische Alkylierungsmittel wie Halogenalkane, Dialkylsulfate (s. Bild 2-10) oder Triflate (s. Bild 2-11) zum Einsatz. [WAS-07], [WAS-00]

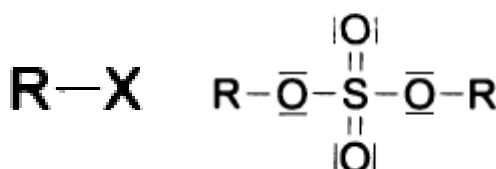


Bild 2-10: Typische Alkylierungsmittel für ILs [ORG-01]
links: Alkylhalogenide mit X = F, Cl, Br oder I
rechts: Dialkylsulfate

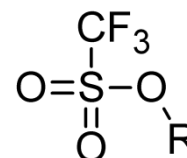


Bild 2-11: Triflate [WIKa-15]

Bedenkt man, dass das C-Atom das direkt an der funktionellen Gruppe des Agens sitzt (also das C-Atom am O bzw. X) prim. (= primär), sek. (= sekundär) oder tert. sein kann, erkennt man schon die Bandbreite an Variationsmöglichkeiten allein für das Kation.

Nach abgeschlossener Alkylierungsreaktion erhält man in den meisten Fällen bereits ILs, die das gewünschte gebildete Kation enthalten, sowie die Abgangsgruppe des Agens, die nun als Gegen- bzw. Anion fungiert. Bei den oben genannten Agentien sind das Halogenide, Monoalkylsulfate oder Triflate (s. Bild 2-12).

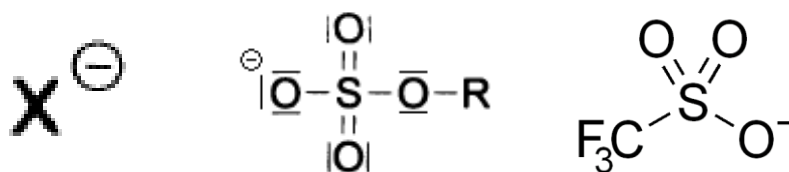
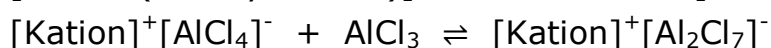
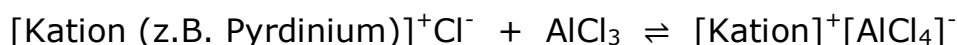


Bild 2-12: von links nach rechts: Halogenidanion mit $X = F, Cl, Br$ und I [ORG-01], Monoalkylsulfatanion [ORG-01], Triflatanion [WIKb-15]

Ist jedoch ein anderes Anion gewünscht, welches durch eine direkte Quaternisierung bzw. Alkylierung nicht gebildet werden kann, wird dieses im zweiten Schritt modifiziert. Dies kann durch zwei Varianten realisiert werden.

Variante a) kommt vorwiegend bei ILs zum Einsatz, bei denen das Alkylierungsmittel ein Halogenalkan war bzw. das Anion ein Halogenid ist. Hier wird die vorläufige IL mit einer Lewis-Säure, vorwiegend Metall- und Übergangsmetallhalogenide wie $AlCl_3$, BCl_3 , $SnCl_2$, $CuCl$ oder $FeCl_3$, zur gewünschten IL umgesetzt. Diese Synthesen bzw. Systeme wurden bereits in der Historie der ILs erwähnt. Man erinnere sich an das 1-Butylpyridiniumchlorid- $AlCl_3$ -System (s. Bild 2-3 auf S. 14) der Osteryoung-Gruppe von 1975, das analog hergestellt wurde: Alkylierung des Pyridins mit Butylchlorid unter anschließender Zugabe von $AlCl_3$. Gibt man die Lewis-Säure dabei im Überschuss zu, können sich weitere Anionenspezies bilden, was die US Air Force Academy (s. oben: Geschichte der ILs) in ihren spektroskopischen Untersuchungen bereits entdeckte:



Die Bildung der Spezies hängt dabei vom eingesetzten Chlorid/ $AlCl_3$ -Verhältnis ab (s. Bild 2-13). [WAS-07], [WAS-00]

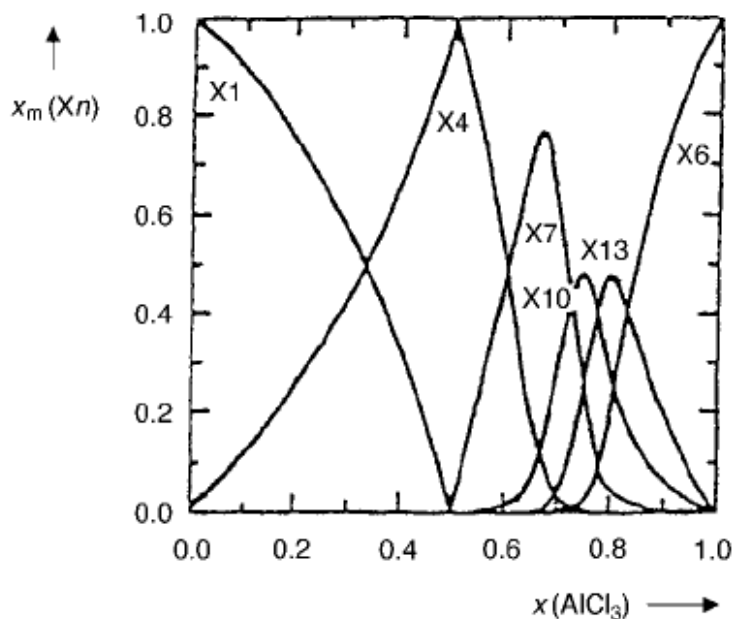
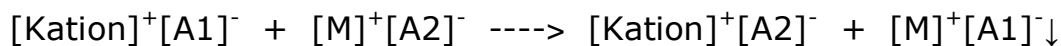
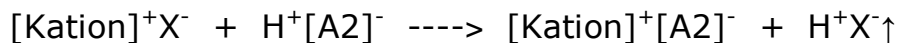


Bild 2-13: Abhängigkeit des molaren Anteils x_m verschiedener Anionenspezies X_n vom Anteil an AlCl_3 in Chloraluminat-Schmelzen mit $X1 = \text{Cl}^-$, $X4 = \text{AlCl}_4^-$, $X7 = \text{Al}_2\text{Cl}_7^-$, $X10 = \text{Al}_3\text{Cl}_{10}^-$, $X13 = \text{Al}_4\text{Cl}_{13}^-$, $X6 = \text{Al}_2\text{Cl}_6^-$ [WAS-00]

Bei Variante b) wird das Anion nach der Alkylierung gegen das gewünschte Anion ausgetauscht bzw. umgesalzt. Dies kann durch Zugabe eines Metallsalzes erfolgen, wobei das ursprüngliche Anion mit dem Metall ausgefällt wird und das gewünschte Anion nun den Platz in der IL als Gegenion einnimmt:



Durch Zugabe einer starken Brønsted-Säure kann ebenfalls eine Metathese erfolgen. Dies ist vorwiegend gebräuchlich bei Halogeniden, indem das ursprüngliche Anion durch die Zugabe der starken Säure zunächst verdrängt wird und anschließend ausgetrieben werden kann (durch gute Flüchtigkeit der Halogenwasserstoffe, daher bei Halogeniden gern verwendet):



Alternativ kann via Ionentauscher das gewünschte Anion mit dem ursprünglichen Anion ausgetauscht werden. [WAS-07], [WAS-00]

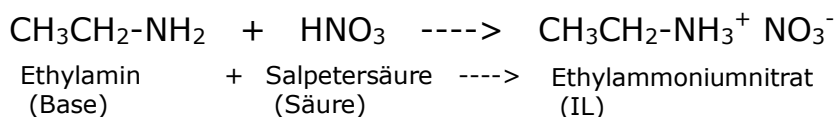
Diese Arten der Synthese wurden ebenfalls bereits in der Historie erwähnt. Man siehe die Arbeiten von Wilkes und Zaworotko, die die Synthese der luft- und wasserstabilen ILs auf Basis 1-Ethyl-3-Methylimidazoliumkations beschrieben (s. oben S. 16 - 17). Durch zunächst oben beschriebener Alkylierung und anschließender Salzmetathese bauten sie so ihre Anionen, wie Nitrat

(NO₃⁻) oder Tetrafluoroborat (BF₄⁻) in die ILs ein. Die aufbauend auf der Arbeit von Wilkes und Zaworotko folgenden Untersuchungen (die zahlreichen Anionenvariationen des 1-Ethyl-3-Methylimidazolium-Systems) beruhen ebenfalls auf der Synthese der Salzmetathese. Einige ILs-Anionen, die durch Metathese hergestellt worden sind, sowie dessen Umsalzungsagentien sind in folgender Tabelle (s. Tabelle 2-1) beispielhaft aufgeführt:

Tabelle 2-1: Einige Beispiele von ILs-Anionen & deren Umsalzungsreagenz [WAS-07]

IL	Umsalzungsreagenz
[Kation] ⁺ [PF ₆] ⁻	HPF ₆
[Kation] ⁺ [BF ₄] ⁻	HBF ₄ , NH ₄ BF ₄ oder NaBF ₄
[Kation] ⁺ [NO ₃] ⁻	AgNO ₃ oder NaNO ₃
[Kation] ⁺ [AuCl ₄] ⁻	HAuCl ₄
[Kation] ⁺ [N(CN) ₂] ⁻	Ag[N(CN) ₂]
uvm.	

Letztlich lassen sich ILs noch durch eine weitere, relativ einfache Variante herstellen und zwar durch Protonierung. In einer Säure-Base-Reaktion übernimmt hier, anstatt der Alkylierung, das Proton der Säure die Aufgabe der Quaternierung zum gewünschten Kation. Durch die somit einhergehende Deprotonierung der Säure entsteht ein Anion, welches als Gegenion bzw. Anion der nun protonierten Base (bzw. des hergestellten gewünschten Kations) fungiert. Durch diese einfache Art der Synthese ist 1914 Paul Walden in das Themenfeld der ILs erst eingedrungen, indem er durch erläuterte Säure-Base-Reaktion Ethylammoniumnitrat im Zuge seiner Untersuchungen herstellte und damit die ILs entdeckte [WAS-07], [PLE-08]:



Die eingehend erwähnten „task-specific“ ILs werden auf gleiche Weise wie die gerade geschilderten Synthesekonzepte hergestellt, nur dass noch eine oder mehrere gewünschte funktionelle Gruppen zusätzlich am Alkylierungsrest R hängen. Im folgenden Schema (s. Bild 2-14) ist beispielhaft eine komplette Synthese einer IL dargestellt. Das Substrat ist ein bereits einfach alkyliertes Imidazol

und als Alkylierungsmittel fungiert hier ein Halogenalkan, wobei dessen Rest R' sowohl ein normaler rein CH-haltiger Rest sein kann, als auch ein Alkylrest mit funktionellen Gruppen um die IL „task-specific“ zu gestalten. [WAS-07]

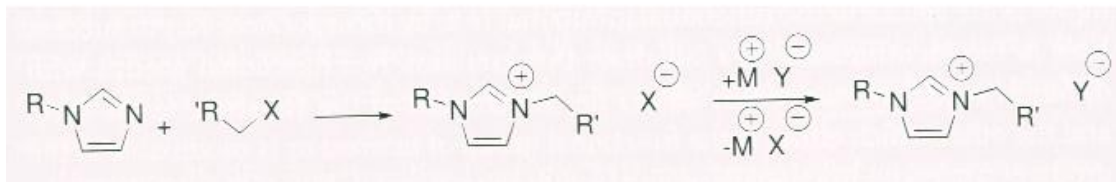


Bild 2-14: Synthese einer IL mit R = Alkylrest, R' = Alkylrest mit ggf. funktioneller Gruppe, X = Halogen, M = Metall, Y = gewünschtes Gegenion/Anion [WAS-07]

Funktionelle Gruppe kann z.B. ein Amin bzw. NH_2 -Gruppe sein, die nach erfolgter Alkylierung selbst noch modifiziert werden kann, z.B. zum Imin durch Umsetzung mit einem Keton oder Aldehyd, zum Amid durch Umsetzung mit einem Säurechlorid, zum Isocyanat durch Umsetzung mit Phosgen, usw. Man erkennt, dass die Anpassbarkeit der ILs dabei sehr weitreichend und vielseitig sein kann.

Analog verhält es sich mit den Anionen. Im Bild 2-14 wurde im zweiten Schritt, nach dem Synthesekonzept, die Variante b), der Anionenaustausch durch Fällung mit einem Metallsalz vorgenommen. Das gewünschte Anion Y^- kann dabei ebenfalls organisch sein und funktionelle Gruppen tragen, um die IL „task-specific“ zu gestalten. Folgende zwei Bilder zeigen einige solcher modifizierten „task-specific“ Kationen (s. Bild 2-15) und Anionen (s. Bild 2-16), sowie deren daraus resultierender Einsatzbereich:

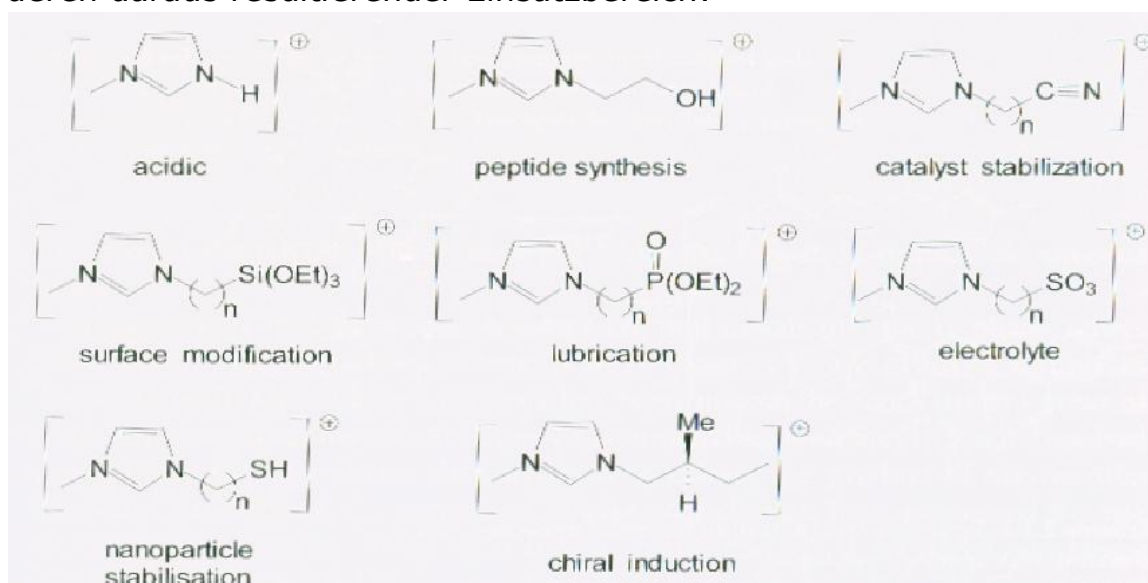


Bild 2-15: „task-specific“ Kationen und deren Anwendungsbereich [WAS-07]

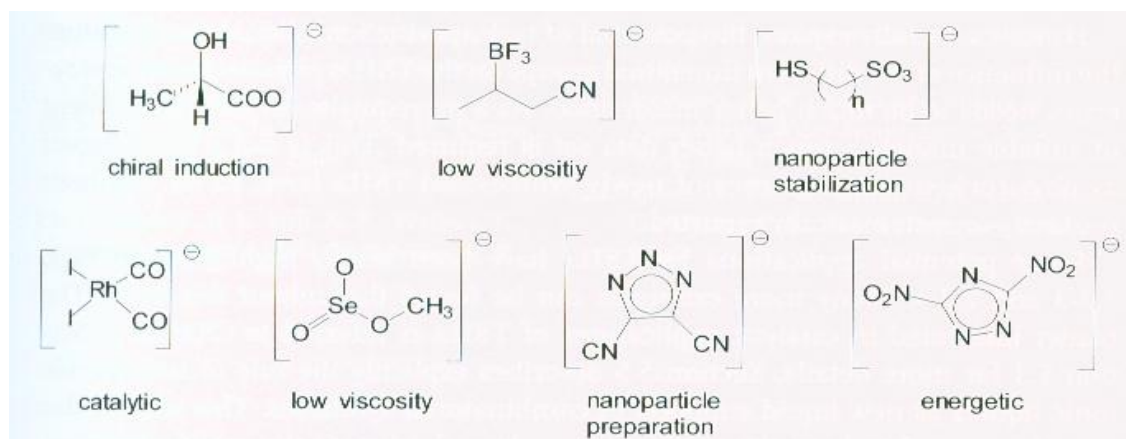


Bild 2-16: „task-specific“ Anionen und deren Anwendungsbereich [WAS-07]

Zuletzt sei noch kurz auf die präparative Vorgehensweise im Labormaßstab eingegangen. Die praktische Durchführung der Synthese ergibt sich in den meisten Fällen ebenso leicht wie das theoretische Konzept. Die einfachste Art der Synthese ist die Herstellung via Säure-Base-Reaktion. Hier wird die konzentrierte Säure einfach zu der zu quaternisierenden Base zu getropft. Aufgrund der Exothermie der Reaktion ist ggf. ein Eisbad ratsam, damit die Temperatur nicht den Siedepunkt der Base (besonders bei niedermolekularen Aminen) übersteigt.

Der Alkylierungsschritt ist ebenfalls unkompliziert und in der üblichen Alkylierungsapparatur durchführbar. Das Substrat und das Alkylierungsmittel werden zusammengegeben und unter Rühren erhitzt. Das Einzige worauf geachtet werden muss, da die meisten ILs wasserempfindlich sind, ist, dass wasserfrei und unter Zuhilfenahme eines Trockenrohrs synthetisiert wird. Ein enormer Vorteil ist, dass beide Edukte meistens selbst flüssig sind, sodass ohne Verwendung eines LM (= Lösemittels) gearbeitet werden kann. Damit ist hinterher kein Abtrennungsschritt des LM mehr notwendig. Bei der Alkylierung mit Halogenalkanen kann jedoch trotzdem mit Hilfe eines LM synthetisiert werden, da die halogenhaltigen ILs in vielen LM unlöslich sind, sodass durch eine einfache Phasenabtrennung die IL erhalten werden kann. [WAS-07]

Etwas komplizierter gestaltet sich die Variation des Anions. Bei Variante a), der Zugabe einer Lewis-Säure, sei vor allem auf die Exothermie hingewiesen. Dadurch ist besondere Vorsicht beim Mischen der Agentien geboten. In jedem Fall ist hier ein Kältebad oder eine Kältevorrichtung ratsam. Außerdem muss darauf geachtet

werden, dass auch hier möglichst wasserfrei gearbeitet wird, durch die Hydrolyseempfindlichkeit der Übergangsmetallhalogenide sowie der entstehenden IL. Bei Variante b), der Salzmetathese, ist vor allem der Anionenumsatz bedeutsam. Damit man die gewünschte IL ohne Fremdionen erhält, muss das zu tauschende Anion quantitativ verdrängt werden. Es muss also ein entsprechendes Metallsalz gefunden werden, das quantitativ das Anion fällt oder darauf geachtet werden, eine stets stärkere Brønsted-Säure zur Austreibung des Anions zu verwenden. Analog dazu verhält es sich mit dem Ionenaustauscher, der einen quantitativen Tausch gewährleisten soll. [WAS-07], [WAS-00]

Bei der Synthese und Umgestaltung der „task-specific“ ILs spielt besonders die Selektivität eine große Rolle, da bei Vorhandensein mehrerer funktioneller Gruppen die Agentien in vielen Fällen auch an diesen und nicht nur an gewünschter Position angreifen können. Ebenso sind intramolekulare Ringbildungen oder Umlagerungen beim Zusatz geeigneter Agentien möglich. Um dies zu vermeiden ist es also ratsam mit Schutzgruppen zu arbeiten oder geeignete Katalysatoren zu verwenden, damit eine selektive Umsetzung gewährleistet ist.

2.3 Eigenschaften und Klassifikation

Ausgehend von dem vorangegangenen Synthesekonzept können die ILs in unterschiedliche Klassen eingeteilt werden. Eine Klassifikation unterteilt die ILs nach dem Kation in protische oder aprotische ILs. Die aprotischen ILs sind solche, die durch Alkylierung hergestellt wurden und das Kation kein leicht abspaltbares H-Atom im Sinne einer Säure-Base-Reaktion trägt. Protische ILs erhält man im Gegenzug durch die im Synthesekapitel erwähnte Säure-Base-Reaktion. Die erhaltene IL trägt so ein abspaltbares H-Atom am Kation, sodass sich ein paar wenige Unterschiede in den Eigenschaften ergeben. Zu nennen sei vor allem die Reversibilität bzw. Abspaltbarkeit des H-Atoms, was bei aprot. (= aprotisch) alkylierten ILs nicht gegeben ist. Die Folge ist eine größere Brønsted-Acidität und in vielen Fällen höhere Konduktivität als bei den aprotischen Vertretern. Eine weitere Folge kann eine höhere Flüchtigkeit bei Erwärmung sein, die jedoch nicht selber von der IL

ausgeht. Ist die freie Energie eines Protonentransfers nämlich klein genug, reicht eine geringe Wärmenergie aus um das Proton zur Reversibilität zu zwingen und es entstehen so nunmehr die Edukte, welche dann verdampfen können. Ansonsten sind die physikalischen Eigenschaften zwischen aprot. und protischen ILs ähnlich, bzw. Unterschiede kaum erkennbar. [ANG-12]

Eine weitere Klassifizierung legt ihren Gesichtspunkt auf die Anionen, welche ebenfalls durch ihre Synthese eingeteilt werden: In „first generation ionic liquids“ [ABB-08], das sind solche, die mittels Lewis-Säuren, vorrangig Metall- und Übergangsmetallhalogenide, erzeugt wurden und „second generation ionic liquids“ [ABB-08], die via Salzmetathese hergestellt wurden. Bis auf einer niedrigeren Viskosität und einer höheren Inertheit der second generation ILs, unterscheiden sich die physikalischen Eigenschaften zwischen first generation und second generation ILs hier ebenfalls kaum. Die einzige wesentliche Ausnahme ist die Bildung weiterer Anionenspezies, wie im Abschnitt 2.2 auf S.20 erwähnt wurde, die bei first generation ionic liquids auftritt. Neben den gut untersuchten Chloroaluminat-Schmelzen findet man z.B. bei Zugabe von BCl_3 zu [Kation]Cl Anionenspezies wie Cl^- und BCl_4^- oder bei Zugabe von CuCl Spezies wie CuCl_2^- , Cu_2Cl_3^- , Cu_3Cl_4^- , wobei die Bildung hier ebenfalls vom molaren Anteil der eingesetzten Lewis-Säure abhängt (analog zur Chloroaluminat-Schmelze Bild 2-13 S.21). Dies tritt bei den second generation ILs nicht auf. Diese enthalten beim quantitativen Anionentausch nur eine Anionenspezies. Fremdanionen treten hier nur als Verunreinigung z.B. durch unvollständige Metathese auf. [ABB-08], [WAS-00]

Eine dritte Klassifikation versucht die ILs als Gesamtbild darzustellen und beinhaltet im Prinzip Aspekte der Kationen- und Anionenklassifizierung. Und zwar wird hier versucht ILs nach deren Acidität einzuteilen. So sind z.B., wie bereits eben erwähnt, protische Kationen acider als aprotische oder die meisten second generation ILs in der Regel neutral oder leicht basisch. Diese Art der Klasseneinteilung ist allerdings noch nicht ganz ausgereift, da es sich als kompliziert erweist, die Position des Säure-Base-Gleichgewichts zu

bestimmen, denn die konventionellen Ansätze (wie z.B. durch potentiometrische Methoden) beruhen auf Daten bzw. auf der Basis von wässrigen Systemen und dies kann nicht einfach auf die Umgebung der ILs übertragen werden. In wässrigen Systemen ist die Quantifizierung der Acidität durch Einführung der pH-Skala ermöglicht worden, die auf der Aktivität der H^+ -Ionen beruht. In ILs, speziell den aprotischen, können jedoch mit diesem Konzept keine Aussagen über die Acidität getroffen werden. Hier gestalten Faktoren wie durch das Ausbleiben des Protons (bei aprot. ILs), die hohen ionischen Kräfte und bei first generation ILs das Vorhandensein mehrerer Anionenspezies das Konzept komplizierter. Klar ist, dass nach diesem Denkansatz die protischen Kationen eine höhere Brønsted-Acidität besitzen als aprotische, jedoch die Acidität nach Reifung des Konzepts für ILs anders aussehen kann. Es gibt bereits Untersuchungen die zeigen, dass die Position des Säure-Base-Gleichgewichts in vielen ILs mehr mit der Protonenaffinität in der Gasphase korreliert, als mit den pK_a -Werten von wässrigen Systemen [JOH-07]. Eine weitere Untersuchung zeigte, dass die H^+ -Aktivität in ILs relativ gering ist. In dieser wurde einem wasserfreien eutektischem System bestehend aus Cholinchlorid und Oxalsäure (s. Bild 2-17) Na_2CO_3 hinzugegeben.

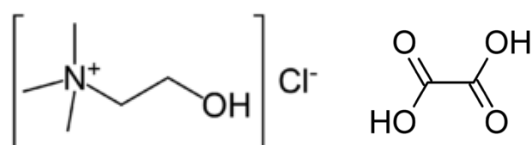


Bild 2-17: Eutektisches System bestehend aus Cholinchlorid (links) [WIKc-15] & Oxalsäure (rechts) [WIKd-15]

Anders als erwartet vernahm man keine CO_2 -Entwicklung, sondern das Natriumcarbonat blieb ungelöst. Gab man jedoch eine geringe Menge an H_2O hinzu, trat die erwartete Reaktion ein und das System begann unter CO_2 -Entweichung zu schäumen [ABB-04]. Dies zeigt zum einen, dass die H^+ -Aktivität in reiner ionischer Umgebung relativ gering ist und zum anderen, dass die Acidität der ILs mittels eines Co-Solventen, im vorliegendem Falle Wasser, gesteigert werden kann. Dennoch möchte man von vornherein, gerade bei der Anwendung von ILs als LM in Synthesen, wissen, ob zugegebene Reagenzien basisch oder sauer reagieren, wenn sie in die ionische Umgebung der ILs gebracht werden. So können ggf. schon vorher

Aussagen über ablaufende Reaktionen getroffen werden. Dafür sind jedoch weitere Forschungen, Untersuchungen und Herangehensweisen zur Entwicklung eines Acidität-Konzepts für ILs vonnöten. [ABB-08]

Eine vierte Klassifizierung basiert auf den Eigenschaften der ILs. Hier wird versucht, den Kationen und Anionen spezifische Eigenschaften zuzuschreiben, die von diesen ausgehen, sodass eine generelle Beziehung zwischen Struktur und ILs geknüpft werden kann. [ABB-08], [WAS-00]

Man hat entdeckt, dass vorrangig die physikalischen Eigenschaften (wie Viskosität, Dichte, Schmelzpunkt, etc.) eher auf die Kationen und die chemische Eigenschaften (wie Reaktionsvermögen) auf die Anionen zurückzuführen sind [STA-07], [PLE-08], [WAS-07], [ABB-08].

Wie man sich denken kann, ist diese Art der Klasseneinteilung noch lange nicht beendet, da jede beliebige Eigenschaft gewählt werden kann, an der die Beziehung zwischen dieser Eigenschaft zu Strukturmerkmalen der ILs untersucht wird. Daher sollen im Folgenden nur kurz einige Beispiele genannt werden. Hiermit wird, da sich die Bachelorarbeit mit der Thematik der phys. (= physikalisch) Eigenschaften von ILs befasst, auf den experimentellen Teil 3 verwiesen werden, in welchem zu jeder untersuchten phys. Eigenschaft, sofern darüber Literatur vorhanden ist, ein kurzer theoretischer Hintergrund erwähnt wird, was für eine Eigenschaft generell erwartet wird. Hier soll beispielhaft eher auf den Zusammenhang zwischen Struktur und Eigenschaft eingegangen werden um zu zeigen, welches Ausmaß diese Klassifikation annehmen kann bei 10^{18} verschiedenen möglichen ILs.

Als wichtigstes Beispiel soll, das was die ILs erst überhaupt ausmacht, der niedrige Schmelzpunkt erwähnt werden. Untersuchungen zeigten, dass sowohl Kationen, als auch die Anionen Einfluss auf die Lage des Schmelzpunktes haben. Durch die Größe, bedingt durch die organischen Reste an den ILs, und dessen Flexibilität bzw. freien Drehbarkeit der Alkylketten sind die Coulombkräfte gegenüber üblichen anorganischen Salzen geringer, da die Substituenten an den Ionen sowohl Rotations-, als auch

Schwingungsfreiheiten besitzen, was eine Ladungsdelokalisierung zur Folge hat und die Coulombanziehung abschwächt und so die Bildung eines dicht gepackten, isotropen Gitters stört. Es resultieren geringe Gitterenergien, welche zu geringen Schmelzpunkten führen. Versuche ergaben, dass mit Erhöhung der Kationengröße eine Erniedrigung der Schmelztemperatur einhergeht, was auf die steigende Sperrigkeit des Kations zurückzuführen ist, sodass immer mehr die Ausbildung eines stabilen Gitters gestört wird. Analog verhält es sich mit den Anionen. Große Anionen erniedrigen die Schmelztemperatur, was in Bild 2-18 tendenziell dargestellt ist. [WAS-00], [CHE-14], [WAS-07]

Anion	Smp.
$[\text{SO}_4]^{2-}$	70°C
$[\text{PF}_6]^-$	58-60°C
$[\text{NO}_2]^-$	55°C
$[\text{NO}_3]^-$	38°C
$[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$	-9°C
$[\text{CF}_3\text{COO}]^-$	-14°C
$[\text{CH}_3\text{COO}]^-$	-45°C

Bild 2-18: Einfluss des Anions auf den Schmelzpunkt mit 1-Ethyl-3-Methylimidazol als Kation (s. Bild 2-6 S. 16) [CHE-14]

Weiterhin hat bei first generation ILs der molare Anteil der zugegebenen Lewis-Säure großen Einfluss auf den Schmelzpunkt. So zeigten bereits die Phasendiagramme (Bild 2-2 und 2-3) auf S. 14 & 15 der Pyridinium/ AlCl_3 -Systeme, dass erst bei einem bestimmten Mischungsverhältnis die ILs bei Raumtemperatur flüssig vorliegen. Weiterhin beeinflusst die Symmetrie der Ketten noch das Schmelzverhalten. Bei besonders symmetrischen Ionen, primär Kationen, wie z.B. Ammonium- oder Phosphoniumsalzen mit vier identischen Alkylketten oder Imidazolsalze, die gleichalkyliert sind, stellte man höhere Schmelzpunkte fest, als bei unsymmetrischen ILs. Durch die Symmetrie besitzt die ILs eine bereits regelmäßige Anordnung, sodass eine Kristallisation erleichtert wird bzw. es die Bildung eines stabileren Gitters, im Gegensatz zu unsymmetrischen Ionen, zulässt. [WAS-07]

Eine weitere wichtige Rolle spielt die Alkylkettenlänge, die an den Ionen gebunden ist. In Bild 2-19 ist die Abhängigkeit der Schmelztemperatur von der Alkylkettenlänge eines 1-Alkyl-3-Methylimidazol-Tetrafluoroborats dargestellt, die zeigt, dass

zunächst eine Schmelzpunktdepression und anschließend wieder ein Anstieg des Schmelzpunktes bei steigender Kettenlänge resultiert:

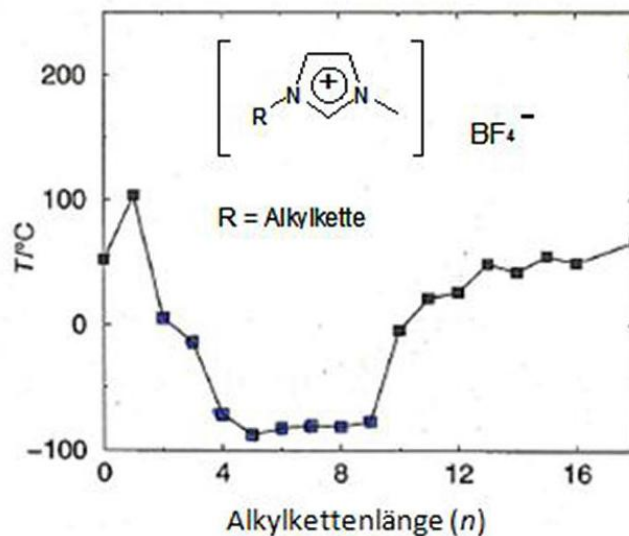


Bild 2-19: Abhängigkeit des Schmelzpunktes von der Kettenlänge eines 1-Alkyl-3-Methylimidazol-Tetrafluorborats [CHE-14]

Der Abfall des Schmelzpunktes ist hier erneut auf die wachsende Sperrigkeit verbunden, sodass kein stabiles Kristallgitter gebildet werden kann. Interessant ist jedoch, dass ab einer Kettenlänge von $C = 10$ die Schmelztemperatur wieder ansteigt, was auf die nun steigenden Van-der-Waals-Kräfte zwischen den Ketten bei wachsender Alkylänge zurückzuführen ist [WAS-07], [PLE-08], [HOL-99].

Die Kettenlänge nimmt nicht nur Einfluss auf den Schmelzpunkt, sondern auch auf die Viskosität oder Polarität. So nimmt z.B. bei wachsender Kette die Viskosität zu, was ebenfalls auf den Anstieg der Van-der-Waals-Kräfte zurückzuführen ist [BON-96] oder es sinkt andersherum die Polarität, da durch wachsendem Alkylrest der unpolare Anteil zunimmt, was sich enorm auf die Mischbarkeit und Löslichkeit mit verschiedenen LM ausübt, die nicht gerade unwichtig bei der Verwendung in Synthesen etc. ist. So kann die IL bei einer kurzen Alkylkette z.B. hydrophilen Charakter aufweisen, bei einer sehr langen Alkylkette eher einen lipophilen Charakter. Ebenfalls ist aber auch bei einer bestimmten Länge ein amphiphiles Verhalten (gut in polaren als auch unpolaren Medien löslich) möglich, durch dessen polaren ionischen „Kopfes“ und des unpolaren Alkylrests („Schwanzes“), was z.B. Tenside zeigen. [HOL-99]

Führt man solche Analysen mit „task-specific“ ILs durch, erkennt man wieder, welche Dimension das Annehmen kann. Durch Einbau von funktionellen Gruppen können sich die Eigenschaften wesentlich verändern, da nun neben den Van-der-Waals-Kräften ebenfalls Kräfte der H-Brücken, z.B. beim Einbau von Amino-, Alkohol- oder Säuregruppen (oder aber auch bei prot. ILs), wirken, die nun mit Einfluss auf die Eigenschaften, wie Schmelzpunkt, Viskosität, Löslichkeit/Mischbarkeit & Reaktionsvermögen, nehmen. Weitere Zusammenhänge zwischen Eigenschaft und Struktur sind z.B., dass protische ILs weniger temperaturstabil sind als aprot. und dass aprot. bei Temperatureinwirkung zu Um- oder Dealkylierungsreaktionen neigen, die stark vom Anion abhängen. Weiterhin ist z.B. ein linearer Zusammenhang zwischen Dichte und Alkylkettenlänge (gemessen an Imidazolkationen) gegeben und dass eine niedrigere Dichte resultiert, je sperriger das Kation ist. Andere Zusammenhänge sind z.B., dass die Viskosität, neben dem gerade erläuterten unterschiedlichen Zusammenspiel von H-Brücken und Van-der-Waals-Kräften, bei verschiedenen Anionen, Kationen & Ketten, durch Zugabe von Co-Solventen deutlich herabgesetzt werden kann oder dass first generation ILs extrem hydrolyselabil sind, wogegen viele second generation ILs wasser- und luftstabil sind oder dass, gerade für die industrielle Anwendung, der Preis sehr stark von der Aufwendigkeit der Synthese, sowie von Kation und Anionen abhängen kann, wobei ILs „nach ihrer Verwendung meist einfach zurückgewonnen, gegebenenfalls gereinigt und mehrfach eingesetzt werden können“ [WAS-00], sodass im Idealfall einmalig in ILs investiert werden muss, uvm. [WAS-07], [WAS-00].

Daran erkennt man, welche vielseitigen Möglichkeiten diese Klassifizierung bietet, durch die verschiedensten Beziehungen zwischen diversen Eigenschaften und Kationen/Anionen/Alkylketten.

2.4 Anwendungen & Anwendungsmöglichkeiten

Wie man sich aus den Ermittlungen der Zusammenhänge zwischen Struktur und Eigenschaften bereits ableiten kann, ist das Anwendungsrepertoire der ILs je nach Optimierung des Anions, Kations oder der Alkylkette enorm. In Bild 2-15 & 2-16 auf S. 23 und

S. 24 wurden bereits einige Kationen und Anionen für „task-specific“ ILs gezeigt. Deren Anwendung reicht von der Peptid-Synthese über Schmiermittel oder Oberflächenstabilisierung bis hin zur Nanopartikelstabilisierung und -präparation. Im folgenden sollen zunächst einige ausgewählte Anwendungsuntersuchungen genannt sein, um einschätzen zu können, welches Anwendungspotential ILs besitzen. Darauf folgend werden einige industrielle Anwendungen gezeigt, bei denen ILs bereits im großen Maßstab verwendet werden.

2.4.1 Forschung & Entwicklung

Das erste Beispiel (s. Bild 2-20) zeigt die Nitrierung von Toluol in verschiedene ILs, die als LM fungieren. Erwartet wird eine Nitrierung des Amoraten bevorzugt in para und ortho-Stellung. Praktisch erkennt man jedoch, dass je nach Wahl der IL unterschiedliche Produkte entstehen, wobei die Umsätze jeweils mehr als 99% betragen. [EAR-04], [PLE-08]

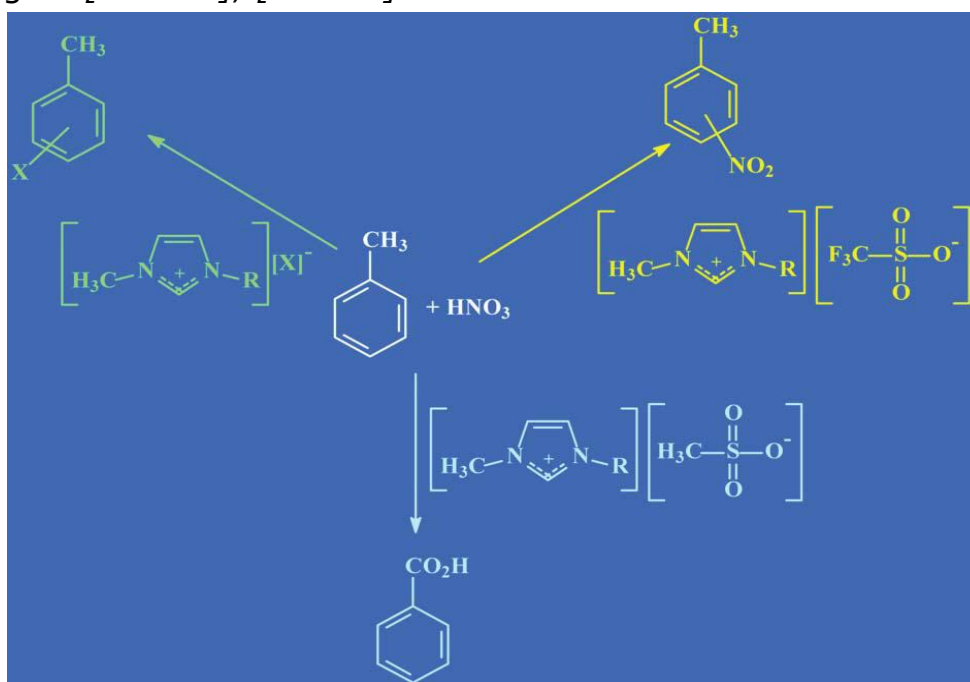


Bild 2-20: Anwendung von ILs als LM bei einer Nitrierung von Toluol [PLE-08]

Die genauen mechanistischen Vorgänge sind dabei noch nicht komplett geklärt.

Nicht nur als LM sondern auch als Katalysator können ILs in organischen Synthesen verwendet werden. Folgendes Phosphoniumsulfonat (s. Bild 2-21) vermag z.B. zahlreiche säurekatalysierte Reaktionen, wie Veresterungen, Pinakolumlagerungen, etc. aufgrund seines aciden Protons an der Sulfonsäuregruppe des Kation zu vermitteln. [GIE-10]

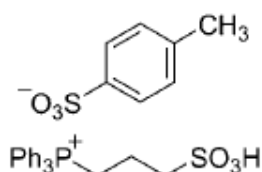


Bild 2-21: IL zur Säurekatalyse [GIE-10]

Besonders beliebt ist der Einsatz bei Übergangsmetallkatalysierten Reaktionen. Hierbei fungiert die IL als Komplexbildner für den eigentlichen Katalysator, das Übergangsmetall. Entweder stellt man den aktiven Katalysator zunächst her, indem das Übergangsmetall zur komplexbildenden IL zugegeben wird und anschließend der aktive Katalysator dem zu reagierenden System hinzugefügt wird, oder alternativ, und der üblich verwendeten Methode, die IL als LM dem zu reagierenden System zugrunde liegt und der aktive Katalysator dort direkt gebildet wird. Eines von vielen Beispielen eines solch aktiven Katalysators ist im Bild 2-22 zu sehen, dass einen Palladiumkomplex auf der Grundlage einer IL als Ligand zeigt. [WAS-07]

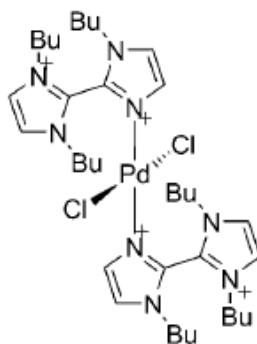


Bild 2-22: Aktiver Übergangsmetall-IL-Komplex [GIE-10]

Weitere eingesetzte ILs-Liganden sind beispielsweise in Bild 2-23 zu sehen.

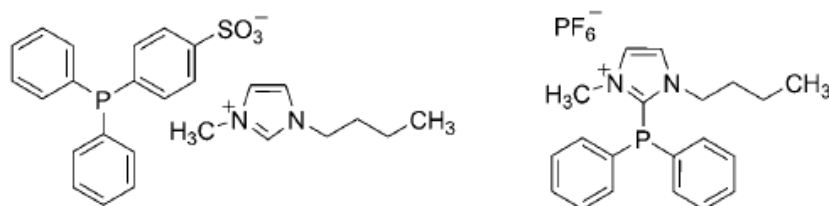


Bild 2-23: Zwei ILs die als Ligand für Übergangsmetallkatalysierte Reaktionen dienen [GIE-10]

Ein konkretes Beispiel, in der auch oben gezeigte (Bild 2-22 und Bild 2-23) ILs Anwendung finden, ist die mit Palladium übergangsmetallkatalysierte Heck-Reaktion zur Herstellung von trans-Zimtsäurederivaten aus Halogenarenen (Reaktion in Summe siehe Bild 2-24).

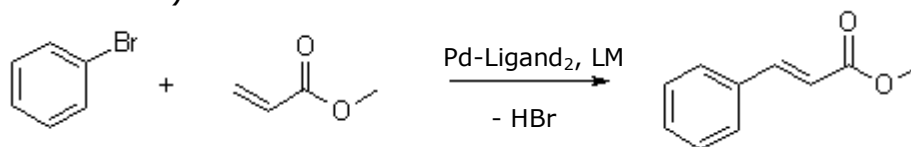


Bild 2-24: Heck-Reaktion in Summe [ORG-15]

Übliche Liganden sind dabei z.B. PPh₃ (Ph = Phenylrest) oder ⁻OAc (Ac = Acetat) und als LM verwendet man polar aprot. wie DMF oder DMSO. [ORG-15], [CHPa-15]

Eingesetzte ILs fungieren hier nun sowohl als LM, als auch als Ligand für den Katalysator. Vorteil ist, dass am Ende eine einfache destillative Reinigung bzw. Abtrennung des Produkts von der IL erfolgen kann. Untersuchungen zeigten auch, dass die Verwendung von ILs besonders stabilisierend und aktivierend auf den Palladiumkatalysator wirken und vorteilhafter als der Gebrauch von üblichen org. (= organisch) LM sind [WAS-00], [HER-99], [BÖH-00].

In der Biochemie können die ILs ebenfalls ihre Anwendung finden. Es wurden bereits Versuche durchgeführt, die sich mit der Peptidsynthese unter Zuhilfenahme von ILs befassen. Genauer verwendete man die ILs in der Merrifield-Synthese als Trägermaterial. Die Merrifield-Synthese befasst sich mit der gezielten Herstellung von selektiven Peptiden, da bei der Reaktion zwischen zwei Aminosäuren beide sowohl als Agens, als auch Substrat reagieren können, jeweils durch das Vorhandensein einer Carboxyl- und Aminogruppe. Zum Aufbau des Peptids, wird das Molekül zunächst an einer festen Phase (häufig ein Harz) gebunden, die gewünschten Synthesestufen durchgeführt und am Ende das Zielmolekül vom Harz wieder abgetrennt. In den Versuchen wird die IL hierbei nun als flüssiges Trägermaterial anstelle des festen Harzes eingesetzt in einer zweiphasigen flüssig-flüssig Reaktionsführung. Es wurden dabei einige Erfolge verzeichnet, wie oligomere Peptide in guten Ausbeuten. [GIE-10], [MIA-06], [MIA-05]

Nicht nur in der organischen Synthese, auch in der anorganischen Synthese können ILs ihre Verwendung finden und zwar als Elektrolytbäder für elektrochemische Depositionen. Auch hier verzeichnete man vielerlei Erfolge, wie z.B. die Abscheidung von Aluminium aus 1-Ethyl-3-methylimidazoliumchlorid/ AlCl_3 zur Oberflächenbeschichtung von Stahl, Abscheidung von Silber aus ILs, sodass die gängigen risikobehafteten Cyanid-Bäder umgangen werden, Abscheidungen von Natrium und Lithium aus Chloroaluminathaltigen ILs, Abscheidung von Gallium aus Chlorogallathaltigen ILs, Abscheidung von Eisen aus ILs, was den Vorteil gegenüber der Gewinnung aus einer wässrigen Lösung birgt, dass das Eisen nach erfolgter Deposition nicht durch das Wasser oxidiert wird als Nebenreaktion und viele weitere mehr oder weniger erfolgreiche Untersuchungen über die Abscheidung von Metallen aus ILs. [END-11], [WAS-07]

Ein weiteres wichtiges Forschungsgebiet liegt im Bereich der Automobilindustrie, wo die ILs höchstwahrscheinlich am ehesten einen Durchbruch erzielen werden, da die Automobilindustrie ein weltweit agierender und umsatzstarker Wirtschaftszweig ist.

So wurden zum Beispiel Tests auf Basis einer bislang noch nicht erwähnten Eigenschaft der ILs durchgeführt und zwar dessen ölige Haptik. Es wurden Versuche für eine Anwendung als Schmierstoff in Verbrennungsmotoren realisiert. Durch die zusätzliche chemische Inertheit und hohe Temperaturbeständigkeit, die viele ILs besitzen, macht das deren Anwendung für solche Zwecke stets attraktiv. Nach einigen Versuchen und Anpassungen konnte der Benzinverbrauch um bis zu 8%, gegenüber der Anwendung üblicher Schmiermittel, reduziert werden und eine Aufreinigung nach Beanspruchung lieferte eine Gleichwertigkeit wie einer unbenutzten IL. Damit zeigt sich, dass ILs durchaus das Potential haben in vielerlei Motoren (nicht nur in der Automobilindustrie sondern in der ganzen Maschinenteknik) Anwendung zu finden, durch dessen Verminderung der Reibungsverluste und Lebensdauerschmierung. Das einzige und gravierende Manko ist, dass von den ILs eine erhöhte Korrosion ausgeht, was eine derzeitige breite Nutzung in der Maschinenteknik massiv hindert. Hier sind weitere Forschungen zur Entwicklung von

nicht korrosiven ILs vonnöten, damit die ILs sich in diesem Bereich etablieren können. [SCH-11]

Ein anderes Untersuchungsgebiet befasst sich mit der Entschwefelung von Diesel. Diesel enthält trotz der gängigen Hydrodesulfurierung (= Entschwefelung von Mineralölprodukten zur Erzeugung von schwefelarmen Kraftstoffen) [CHEa-15] immer noch Restanteile an Schwefelverbindungen, die als Schwefeldioxid aus Dieselmotoren emittiert werden und so erheblich zur Luftverunreinigung beitragen. Da zukünftig die Grenzwerte der Schwefelkonzentration im Kraftstoff höchstwahrscheinlich immer weiter abgesenkt werden, braucht es neuere, effizientere und energieärmere Verfahren um die Schwefelkonzentration ressourcenschonend zu senken. Das Projektziel ist hier eine „task-specific“ IL zu entwickeln, die speziell und selektiv Schwefelverbindungen aufnehmen kann um diese so, im Sinne einer mehrfachen Flüssig-Flüssig-Extraktion, aus dem Kraftstoff zu entfernen, bis der geforderte Grenzwert erreicht ist. [DBU-15]

Diese und weitere Beispiele, wie die Untersuchung der CO₂- bzw. generellen Gasabsorption in ILs, da einige ILs eine gute Kohlendioxidlöslichkeit aufweisen und so deren Einsatz in Gaswäscheranlagen denkbar wären [ESL-11], [WAS-07], [GIE-10], der Einsatz als enantioselektive Katalysatoren um spezifische chirale Produkte zu erzeugen [WAS-07], [GIE-10] oder der Einsatz als stationäre Phase für die Gaschromatographie [GIE-10], zeigen die Vielseitigkeit der Anwendungsmöglichkeiten für ILs.

2.4.2 Industrielle Anwendungen

Der große Nachteil und der Grund, warum die Anwendungsvielfalt der ILs noch nicht breit in der Industrie vertreten ist, ist deren Preis, sodass es kostenrechnerisch oft günstiger ist, auf übliche LM, Katalysatoren, etc. zurückzugreifen. So sind z.B. die Kosten für ILs als Lösemittel rund 5 – 20mal teurer als herkömmliche org. LM [PLE-08]. Ebenfalls steigt der Preis mit der Reinheit und dem Aufwand der Synthese, vor allem der „task specific“ ILs, die speziell und auf den Aufgabenbereich zugeschnitten hergestellt werden müssen. Andersherum ist jedoch ein enormer Vorteil deren einfache

Aufarbeitung, sodass nach rund 50 Reinigungszyklen ILs in Summe günstiger sind als konventionelle org. LM [PLE-08]. Dies richtet sich jedoch ebenfalls nach dem gestellten Aufgabenbereich. Es muss abgewägt werden, ob der Einsatz und der Kostenaufwand für ILs lohnenswert sind oder doch lieber auf übliche Chemikalien zurückgegriffen wird. [PLE-08], [HOL-99]

Nichtsdestotrotz haben ILs in einigen, darunter auch großen bekannten, Betrieben ihre Verwendung gefunden, was im folgendem exemplarisch an ein paar Beispielen demonstriert wird.

Das gängigste und in der Literatur am meisten genannte Beispiel ist der BASIL-Prozess der BASF [CHE-14], [PLE-08], [GIE-10], [SIG-15], [CHM-15]. Es ist ein Verfahren zur Synthese von Alkoxyphenylphosphinen aus Chlorphosphinen und Alkoholen (s. Bild 2-25).

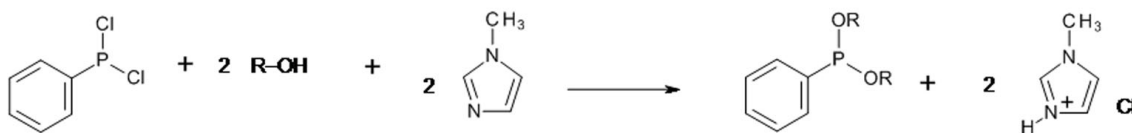


Bild 2-25: BASIL-Prozess [CHE-14]

Wie man erkennen kann, wird genau genommen die ILs nicht von vornherein eingesetzt sondern entsteht erst bei der Reaktion. Das einfach methylierte Imidazol fungiert hier als Säurefänger, indem es den entstehen Chlorwasserstoff abfängt, wobei es dann gemäß einer, im Synthesekapitel erläuterten, Säure-Base-Reaktion zu einer prot. IL reagiert. Das flüssige 1-Methylimidazoliumchlorid kann anschließend einfach vom Reaktionsprodukt durch dessen Nichtmischbarkeit voneinander getrennt und anschließend nach Aufarbeitung (Deprotonierung) rezykliert werden. Ein enormer Vorteil ist hier, dass im großen Maßstab eine aufwendige Filtration, wie bei der Nutzung einer Base das feste Salze bildet, umgangen wird. Ebenfalls wird dem 1-Methylimidazol nachgesagt, dass es als Katalysator fungiert und die Reaktion erheblich beschleunigt. [CHM-15], [CHE-14]

Eine weitere interessante Anwendung ist die Auflösung von Cellulose in ILs, woran die BASF in einer Zusammenarbeit mit der University of Alabama forscht. Werden halogenhaltige Stickstoff-basierte ILs

(wie 1-Benzylpyridiniumchlorid oder 1-Ethylpyridiniumchlorid) zusammen mit Cellulose bei Temperaturen oberhalb von 100°C erhitzt, löst sich die Cellulose [GRA-34]. Anschließend kann die Cellulose direkt verethert oder verestert oder zu Regeneratfasern weiterverarbeitet werden. Dies ist ein bedeutendes Thema, da Cellulose der wichtigste biologisch erneuerbare Naturstoff ist. Pro Jahr werden rund $7,5 \times 10^{10}$ Tonnen ab- und angebaut [PLE-08]. Der Vorteil bei der Verwendung von ILs als Lösungsmitteln ist hier, dass das herkömmliche Lösungsmitteln NaOH/CS₂ abgelöst werden kann, was die Umweltfreundlichkeit hebt und Sicherheitsvorkehrungen (und damit Kosten) senkt, da CS₂ sehr toxisch ist und somit das Ausmaß entsprechender Maßnahmen zur Risikominimierung wesentlich geringer ausfallen. [PLE-08], [CHE-14]

Im dritten Beispiel werden ILs zur Hydrosilylierung von Polydimethylsiloxanen zur Herstellung von Silikonverbindungen (s. Bild 2-26) im technischen Maßstab von der Firma Degussa verwendet.

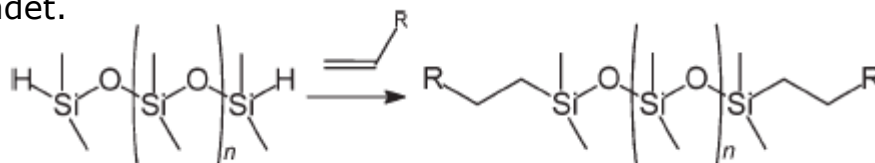


Bild 2-26: Hydrosilylierung von Polydimethylsiloxanen [PLE-08]

Die ILs werden dabei für eine heterogene Katalyse verwendet, indem der ionische Katalysator in der IL gelöst wird und nach der Reaktion wieder vom Produkt abgetrennt werden kann (s. Bild 2-27). Der Anreiz dabei ist eine relativ einfache „Ein-Reaktor“ Apparatur für die zweiphasige Synthese.

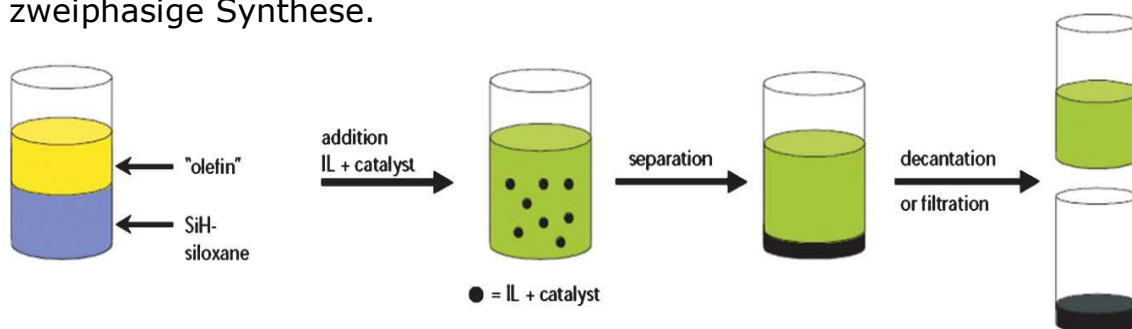


Bild 2-27: Hydrosilylierungsprozess mit gelb = Alken, blau = Siloxan, schwarz = in IL gelöster Katalysator, grün = Reaktionsprodukt [PLE-08]

Die IL fungiert hier also nicht als LM für die Reaktionsmedien, sondern als LM für den Katalysator. [PLE-08]

Auch in der Petrochemie finden ILs allmählich Anwendung. Die Firma PetroChina verwendet ILs, vorwiegend stark lewis-saure ILs auf der Basis von AlCl_3 , bei der Alkylierung von Isobuten. Es wurde berichtet, dass die Verwendung der ILs nicht nur die Ausbeute, im Vergleich zu dessen konventionellen Verwendung von Schwefelsäure, steigern konnte, sondern nach der Umrüstung die Kapazitäten um rund 40% (ca. 248 Tonnen pro Tag) stiegen. Dessen Verwendung von ILs ist somit bei weitem wohl die kommerziellste und ein potentieller Vorläufer für die Anwendung in weiteren petrochemischen Prozessen. [PLE-08]

Wie die Firma Linde zeigt, werden ILs nicht nur in Synthesen eingesetzt. Sie entwickelten einen isothermen Gaskompressor mit dem Namen „ionic compressor“ [ADL-06] bei dem die ILs als eine Art „Flüssigkolben“ aufgrund derer geringen Kompressibilität eingesetzt werden. Linde konnte gegenüber konventionellen Kolbenkompressoren so über 400 bewegbare Bauteile (und damit enorme Kosten) einsparen. Erste Anwendungen finden diese Geräte bei der Kompression von Wasserstoff und in Erdgasfüllstationen. [PLE-08]

Die Firma IoLiTech (Ionic Liquid Technologies) spezialisiert sich auf die Vermarktung und Entwicklung von Applikationen unter Zuhilfenahme von ILs. Sie hat eine Technologie zur Reinigung von hochwertigen und sensitiven Oberflächen entwickelt, bei der die Bürsten mit ILs benetzt werden, um so effizientere und schonendere Reinigungsergebnisse zu erzielen (s. Bild 2-28).

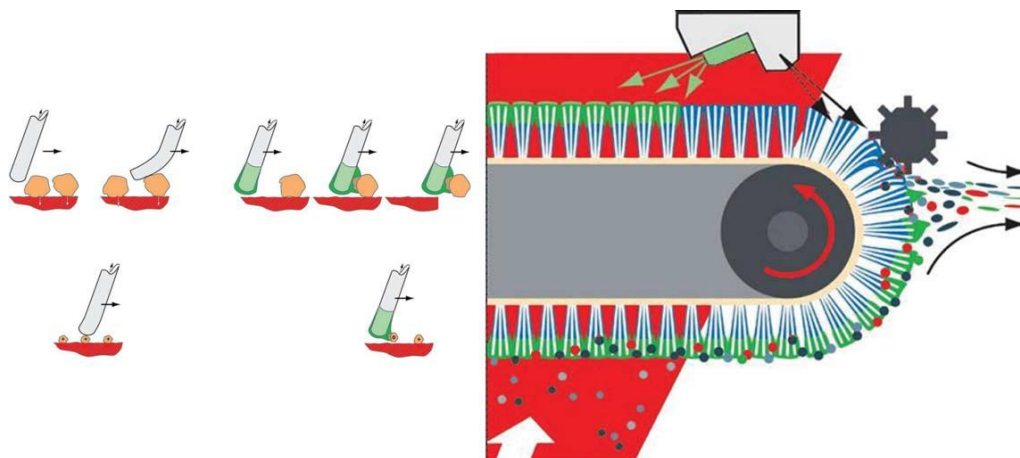


Bild 2-28: Vergleich: Entfernung von Staubpartikel ohne und mit Zuhilfenahme von ILs (links); Funktionsweise der Reinigung (rechts) [PLE-08]

Die ILs werden dabei durch Düsen auf die Borsten aufgetragen. Der wesentliche Vorteil darin besteht, dass zum einen eine Reinigung mit befeuchteten Borsten effizienter als ohne Befeuchtung ist und zum anderen, dass übliche Benetzungsflüssigkeiten wie wässrige Natriumchloridlösungen durch Auskristallisierung die Düsen verstopfen können, was bei der Verwendung von ILs nicht auftritt (s. Bild 2-29). [PLE-08]

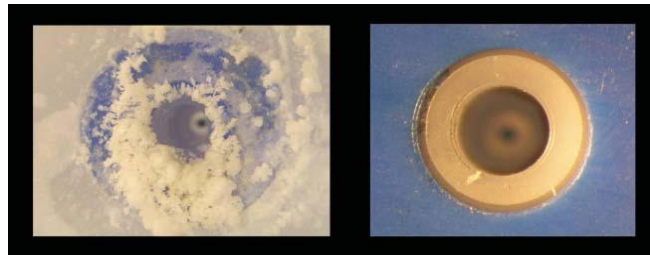


Bild 2-29: Vergleich einer Düse bei der Verwendung einer wässrigen Natriumchloridlösung (links) und einer hydrophilen IL (rechts), jeweils nach 10h Benutzung [PLE-08]

Letztes Beispiel soll demonstrieren, wie die ILs langsam auf den Vormarsch in den Verbraucheralltag sind. Die Firma Degussa benutzt z.B. ILs als Additive in Anstrichfarben unter dem Markennamen „TEGO® Dispers“ [PLE-08]. Die ILs sollen dabei den Glanz, Trocknungseigenschaften, sowie physikalische Robustheit und Farbstabilität verbessern wie ein Rub-Out-Test (Prüfverfahren von Lacken zur Qualitätskontrolle) in Bild 2-30 zeigt.

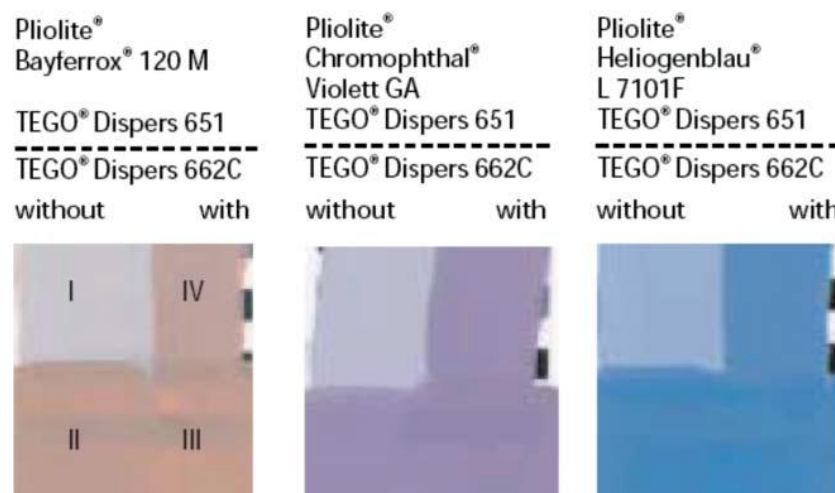


Bild 2-30: Rub-Out-Test der TEGO® Dispers-Reihe mit (II - IV) und ohne (I) ILs als Additive [PLE-08]

Ein weiterer Vorteil bei der Verwendung der ILs in Farben ist, dass dies den Gebrauch an organischen Substanzen, die zum einen die Qualität der Farbe vermindern und zum anderen die Umwelt durch

dessen Flüchtigkeit belasten können, drastisch reduzieren kann. Die Farben können so universell, auf Wasserbasis für alle Arten von Farben, Anstrichen, Lacken und Beschichtungscouleure Anwendung finden. [PLE-08]

Dieses Kapitel hat gezeigt, welches Anwendungspotential ILs besitzen und dass es im Prinzip nur noch eine Frage der Zeit (und natürlich der Kosten) ist, bis die ILs ihr breites Verwendungsspektrum nicht nur in der Industrie sondern auch beim Verbraucher vollständig entfalten können.

3 Experimenteller Teil

3.1 Einleitendes

Das folgende Kapitel unterteilt sich in jeweils die phys. Eigenschaften, die an dem gewählten Vertreter der ILs, dem Butylammoniumnitrat, untersucht wurden. Jedes Kapitel beinhaltet einen kurzen theoretischen Hintergrund zum Versuch, das die zugrundeliegende Thematik oder Gleichung schildert und ein, auf Basis der Literatur, sofern die phys. Eigenschaft dort erwähnt ist, erwartetes Resultat, sowie die verwendeten Geräte & Chemikalien, Messwerte / Beobachtungen, das erhaltene Ergebnis, plus einer kurzen Auswertung und Diskussion über mögliche Anwendungen, die sich aus dem Versuch ergeben. Anzumerken ist, dass der theoretische Hintergrund nur kurz erläutert wird, da eine ausführliche Beschreibung der Grundlagen, sowie Herleitung der Gleichungen den Rahmen der Arbeit sprengen würden.

Zu den Versuchen ist zu sagen, dass die Versuchsbedingungen zwischen ~ 1000 hPa – 1030 hPa, bei Temperaturen zwischen 19 °C und 25 °C betragen. Dies ist von Interesse, da viele phys. Eigenschaften zum Teil druck-, meist aber temperaturabhängig sind. Diese Wertespanne wird im Folgenden als „Raumtemperatur“ definiert, da alle Versuche, ohne genaue Temperierung, bei den vorherrschenden Bedingungen durchgeführt wurden. Phys. Werte die aufeinander aufbauen, wie die Viskosität von der Dichte abhängig ist, wurden natürlich bei gleicher Temperatur durchgeführt (da es sonst inkorrekt wäre, z.B. Werte für die Dichte, die bei anderer Temperatur ermitteln wurden, in die Viskositätsgleichung einzusetzen). Dies soll für den Rahmen der Arbeit genügen, da, wie bereits in der Zielsetzung erwähnt, man anhand von Messwerten einen groben Überblick für ILs bekommen soll und wie ihre einzigartigen Eigenschaften bei handelsüblicher Raumtemperatur ausfallen. Für eine genaue Katalogisierung ist es natürlich ratsam, die Versuche über Wochen hinweg bei genauer Temperierung aufzunehmen, für eine höhere Präzision der Ergebnisse zur Datierung.

Die Messwerte wurden jeweils mit mindestens einer Dreifachbestimmung aufgenommen.

3.2 Synthese und Reinigung

3.2.1 Synthese

Theoretischer Hintergrund:

Das Butylammoniumnitrat wurde gemäß der im Synthesekapitel erläuterten Säure-Base-Reaktion hergestellt (s. Bild 3-1). Es ist eine analoge IL mit zwei weiteren CH₂-Einheiten zur ersten bekannten IL, dem Ethylammoniumnitrat, das auf analogem Wege von Paul Walden synthetisiert wurde. Es handelt sich somit um eine prot. IL.

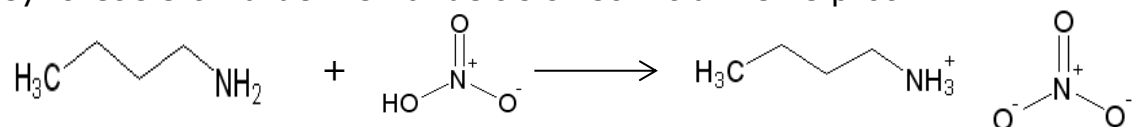


Bild 3-1: Reaktion von 1-Butylamin mit Salpetersäure zu Butylammoniumnitrat

Geräte & Chemikalien:

Hebebühne, Stativ, Muffen & Klammern, Magnetrührer + Rührfisch, Eisbadschale, 250ml Dreihalskolben, 100ml Tropftrichter, Dimroth-Kühler + Wasserschläuche, Thermometer mit Quickfit-Adapter, Trockenrohr & Glaswolle, 100ml Messzylinder
0,61mol 1-Butylamin (= 60ml), 0,66mol HNO₃ (= 46ml konzentrierte Salpetersäure (65%ig)), CaCl₂ für das Trockenrohr, Eis

Aufbau:

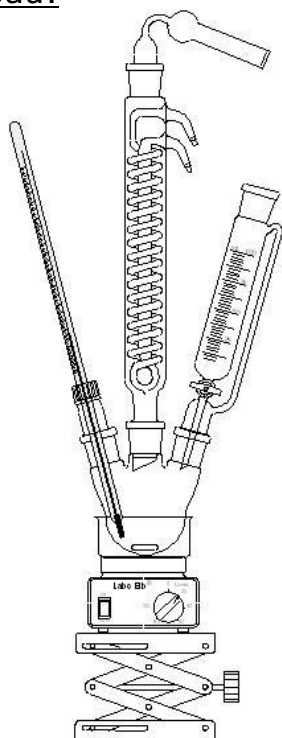


Bild 3-2: Skizze (links) & Foto (rechts) des Aufbaus der Versuchsanordnung

Durchführung & Beobachtung:

Die Apparatur wurde zunächst wie oben gezeigt zusammengebaut und mit Muffen und Klammern an einem Stativ befestigt. Das Trockenrohr wurde mit Glaswolle und etwas CaCl_2 bestückt, auf den Dimroth-Kühler gesetzt und in der Schale ein Eisbad angesetzt. In einem 100ml Messzylinder wurden jeweils 60ml 1-Butylamin und 46ml konzentrierte Salpetersäure abgemessen, anschließend das Amin in den Dreihalskolben vorgelegt und die Salpetersäure in den Tropftrichter gegeben. Unter Rühren und Kühlen wurde anschließend die Salpetersäure zu getropft und die Tropfgeschwindigkeit so reguliert, dass die Temperatur des Gemisches zwischen 5 °C und 20 °C gehalten wurde.

Die exotherme Reaktion wurde durch einen Temperaturanstieg beim Eintropfen der Salpetersäure deutlich. Außerdem vernahm man eine Nebelbildung über dem Reaktionsgemisch, wie deutlich in Bild 3-2 auf S.43 erkennbar ist. Es wurden mehrere Ansätze gefahren nach analoger Vorgehensweise.

Ergebnis:

Als Produkt erhielt man eine klare, leicht viskose, ölige Flüssigkeit, die die Farbe desamins, bräunlich-gelb, hatte.

3.2.2 Reinigung

Theoretischer Hintergrund:

Da in der zugegebenen konzentrierten Salpetersäure ein Wassergehalt von 35% (= 22,38g) vorhanden ist, gilt dieser der IL zu entfernen, sodass im besten Fall ein Reinstoff erzielt wird, da Verunreinigungen die Eigenschaften von ILs maßgeblich beeinflussen können [WAS-07], [END-11], [HOL-99], [REI-05].

Um die IL thermisch nicht zu belasten, wurde das Wasser unter Vakuum abgezogen.

Geräte & Chemikalien:

Hebebühne, Stative, Muffen & Klammern, Korkring, Waage, Vakuumpumpe, Vakuumschläuche, Heizplatte + Rührfisch, Wasserbadschale, 250ml Einhalskolben, Schliffaufsatz mit Olive,

Waschflasche, Kühlbehälter, Trockenrohr, Glaswolle, Trichter, 250mL Becherglas, Glasstopfen
IL, Eis, Molekularsieb (3Å Porenweite), CaCl₂ für das Trockenrohr

Aufbau:

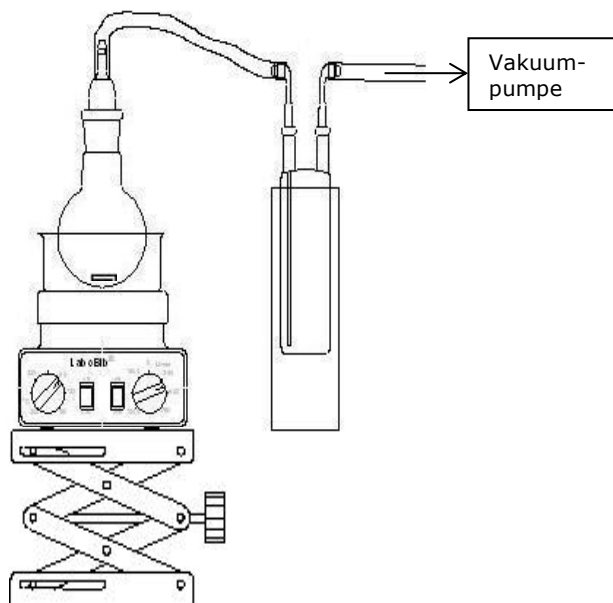


Bild 3-3: Skizze (links) & Foto (rechts) des Aufbaus der Reinigungsapparatur

Durchführung & Beobachtung:

Die Reinigungsapparatur wurde wie oben abgebildet aufgebaut und mittels Klammern und Muffen an Stativen fixiert. Der Kühlbehälter wurde mit Eis gefüllt, die Waschflasche hineingehangen, die IL in den Rundkolben gegossen und dieser in ein heißes Wasserbad gehangen. Anschließend wurden die Vakuumpumpe und die Heizplatte + Rührer angeschaltet um das Wasser aus der IL zu entfernen. Die Temperatur des Wasserbad wurde so reguliert, dass es heiß genug war, jedoch den Siedepunkt des Wassers nicht überschritt (zwischen 80°C und 95°C). Das Wasser wurde solange abgezogen, bis der Rundkolben annähernd Massenkonstanz erreichte.

Nach Anschalten der Vakuumpumpe sah man, wie die Lösung, bzw. das enthaltene Wasser, anfang zu verdunsten, dann zu sieden und bei erreichter Temperatur brodelnd siedete. Die Massenkonstanz des Kolbens war bei den Ansätzen im Schnitt nach 45min bis einer Stunde

erreicht und die Massendifferenz betrug im Schnitt 20g – 21g. Da der theoretische Wasseranteil jedoch 22,38g beträgt, galt es den Restgehalt von ca. 1g – 2g zu entfernen.

Dazu wurde die Apparatur abgebaut, der Kolben auf Handwärme abgekühlt, dann der IL ~10g Molekularsieb mit 3Å Porenweite zugegeben. Der Kolben wurde mit einem Glaswolle und CaCl₂ enthaltenen Trockenrohr (es wurde dasselbe Trockenrohr wie aus 3.2.1 verwendet) versehen und für weitere 10min unter Zuhilfenahme eines Korkrings auf einem Magnetrührer gerührt. Die nun weitgehend wasserfreie IL wurde anschließend in ein trockenes Becherglas dekantiert und der Rest mittels eines Trichters, der etwas Glaswolle enthielt, vom Molekularsieb abfiltriert (da die IL übliche Faltenfilter nicht passiert). Die IL wurde anschließend zur Aufbewahrung in einen trockenen Rundkolben gegeben und mit einem Stopfen versehen.

Beim Dekantieren wurde eine deutliche Steigerung der Viskosität beobachtet. Die IL wurde zudem klarer und heller (der Braunton verschwand), blieb aber immer noch gelb. Ein Haptiktest zeigte die Öligkeit, die von der IL ausging, weshalb in Kapitel 2.4.1 die Anwendung als Schmiermittel nicht weit hergeholt ist.

Auswertung:

Die deutliche Steigerung der Viskosität und Öligkeit zeigt bereits jetzt, dass die physikalischen Eigenschaften dem Augenschein nach durch Verunreinigungen, hier also Wasser, beeinflusst werden. Daher wurden für die folgenden physikalischen Messungen IL-Lösungen mit der absichtlichen Zugabe an Wasser erzeugt, um die These anhand von Messwerten zu belegen. Zum einen wurde eine Lösung bestehend aus 95 Massenprozent IL & 5 Massenprozent Wasser (im Nachfolgenden mit IL5 abgekürzt) und zum anderen eine Lösung bestehend aus 90 Massenprozent IL & 10 Massenprozent Wasser (von nun an mit IL10 abgekürzt) hergestellt, um zu sehen, wie stark die phys. Messdaten gegenüber der reinen IL beeinflusst werden.

Da die IL jedoch immer noch eine Gelbfärbung aufweist, deutet dies auf weitere unbekannte Verunreinigungen hin, die nach Literatur Spuren der Edukte, Oxidations- oder Abbauprodukte der Edukte sein

können. Viele ILs sind nämlich farblos wie Wasser, wobei solche Gelbfärbungen für ILs aber nicht unüblich sind, jedoch die genaue Herrührung der Färbung noch nicht exakt geklärt ist. Zum einen sind die potentiell farbgebenden Verunreinigungen wenn in so geringen Spuren vorhanden sind, dass sie weder mit NMR, noch mit UV/VIS-Spektroskopie ermittelt werden können, zum anderen ist deren Anteil so verschwindend klein, dass sie und die Farbe die ILs in ihrer Anwendung nicht kritisch beeinträchtigen. [WAS-07]

3.3 Brechungsindex

Theoretischer Hintergrund:

Geht Licht über eine Phasengrenze von einem Medium in ein anderes, das eine andere optische Dichte besitzt, so wird der Lichtstrahl abgelenkt bzw. gebrochen. Es liegt das Snellius'sche Gesetz zugrunde:

$$\frac{\sin \alpha_1}{\sin \alpha_2} = \frac{n_2}{n_1} \quad (\text{Gl. 3-1})$$

Mit α_1 = Einfallswinkel, α_2 = Ausfallswinkel, n_1 = Brechungsindex im Medium 1, n_2 Brechungsindex in Medium 2 (s. Bild 3-4).

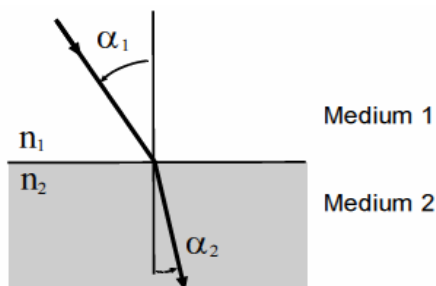


Bild 3-4: Lichtbrechung an einer Phasengrenze [RAT-12]

Gemessen wird der Brechungsindex mit Hilfe eines Abbe-Refraktometers. Ist der Einfallswinkel hinreichend flach, kommt es zur Totalreflexion. Die Messung beruht auf der Bestimmung des Grenzwinkels α_g , bei der die Totalreflexion eintritt. Beim Grenzwinkel wird $\alpha_2 = 90^\circ$, sodass sich der Term zu $\sin 90^\circ = 1$ ergibt. Der Grenzwinkel $\alpha_1 = \alpha_g$ wird dann gemessen, wobei n_1 bekannt ist, sodass sich nach Umstellung zur Formel 3-2:

$$n_2 = n_1 \times \sin \alpha_g \quad (\text{Gl. 3-2})$$

der unbekannte Brechungsindex n_2 für die zu messende Probe ergibt. Der Brechungsindex ist eine Größe, die für jede Substanz charakteristisch ist und oft für Reinheitsuntersuchungen von

Flüssigkeiten eingesetzt wird. Abgekürzt wird er als n_D^{xx} , wobei für xx der Wert der Messtemperatur eingetragen wird, da, für Vergleichszwecke, der Brechungsindex von der Temperatur abhängig ist. [RAT-12], [CHEb-15]

Geräte & Chemikalien:

Glaspipetten, Gummisauger, Abbe-Refraktometer

IL, IL5, IL10, 1-Butylamin, konz. (= konzentrierte) Salpetersäure

Durchführung & Messwerte:

Die Messwerte für die IL, IL5 & IL10 ergaben sich jeweils aus mehreren Ansätzen durch jeweils Mehrfachbestimmung. Gemessen wurde jeweils bei 22°C, also n_D^{22} .

Tabelle 3-1: Messwerte der Brechungsindices

n_D^{22}				
<u>IL</u>	<u>IL5</u>	<u>IL10</u>	<u>1-Butylamin</u>	<u>konz. HNO₃</u>
1,4515	1,4435	1,4390	1,4050	1,4040
1,4520	1,4440	1,4390	1,4050	1,4045
1,4530	1,4445	1,4400	1,4050	1,4045
1,4520	1,4435	1,4385		
1,4525	1,4445	1,4390		
1,4535	1,4450	1,4395		
1,4525	1,4450	1,4395		
1,4525	1,4450	1,4400		

Berechnungen & Fehlerrechnung:

Die arithmetischen Mittel betragen nach Gleichung 3-3:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (\text{Gl. 3-3})$$

1,4524 für die IL, 1,4444 für IL5, 1,4393 für IL10, 1,4050 für 1-Butylamin und 1,4043 für konz. Salpetersäure.

Als Fehler ergeben sich die Standardabweichungen gemäß Gleichung 3-4:

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n x_i - \bar{x}^2} \quad (\text{Gl. 3-4})$$

von $\pm 0,0006$ für die IL, $\pm 0,0006$ für IL5, $\pm 0,0005$ für IL10, $\pm 0,0000$ für 1-Butylamin und $\pm 0,0003$ für konz. Salpetersäure.

Der relative Fehler ergibt sich als Quotient aus der Standardabweichung und dem Mittelwert.

Ergebnis:

Tabelle 3-2: Ergebnis der Brechungsindices

	$n_D^{22} \pm \text{Fehler}$	
<u>IL</u>	1,4524 ± 0,0006	1,4524 ± 0,04%
<u>IL5</u>	1,4444 ± 0,0006	1,4444 ± 0,04%
<u>IL10</u>	1,4393 ± 0,0005	1,4393 ± 0,04%
<u>1-Butylamin</u>	1,4050 ± 0,0000	1,4050 ± 0,00%
<u>Konz. HNO₃</u>	1,4043 ± 0,0003	1,4043 ± 0,02%

Auswertung:

Aus den Brechungsindices ist zu schließen, dass definitiv ein „neuer Stoff“ synthetisiert wurde, da sich der Brechungsindex deutlich von dem der Edukte abhebt. Reine Mischungen besitzen in der Regel einen Brechungsindex, der zwischen den n_D -Werten der Komponenten liegt und da die IL einen n_D^{22} -Wert besitzt, der um ca. 0,05 größer ist, als der der Edukte und nicht zwischen diesen liegt, kann davon ausgegangen werden, dass eine Reaktion zwischen dem 1-Butylamin und der konzentrierten Salpetersäure, erkennbar auch durch die eingetretene Exothermie bei der Zugabe, stattgefunden hat.

Bei den verunreinigten Lösungen zeigt sich deutlich, dass der Brechungsindex mit steigendem Wassergehalt abnimmt und wohlmöglich bei steigendem H₂O-Gehalt dem n_D^{22} -Wert von Wasser (1,3325) entgegenstrebt. Ein erstes Anzeichen, dass die phys. Eigenschaften der ILs durch Verunreinigungen bzw. Wasser beeinträchtigt werden.

3.4 Dichte

Theoretischer Hintergrund:

Die Dichte ist eine Größe, die eine Massenverteilung beschreibt. Sie ist der Quotient aus Masse und Volumen (s. Gl. 3-5) und drückt im Prinzip den Abstand der Teilchen zueinander aus (also z.B. bei definiertem Volumen bedeutet ein kleiner Teilchenabstand, dass in diesem Volumen mehr Teilchen vorhanden sind, wodurch die

Masse größer ist und damit die Dichte steigt. Umgekehrtes für einen großen Teilchenabstand). [CHEc-15]

$$\rho = \frac{m}{V} \quad \text{(Gl. 3-5)}$$

mit m = Masse und V = Volumen. Für ILs wurden Dichten zwischen $1,12 \text{ g/cm}^3$ und $2,4 \text{ g/cm}^3$ berichtet [WAS-07]

Geräte & Chemikalien:

Becherglas 250ml, Pyknometer, Waage, Heizplatte
IL, IL5, IL10

Durchführung & Messwerte:

Zunächst wurde das genaue Volumen des Pyknometers bestimmt. Dazu wurde das Pyknometer leer gewogen, anschließend mit auf 20°C temperiertes Wasser befüllt und erneut gewogen.

Tabelle 3-3: Messwerte des leeren Pyknometers

m(leer) in g
26,5556
26,5553
26,5552
Mittelwert: 26,5554

Mittelwert:

Tabelle 3-4: Messwerte des mit Wasser befüllten Pyknometers

m(voll, H ₂ O) in g
51,3424
51,3264
51,3381
51,3201
51,3403
51,3152
51,3267
51,3129
51,3391
51,3221
Mittelwert: 51,3283

Mittelwert:

Anschließend wurden mehrere Messwerte der IL-Lösungen an verschiedenen Tagen aufgenommen, wobei die IL im Schnitt eine Temperatur von 24°C besaß.

Die Messwerte sind der Tabelle 3-5 auf folgender Seite zu entnehmen.

Tabelle 3-5: Messwerte des mit der IL befüllten Pyknometers

m(voll, IL) in g			
IL	IL5	IL10	
54,4803	54,4356	54,3946	
54,4743	54,4342	54,3890	
54,4720	54,4365	54,3902	
54,4806	54,4349	54,3929	
54,4803	54,4386	54,3911	
54,4806			
54,4764			
54,4822			
54,4813			
54,4780			
Mittelwert:	54,4786	54,4360	54,3916

Berechnungen & Fehlerrechnung:

Das Volumen des Pyknometers ermittelt sich nach folgender Gleichung:

$$V = \frac{m(\text{voll, H}_2\text{O}) - m(\text{leer})}{\rho(\text{H}_2\text{O})} \quad (\text{Gl. 3-6})$$

Setzt man die Mittelwerte der Tabelle 3-3 und 3-4, sowie eine Dichte von $0,99820 \text{ g/cm}^3$ für Wasser bei 20°C [WIS-15] ein, ergibt sich ein Volumen von $V(\text{Pyknometer}) = 24,8176 \text{ cm}^3$.

Nach dem Gauß'schen Fehlerfortpflanzungsgesetz addieren sich die absoluten Fehler bzw. Standardabweichungen (da $\rho(\text{H}_2\text{O}) = \text{konstant}$) von $m(\text{voll})$ ($= \pm 0,0109 \text{ g}$) und $m(\text{leer})$ ($= \pm 0,0002 \text{ g}$) und man erhält einen Fehler von $\pm 0,0111 \text{ cm}^3$ ($= \pm 0,04\%$) für das Volumen des Pyknometers. Die Standardabweichungen (im Folgenden mit STABW abgekürzt) und Mittelwerte wurden ebenfalls mittels Gleichungen 3-3 und 3-4 (siehe Abschnitt 3.2 S.48) ermittelt. Die STABWs und Mittelwerte kommender phys. Daten wurden analog aus den Gleichungen 3-3 und 3-4 ermittelt, sodass von nun an bei jeder phys. Eigenschaft kein Bezug mehr zu den Gleichungen genannt werden braucht.

Aus Gleichung 3-5 leitet sich nun die Dichte für die IL-Lösungen wie folgt ab:

$$\rho = \frac{m(\text{voll, IL}) - m(\text{leer})}{V(\text{Pyknometer})} \quad (\text{Gl. 3-7})$$

Eingesetzte Mittelwerte ergeben Dichten von 1,1251 g/cm³ für IL, 1,1234 g/cm³ für IL5 und 1,1216 g/cm³ für IL10.

Der Fehler ergibt sich aus dem Fehlerfortpflanzungsgesetz wie folgt (exemplarisch berechnet an der reinen IL):

Der absolute Fehler (= Δ) von $m(\text{voll, IL}) - m(\text{leer})$ ist die Addition der STABWs.

$$\Delta [m(\text{voll, IL}) - m(\text{leer})] = \text{STABW } m(\text{voll, IL}) + \text{STABW } m(\text{leer}) \quad (\text{Gl. 3-8})$$

$$\Delta [m(\text{voll, IL}) - m(\text{leer})] = 0,0034\text{g} + 0,0002\text{g} = 0,0036\text{g}$$

Der relative Fehler (= δ) ergibt sich, wie oben schon erwähnt, aus dem Quotienten des absoluten Fehlers und der Mittelwerte.

$$\delta [m(\text{voll, IL}) - m(\text{leer})] = \frac{\Delta [m(\text{voll, IL}) - m(\text{leer})]}{m(\text{voll, IL}) - m(\text{leer})} \quad (\text{Gl. 3-9})$$

$$\delta [m(\text{voll, IL}) - m(\text{leer})] = \frac{0,0036\text{g}}{54,4786\text{g} - 26,5554\text{g}} = 0,0001 = 0,01\%$$

Bei Multiplikationen und Divisionen ergibt sich der Fehler aus Addition der relativen Fehler, somit ist der relative Fehler der Dichte:

$$\delta [\rho] = \delta [m(\text{voll, IL}) - m(\text{leer})] + \delta [V(\text{Pyknometer})] \quad (\text{Gl. 3-10})$$

$$\delta [\rho] = 0,01\% + 0,04\% = 0,05\%$$

Umgekehrt ergibt sich so der absolute Fehler als Multiplikation des relativen Fehlers mit dem Ergebnis:

$$\Delta [\rho] = \delta [\rho] \times \rho \quad (\text{Gl. 3-11})$$

$$\Delta [\rho] = 0,05\% \times 1,1251\text{g/cm}^3 = 0,0006\text{g/cm}^3$$

Analog werden die Fehler der anderen IL-Lösungen ermittelt.

Ergebnis:

Tabelle 3-6: Ergebnis der Dichtebestimmung

	$\rho \pm \text{Fehler}$	
<u>IL</u>	1,1251 g/cm ³ \pm 0,0006 g/cm ³	1,1251 g/cm ³ \pm 0,05%
<u>IL5</u>	1,1234 g/cm ³ \pm 0,0006 g/cm ³	1,1234 g/cm ³ \pm 0,05%
<u>IL10</u>	1,1216 g/cm ³ \pm 0,0006 g/cm ³	1,1216 g/cm ³ \pm 0,05%

Auswertung:

Die Dichtemessung zeigt, dass die IL im angegebenen Bereich von 1,12 g/cm³ und 2,4 g/cm³ liegt. Zudem besitzt die IL eine höhere Dichte als herkömmliche (halogenfreie) org. LM (meist < 1 g/cm³), was z.B. zugunsten einer Flüssig-Flüssig-Extraktion genutzt werden kann.

Auch hier erkennt man, wie das Wasser die phys. Eigenschaft beeinträchtigt. Die Dichte nimmt annähernd linear (ca. 0,002 g/cm³

pro 5% Wasser) bei steigendem Wassergehalt ab. Ob wirklich eine Linearität vorliegt, bedarf es jedoch an mehr Lösungen (IL15, IL20, usw.) an denen die Dichte gemessen wird. Über eine Dichte-Wassergehalt-Auftragung kann dann via einer Regression eine genaue Aussage getroffen werden.

3.5 Viskosität

Theoretischer Hintergrund:

Die Viskosität beschreibt die Zähflüssigkeit eines Fluids, welche stark von der inneren Reibung der Flüssigkeit abhängt. Besitzen die Teilchen im Fluid hohe Anziehungskräfte, resultiert, bei den meisten Flüssigkeiten, eine hohe innere Reibung, was die Viskosität steigert und damit das Fluid als dickflüssig bzw. wenig fließfähig erscheinen lässt (wie zum Beispiel Honig). Sie ergibt sich aus der Scherbewegung bei einem Fluid, dass zwischen einer ruhenden und bewegten Platte geschert wird. Die Kraft die nötig ist, um die bewegte Platte zu mobilisieren, ist proportional zur Fläche, dem Geschwindigkeitsunterschied und antiproportional zum Abstand der Platten. Die Proportionalitätskonstante ist dabei als die dynamische Viskosität η definiert. [CHEd-15]

Zur Messung der Viskosität wurde in diesem Versuch ein Kugelfallviskosimeter benutzt (s. Bild 3-5).



Bild 3-5: Kugelfallviskosimeter

Das Messprinzip beruht darauf, dass eine Stahlkugel durch die zu messende Flüssigkeit fällt. Während des Falls haftet die umgebene Flüssigkeitsschicht an der Kugeloberfläche und bewegt sich mit, wobei weiter entfernte Flüssigkeitsschichten in Ruhelage bleiben. Die mit der Stahlkugel mobilisierte Flüssigkeitsschicht bewegt sich dabei gegen die ruhende Flüssigkeit, sodass die auftretenden Reibungskräfte nur von der inneren Reibung des Fluids abhängen. [PHY-15]

Auf die Kugel wirken während des Falls drei Kräfte: Die Gewichtskraft F_G , der Auftrieb durch die Flüssigkeit F_a und die Reibungskraft F_r , die im folgenden Gleichgewicht stehen: $F_r + F_a - F_g = 0$

Mit der Reibungskraft nach dem Stokes'schen Gesetz:

$$F_r = 6 \times \pi \times \eta \times v \times r \quad (\text{Gl. 3-12})$$

der Gewichtskraft:

$$F_g = m \times g = \frac{4}{3} \times \pi \times r^3 \times \rho_K \times g \quad (\text{Gl. 3-13})$$

und dem Auftrieb:

$$F_a = \rho_{\text{Fl}} \times V \times g = \frac{4}{3} \times \pi \times r^3 \times \rho_{\text{Fl}} \times g \quad (\text{Gl. 3-14})$$

ergibt sich die dynamische Viskosität η zu:

$$\eta = \frac{2}{9} \times (\rho_K - \rho_{\text{Fl}}) \times g \times r^2 \times \frac{t}{x} \quad (\text{Gl. 3-15})$$

mit ρ_K = Kugeldichte, ρ_{Fl} = Dichte der Flüssigkeit, g = Fallbeschleunigung (= 9,81 m/s²), r = Kugelradius, t = Fallzeit, x = Fallstrecke. [PHY-15]

Zu beachten ist, dass die Messung nur für Newtonsche Flüssigkeiten gilt. ILs werden zu diesen gezählt, da es keinerlei publizierte Versuche und Daten gibt, die das widerlegen [WAS-07]. Wie im Theorieteil erwähnt, üben sowohl Kation, Anion als auch Alkylkette Einfluss auf die Viskosität aus. So liegen die Werte von ILs zwischen 10 cP (= Zentipoise) und 500 cP, das entspricht 10 mPa·s – 500 mPa·s. [WAS-07]

Geräte & Chemikalien:

Thermostatisiertes Kugelfallviskosimeter + Stahlkugel, Waage, Messschieber, Lineal, Becherglas 250ml, Stoppuhr, Zange (für Kugel)
IL, IL, IL10

Durchführung & Messwerte:

Sofern vom Hersteller des Kugelfallviskosimeters nicht angegeben, wird zunächst die Masse und der Durchmesser der Kugel ermittelt, aus welchen sich die Dichte und der Radius bestimmen lassen. Dann wird die Fallstrecke, sofern nicht vorgegeben, vom Viskosimeter gemessen. Im vorliegenden Versuch waren bereits die Daten + Fehler der Stahlkugel vorhanden: Masse $m = 16,1000 \text{ g} \pm 0,0001 \text{ g}$ und Durchmesser $d = 15,584 \text{ mm} \pm 0,001 \text{ mm}$, sowie Fallstrecke $x = 100 \text{ mm}$. Aus Gleichung 3-15 ergibt sich somit nur noch die Fallzeit t , die gemessen werden musste. Es wurde neben der Wassergehaltabhängigkeit zusätzlich die Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur aufgenommen, indem das Viskosimeter mittels Thermostat temperiert wurde. Es sei hier angemerkt, dass nach Einstellen des Thermostaten immer eine Weile gewartet werden muss, damit die IL im Viskosimeter auch vollständig die eingestellte Temperatur aus dem Wasserbad herum annimmt. Außerdem, damit eine Reibung gewährleistet wird, die nur von der Flüssigkeit ausgeht, muss die Stahlkugel vor jeder Messung poliert werden und darf nicht mit bloßen Fingern angefasst werden. Die Reinigung erfolgte mit Wasser und anschließend Aceton. Die Kugel wurde mittels des temperierten Viskosimeters fallen gelassen und die Zeit, die die Kugel für die Fallstrecke von 100 mm brauchte, gestoppt.

In folgender Tabelle 3-7 sind die ermittelten Fallzeiten dargestellt.

Tabelle 3-7: Fallzeiten der IL-Lösungen bei Temperatur T

	Fallzeit t in s bei		
	T = 24 °C	T = 33,5 °C	T = 43 °C
<u>IL</u>	70,31	48,67	35,34
	70,44	48,34	35,28
	70,36	48,51	35,29
	70,10		
	70,23		
<u>IL5</u>	27,45		
	27,66		
	27,51		
<u>IL10</u>	20,33		
	20,21		
	20,16		

Berechnungen & Fehlerrechnung:**Tabelle 3-8:** Mittelwerte und STABWs der Fallzeiten

	IL			IL5	IL10
	T = 24°C	T = 22,5°C	T = 43°C	T = 24°C	T = 24°C
<u>Mittelwert</u>	70,29s	48,51s	35,30s	27,54s	20,23s
<u>STABW</u>	± 0,13s	± 0,17s	± 0,03s	± 0,11s	± 0,09s

Der Radius der Kugel ist die Hälfte des Durchmessers, somit $7,792 \text{ mm} \pm 0,001 \text{ mm}$ und es ergibt sich eine Dichte nach Gleichung 3-5 auf S. 50 mit einem Volumen der Kugel von $\frac{4}{3} \times \pi \times r^3$ (nach entsprechender Einheitenrechnung) zu $8,1244 \text{ g/cm}^3 \pm 0,0006 \text{ g/cm}^3$, das entspricht $8124,4 \text{ kg/m}^3 \pm 0,6 \text{ kg/m}^3$. Die Fehler ergeben sich jeweils aus dem Gesetz der Fehlerfortpflanzung und der entsprechenden Umrechnung in den absoluten Fehler. Für kommende phys. Messdaten soll auf eine genaue Ausführung der Fehlerrechnung, außer bei langen komplexen Gleichungen wie im Folgenden die Viskosität, verzichtet werden und darauf hingewiesen werden, dass der notierte Fehler von Berechnungen sich aus dem Gauß'schen Fehlerfortpflanzungsgesetz ergibt (bei Addition & Subtraktion: Addition der absoluten Fehler, bei Division & Multiplikation: Addition der relativen Fehler, bei Potenzen wird der Wert der Potenz mit dem Fehler multipliziert).

Nach Umrechnung in SI-Einheiten wird anschließend die ermittelte Kugeldichte, die bereits bestimmte Dichte der IL, der Radius der Kugel, sowie der Mittelwert der Fallzeit und die Fallstrecke in Gleichung 3-15 eingesetzt und man erhält dynamische Viskositäten von $0,6512 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ für IL, $0,2552 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ für IL5 und $0,1875 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ für IL10. Das entspricht $651,2 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ (= $651,2 \text{ cP}$), $255,2 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ (= $255,2 \text{ cP}$) & $187,5 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ (= $187,5 \text{ cP}$). Der relative Fehler ergibt sich wie folgt:

$$\delta\eta = \frac{\Delta\rho_K + \Delta\rho_{Fl}}{\rho_K - \rho_{Fl}} + 2 \times \delta r + \delta t \quad (\text{Gl. 3-16})$$

und der absolute Fehler dann nach $\delta\eta \times \eta$.

Ergebnis:

Tabelle 3-9: Ergebnis der Viskositätsmessung

	$\eta \pm \text{Fehler bei } 24^\circ\text{C}$	
<u>IL</u>	651,2 mPa·s \pm 1,4 mPa·s	651,2 mPa·s \pm 0,21%
<u>IL5</u>	255,2 mPa·s \pm 1,1 mPa·s	255,2 mPa·s \pm 0,42%
<u>IL10</u>	187,5 mPa·s \pm 0,9 mPa·s	187,5 mPa·s \pm 0,46%

Auswertung:

Die Viskosität der IL liegt damit leicht höher als der in der Literatur angegebene Bereich von 10 cP – 500 cP. Dies hängt damit zusammen, dass in der Literatur eher alkylierte Imidazole beschrieben wurden und nur wenige Ammoniumsalze und wenn, besaßen diese vier organische Reste am Stickstoffatom. In Betracht auf einen Butylrest, wie er bei der untersuchten IL vorhanden ist, überwiegt das relativ große und damit sperrige Imidazoliumkation vergleichsweise zu einem kurzen Butylrest, wodurch die Van-der-Waals Kräfte geringer ausfallen, sodass die imidazolhaltigen ILs eine geringere Viskosität aufweisen. Ebenso bei den mehrfach alkylierten Ammoniumsalzen fallen die Van-der-Waals Kräfte geringer aus, durch die freie Drehbarkeit aller Ketten, was eine regelmäßige und stabile Ausbildung der Kräfte abschwächt und dadurch die Viskosität verringert wird. Das einfach butylierte Ammoniumsalz, besitzt dagegen nur, verhältnismäßig zum Imidazolium, einen kleinen „Kopf“ (nur protoniertes Stickstoffatom) an dem der Butylrest gebunden ist und auch, im Vergleich zum quaternierten Ammoniumsalz, nur einen organischen Rest, sodass Van-der-Waals Kräfte besser ausgebildet werden können und dadurch eine größere Viskosität resultiert. Natürlich, wie bereits erwähnt, hängt die Viskosität auch vom Anion ab. Der ionische Charakter bzw. die Stärke der Wechselwirkung zwischen Kation und Anion variiert nämlich mit Wahl des Anions und beeinflusst demnach ebenfalls die Viskosität, sodass streng genommen ein direkter Vergleich zwischen ILs nur bei gleichen Anionen oder Kationen möglich ist.

Um eine bildliche Vorstellung vom Fließverhalten zu bekommen, liegt die Viskosität der IL damit zwischen herkömmlichen Speiseölen (~ 100 mPa·s) und Glycerin (~ 1500 mPa·s), ähnlich dem von schwerem Maschinenöl (~ 600 mPa·s). [ROT-11]

Die temperaturabhängigen Viskositätswerte konnten nicht ermittelt werden, da die Dichten bei den entsprechenden Temperaturen fehlen. Tendenziell erkennt man jedoch, dass bei steigender Temperatur die Fallzeit und damit die Viskosität abnimmt.

Das Ergebnis zeigt, dass diese phys. Eigenschaft ebenfalls durch Verunreinigungen bzw. Wasser beeinträchtigt wird. Allein nur eine Beimengung von fünf Gewichtsprozent H₂O reduziert die Viskosität drastisch um ca. 400 mPa·s. Dies kann sowohl Vorteile, als auch Nachteile mit sich führen. Ein Nachteil ergibt sich beispielsweise bei der Anwendung als Schmiermittel. Durch einen geringen Gehalt an Verunreinigung wird so die Zähigkeit bzw. Öligkeit deutlich herabgesetzt und damit die Schmiereigenschaft verschlechtert. Ein Vorteil ist z.B., wenn die Viskosität der IL keine beachtenswerte Rolle spielt oder evt. sogar störend ist, dass durch eine geringe Beimengung eines Co-Solventen das störende Fließverhalten gezielt verbessert werden kann. [WAS-07]

3.6 Oberflächenspannung

Theoretischer Hintergrund:

Die Oberflächenspannung oder auch Grenzflächenspannung ist eine Kraft, die tangential zur Grenzfläche zwischen einer Flüssigkeit und einem Gas, im vorliegenden Fall Luft, wirkt. Dabei versucht die Flüssigkeit, zwecks Energiegewinn, ihre Oberfläche möglichst klein zu halten. Die Arbeit, die pro Fläche verrichtet werden muss um die Oberfläche der Flüssigkeit zu vergrößern, bezeichnet man als Oberflächenspannung (s. Gleichung 3-17):

$$\sigma = \frac{dW}{dA} \quad \text{in} \quad \frac{\text{J}}{\text{m}^2} = \frac{\text{N}}{\text{m}} \quad (\text{Gl. 3-17})$$

Sie beruht auf den Kohäsionskräften zwischen den Molekülen in der Flüssigkeit. Im Inneren der Flüssigkeit sind diese nach allen Richtungen gleich, sodass sich die Kraft aufhebt. An der Grenzfläche jedoch resultiert eine Kraft, die nur in das Flüssigkeitsinnere geht, da die nach außen gerichteten Kräfte entfallen (s. Bild 3-5), was die Ursache der Grenzflächenspannung ist. [SPE-15], [CHEe-15]

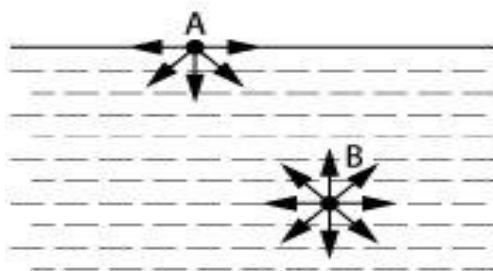


Bild 3-6: Kohäsionskräfte der A: Grenzflächenmoleküle und B: Moleküle im Inneren der Flüssigkeit [SPE-15]

Es gibt unterschiedliche Methodiken die Oberflächenspannung zu bestimmen. Das hier verwendete Tensiometer beruht auf der Abreißmethode mit einem Platinring. Dabei wird der dünne Draht ring in die zu untersuchende Flüssigkeit gehängt, sodass dieser gerade eintaucht. Durch das Herausziehen des Ringes aus der Flüssigkeit wird Arbeit verrichtet, bis zu einer maximalen Zugkraft bei der der Flüssigkeitsfilm am Ring abreißt. Es wird so die Kraft der Flüssigkeitslamelle gemessen, die vom Ring hochgezogen wird. [CHEe-15]

Geräte und Chemikalien:

Tensiometer mit Platinring, Kristallisierschale, Thermometer, 50ml Bechergläser
IL, IL5, IL10 & Aceton und Wasser (zum Säubern des Drahtes)

Durchführung & Messwerte:

Es sei auf den sorgsamsten Umgang mit dem Platinring hingewiesen, da kleinste Unsymmetrien in der Geometrie die Messwerte verfälschen. Es wurde eine Vierfachbestimmung der 20°C warmen ILs (da die Oberflächenspannung von der Temp. abhängig ist) durchgeführt und zwischen den zu analysierenden Lösungen die Federwaage neu genullt, sowie jeweils der Ring in einem mit Wasser und anschließend Aceton befülltem Becherglas gereinigt (gedreht).

Tabelle 3-10: Messwerte der Oberflächenspannung

σ in mN/m		
<u>IL</u>	<u>IL5</u>	<u>IL10</u>
32,9	33,7	34,7
32,9	33,7	34,6
32,9	33,7	34,6
32,9	33,7	34,6

Berechnungen & Fehlerrechnung:

Tabelle 3-11: Mittelwerte und STABWs der Oberflächenspannung

	IL	IL5	IL10
<u>Mittelwert</u>	32,9mN/m	33,7mN/m	34,6mN/m
<u>STABW</u>	± 0,0mN/m	± 0,0mN/m	± 0,1mN/m

Ergebnis:

Tabelle 3-12: Ergebnis der Oberflächenspannungsmessung

	$\sigma \pm \text{Fehler}$	
IL	32,9 mN/m ± 0,0 mN/m	32,9 mN/m ± 0%
IL5	33,7 mN/m ± 0,0 mN/m	33,7 mN/m ± 0%
IL10	34,6 mN/m ± 0,1 mN/m	34,6 mN/m ± 0%

Auswertung:

Da die Viskosität in Analogie ebenfalls auf die Kohäsionskräfte beruht, wurde eine relativ hohe Oberflächenspannung erwartet, da ebenfalls relativ hohe Viskositätswerte gemessen wurden (siehe vorheriges Kapitel 3.5). Tatsächlich besitzt die IL auch eine höhere Oberflächenspannung als herkömmliche Lösemittel (Ethanol 22,6 mN/m; Aceton 23,3 mN/m oder Benzol 28,9 mN/m [CHEE-15]), ähnlich denen von Ölen (Maisöl 33 mN/m; Mineralöl 31 mN/m [CEB-15]).

Der Versuch verdeutlicht außerdem das Ausmaß der ionischen Coulomb-Kräfte auf die phys. Eigenschaften bzw. der Oberflächenspannung der IL. Da die Grenzflächenspannung auf den Kohäsionskräften zwischen den Molekülen beruht und die ermittelte Spannung höher ausfällt, als die auf Dipol-Dipol-Kräfte und Van-der-Waals Kräfte beruhenden Flüssigkeiten wie das Aceton und Ethanol, registriert man eine höhere Oberflächenspannung als Resultat von sowohl Van-der-Waals (der Alkylkette), als auch den starken ionischen Coulomb-Kräften (zwischen Anion und Kation). [WAS-07]

Eine Wasserverunreinigung der IL bestätigt die Beeinflussung der phys. Eigenschaften aufs Neue. Wasser besitzt mit ca. 72 mN/m eine sehr hohe Oberflächenspannung bedingt durch dessen Wasserstoffbrücken. Somit steigt bei wachsendem Gehalt an Wasser auch die Oberflächenspannung, da nun verstärkt die Wasserstoffbrücken der Verunreinigung wirken.

3.7 Elektrische Leitfähigkeit

Theoretischer Hintergrund:

Die elektr. (= elektrische) oder auch spezifische Leitfähigkeit κ ist eine phys. Stoffeigenschaft, die die Fähigkeit eines Stoffes anzeigt, den elektr. Strom zu leiten. Sie ist der Kehrwert der temperaturabhängigen Materialkonstanten: des spezifischen Widerstands:

$$\kappa = \frac{1}{\rho} \quad (\text{Gl. 3-18})$$

mit dem spezifischen Widerstand ρ :

$$\rho = \frac{A \times R}{l} \quad (\text{Gl. 3-19})$$

Gemessen wird mit einem Konduktometer, sodass sich für die elektrische Leitfähigkeit:

$$\kappa = \frac{l}{R \times A} \quad (\text{Gl. 3-20})$$

mit R = Widerstand des Leiters, A = Querschnittsfläche der Messzelle und l = Länge der Messzelle ergibt. Der Quotient l durch A lässt sich zu einer Zellkonstanten C zusammenfassen, sodass resultiert:

$$\kappa = \frac{C}{R} \quad \text{in} \quad \frac{1}{\text{cm} \times \Omega} = \frac{\text{S}}{\text{cm}} \quad (\text{Gl. 3-21})$$

Die elektr. Leitfähigkeit ist von der Anzahl der Ladungsträger, also Ionen, und dessen Mobilität abhängig. [PCPa-13], [CHEf-15], [WAS-07]

Erwartet wird eine hohe Konduktivität, da ILs aus Ionen aufgebaut sind.

Geräte & Chemikalien:

Konduktometer, 50ml Becherglas, 100ml Messkolben, 20ml Vollpipette, Stopfen, Peleusball, Waage
IL, Vergleichselektrolyten (hier: NaCl & Essigsäure (= AcOH))

Durchführung & Messwerte:

Es wurden 0,1M (= molar) Lösungen der IL und der Vergleichselektrolyten angesetzt und anschließend in einer Dreifachbestimmung die elektr. Leitfähigkeit bestimmt, sowie in einer Fünffachbestimmung die Leitfähigkeit der reinen IL und in einer

Doppelbestimmung die Leitfähigkeit von deionisiertem bzw. vollentsalztem (= VE) Wasser.

Tabelle 3-13: Messwerte der elektr. Leitfähigkeit

κ in mS/cm				in $\mu\text{S/cm}$
<u>IL</u>	<u>IL 0,1M</u>	<u>NaCl 0,1M</u>	<u>AcOH 0,1M</u>	<u>VE-Wasser</u>
10,80	9,39	9,88	0,51	1,2
10,76	9,38	9,90	0,50	1,2
10,77	9,40	9,94	0,51	
10,79				
10,83				

Berechnungen & Fehlerrechnung:

Theoretisch muss von den verdünnten Lösungen die Leitfähigkeit des VE-Wassers subtrahiert werden, um die genaue Leitfähigkeit der Lösungen zu erhalten. Da die Werte jedoch weitaus größer, als die des VE-Wassers sind, ist das hier zu vernachlässigen.

Tabelle 3-14: Mittelwerte und STABWs der elektr. Leitfähigkeiten

	<u>IL</u>	<u>IL 0,1M</u>	<u>NaCl 0,1M</u>	<u>AcOH 0,1M</u>
<u>Mittelwert</u>	10,79mS/cm	9,39mS/cm	9,91mS/cm	0,51mS/cm
<u>STABW</u>	$\pm 0,03\text{mS/cm}$	$\pm 0,01\text{mS/cm}$	$\pm 0,03\text{mS/cm}$	$\pm 0,01\text{mS/cm}$

Da hier zwar mit gleichen Verdünnungen gearbeitet wurde, führt man jedoch häufig, vor allem bei unterschiedlichen Konzentrationen, die molare Leitfähigkeit Λ_m für einen Vergleich zwischen Elektrolytlösungen ein:

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c} \quad (\text{Gl. 3-22})$$

Nach Umrechnung von mol/L in mol/cm³ ergeben sich somit molare Leitfähigkeiten von 93,9 S·cm²·mol⁻¹ \pm 0,1 S·cm²·mol⁻¹ für IL 0,1M, 99,1 S·cm²·mol⁻¹ \pm 0,3 S·cm²·mol⁻¹ für NaCl 0,1M und 5,1 S·cm²·mol⁻¹ \pm 0,1 S·cm²·mol⁻¹ für AcOH 0,1M.

Ergebnis:

Tabellen 3-15: Ergebnis der Leitfähigkeitsmessung

	$\kappa \pm \text{Fehler}$	
<u>IL</u>	10,79 mS/cm \pm 0,03 mS/cm	10,79 mS/cm \pm 0,3%
<u>IL 0,1M</u>	9,39 mS/cm \pm 0,01 mS/cm	9,39 mS/cm \pm 0,1%
<u>NaCl 0,1M</u>	9,91 mS/cm \pm 0,03 mS/cm	9,91 mS/cm \pm 0,3%
<u>AcOH 0,1M</u>	0,51 mS/cm \pm 0,01 mS/cm	0,51 mS/cm \pm 1,1%

bzw.

	$\Lambda_m \pm \text{Fehler}$	
<u>IL 0,1M</u>	$93,9 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ $\pm 0,1 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$	$93,9 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ $\pm 0,1\%$
<u>NaCl 0,1M</u>	$99,1 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ $\pm 0,3 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$	$99,1 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ $\pm 0,3\%$
<u>AcOH 0,1M</u>	$5,1 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ $\pm 0,1 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$	$5,1 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ $\pm 1,1\%$

Auswertung:

Die Messung zeigt, dass die verdünnte Lösung eine ähnliche molare Leitfähigkeit wie NaCl, einem starken Elektrolyten, besitzt. Im Vergleich zu nichtwässrigen Elektrolyten, wie org. LM, ist der Unterschied drastisch: Aceton besitzt z.B. eine elektr. Leitfähigkeit von $6 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$, Ethanol $1,35 \times 10^{-9} \text{ S/cm}$ oder Hexan $\sim 10^{-18} \text{ S/cm}$ [SAR-15]. Mit $\sim 0,01 \text{ S/cm}$ ist die Leitfähigkeit der IL damit gegenüber org. LM herausragend. In Bezug auf Salzschnmelzen, fällt die elektr. Leitfähigkeit jedoch, entgegen aller Erwartung, deutlich geringer aus, wenn man bedenkt, dass eine NaCl-Schnmelze bei 850°C (die elektr. Leitfähigkeit ist von der Temp. (= Temperatur) abhängig) eine Leitfähigkeit von $3,5 \text{ S/cm}$ besitzt [SAR-15]. Ein direkter Vergleich ist theoretisch nicht möglich, da die IL bei Raumtemperatur gemessen wurde und die Salzschnmelze eine deutlich höhere Temperatur aufweist, trotzdem wird durch die Anzahl der Ladungsträger eigentlich eine relativ hohe Konduktivität erwartet. Durch den sperrigen org. Rest, der am Kation gebunden ist, wird jedoch wiederum der Ladungstransport immobilisiert bzw. gehemmt, was die geringere Konduktivität erklärt. So nimmt diese auch bei steigender Kation-, und Alkylkettengröße weiter ab. Ebenso ergeben sich natürlich auch hier verschiedene Konduktivitäten bei Variation und Größe des Anions. [WAS-07]

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass aus der Sicht eines Salzes die Leitfähigkeit verhältnismäßig schlecht, wegen der org. Komponenten in ILs, ausfällt, jedoch aus der Sicht einer org. Flüssigkeit eine relativ gute Konduktivität, durch den ionischen Charakter, gegeben ist.

Durch Verunreinigungen, hier Wasser, ist erneut erkennbar, dass die phys. Eigenschaften beeinträchtigt werden, betrachtet man die elektr. Leitfähigkeit der reinen IL und der verdünnten IL.

3.8 Polarität

Theoretischer Hintergrund:

Die Polarität eines Stoffes beruht auf dessen elektrischen Dipolmoment. Besitzt ein Molekül ein permanentes elektrisches Dipolmoment, so ist dieses polar (wie Wasser oder Salze), besitzt das Molekül hingegen kein permanentes Dipolmoment ist es unpolar (wie Benzin oder Tetrachlormethan). Die Polarität kann anhand der Elektronegativitätsdifferenz zweier Atome empirisch ermittelt werden. Liegt eine hohe Differenz vor ($> 1,7$) erhält man eine Ionenbindung, also sehr polare Stoffe, ist sie 0,0 besteht eine sehr unpolare Bindung bzw. unpolare Stoffe. Dazwischen ($0,1 - 1,7$) spricht man von polaren Bindungen. Wichtig ist, dass wenn in einem Molekül mehrere polarisierte Bindungen vorliegen, sich die einzelnen Dipolmomente zu einem Gesamtdipolmoment vektoriell addieren, sodass der Stoff zwar aus permanent polarisierten Bindungen besteht (und daher eigentlich polar sein müsste), in Summe das permanente Gesamtdipolmoment bedingt durch die Symmetrie jedoch null ist, sodass das Molekül trotzdem unpolar ist (wie z.B. CO_2). Da die Polarität mit der Affinität, Wechselwirkungen mit polaren Stoffen einzugehen, wächst, korreliert die Polarität mit der chromatographischen Elutionskraft gegen ein polares Adsorbens (Kieselgel), sodass man eine Polaritätsabstufung von LM in der elutropen Reihe wiederfindet. [CHEg-15] Gemessen werden kann die Polarität durch die Messung des Dipolmoments bzw. die Ermittlung der Dielektrizitätskonstanten durch den Einfluss des Stoffes auf die Kapazität eines Kondensators [UNI-15]. Im vorliegenden Falle erfolgt die Einschätzung der Polarität spektroskopisch mit Hilfe des Reichardt-Farbstoffes (siehe Bild 3-7).

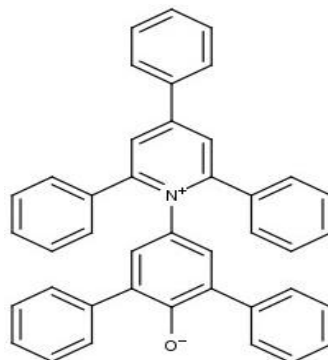


Bild 3-7: 2,6-Diphenyl-4-(2,4,6-triphenyl-1-pyridinio)phenolat
(Reichardt-Farbstoff) [INT-15]

Mit dem Farbstoff kann die Polarität eines LM durch seine solvatochrome Eigenschaft (= Farbbeeinflussung des Farbstoffes durch Solventien) im VIS-Bereich veranschaulicht werden. Durch a) seiner großen Struktur besitzt es ein langes permanentes Dipolmoment, was für die Registrierung von Dipol-Dipol- und induzierte Dipol-Dipol-Wechselwirkungen geeignet ist, b) seinem großen π -Elektronensystem (44 π -Elektronen), was die Registrierung von Van-der-Waals Kräften ermöglicht und c) seinem Phenolatsauerstoff, mit dem es Wechselwirkungen mit Wasserstoffdonatoren eingehen kann, besitzt es eine Löslichkeit und Erfassung gegenüber vieler LM, um so deren Polarität durch solvatochrome Verschiebungen im VIS-Bereich zu verzeichnen. [REI-05]

ILs besitzen sowohl einen polaren Charakter (ionische Komponente), als auch einen unpolaren (Alkylkette), wobei erwartungsgemäß die Polarität mit wachsender Alkylkette sinkt [HOL-99]. Im vorliegenden Fall verfügt die IL nur über einen relativen kurzen Alkylrest, weshalb vermutlich der ionische Anteil dominiert und eine hohe Polarität erwartet wird.

Geräte und Chemikalien:

Reagenzgläser, Reagenzglasständer, Pipetten, Gummisauger, Glasküvetten, Photometer

IL, Vergleichssubstanzen mit steigender Elutionskraft bzw. Polarität (hier: n-Hexan, 1-Hexen, Tetrachlormethan, Toluol, Benzol, Diethylether (= DEE), Dichlormethan (= DCM), Tetrahydrofuran (= THF), Methylethylketon (= MEK), Aceton, Acetonitril, Pyridin, Isopropanol, Ethanol (= EtOH), Methanol (= MeOH), H₂O)

Die Polarität bzw. Elutionskraft der verwendeten Chemikalien ist in folgender Tabelle 3-16 auf S. 66 dargestellt:

Tabelle 3-16: Elutionskraft der verwendeten LM [BÖC-97]

LM	Elutionskraft
n-Hexan	0,00
1-Hexen	~0,08
Tetrachlormethan	0,18
Toluol	0,29
Benzol	0,32
DEE	0,38
DCM	0,42
THF	0,45
MEK	0,51
Aceton	0,56
Acetonitril	0,65
Pyridin	0,71
Isopropanol	0,82
EtOH	0,88
MeOH	0,95

Durchführung, Beobachtung / Messwerte & Ergebnis:

In jeweils ein Reagenzglas wurde ca. daumenbreit die zu untersuchende Flüssigkeit gegeben und anschließend mit maximal einer halben Spatelspitze des Farbstoffes versetzt. Nach kurzer Zeit vernahm man folgende solvatochrome Verschiebungen bzw. Färbungen der LM (s. Bild 3-8):

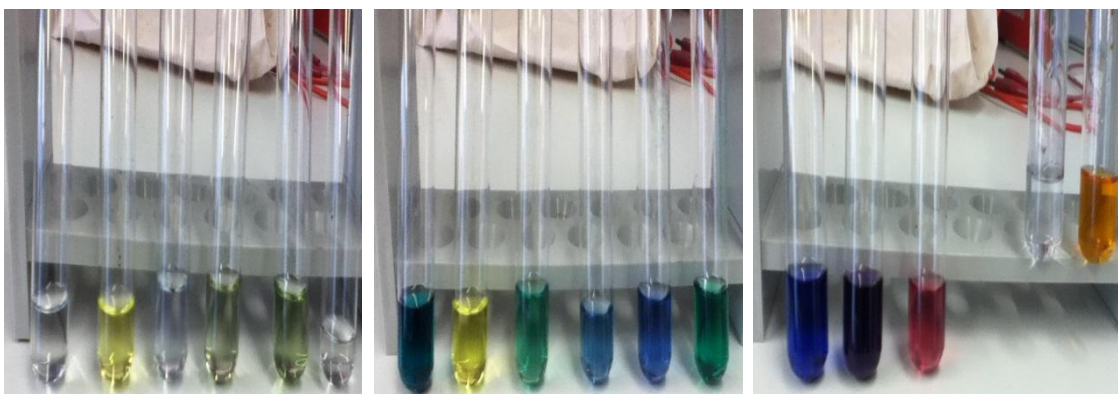


Bild 3-8: Färbungen der LM nach Zugabe des Reichardt-Farbstoffes, von links nach rechts: n-Hexan, 1-Hexen, CCl₄, Toluol, Benzol, DEE, DCM, THF, MEK, Aceton, Acetonitril, Pyridin, Isopropanol, EtOH, MeOH, H₂O, IL

Direkt zeigt sich, dass der Reichardt-Farbstoff eher eine Annäherung an die Polarität der LM ist, da die Elutionskraft nicht linear mit der Färbung, bzw. spektroskopisch betrachtet nicht linear mit der zu absorbierenden Färbung / Wellenlänge korreliert. Tendenziell ist jedoch erkennbar, dass bei den unpolaren LM (s. Bild 3-8 links) eine farblose bis schwache Färbung vernehmbar ist, sodass diese weniger

mit dem Farbstoff interagieren. Eindeutiger wird die Reaktion bei den mittelpolaren LM (ab DCM) (s. Bild 3-8 mittig), bei denen eine deutlichere Färbung zu erkennen ist. Hier vernimmt man die Tendenz von einer Grün- über zu einer Blaufärbung, was spektroskopisch eine Erniedrigung der Wellenlänge des absorbierten Lichts bedeutet. Interessant wird es bei den polaren LM (Isopropanol, EtOH, MeOH) (s. Bild 3-8 rechts) bei denen eine erste sichtbare Abstufung zu erkennen ist. Die Färbung geht über blau (Isopropanol), violett (EtOH) hinüber zu purpur (MeOH), was die Farben von gelb, gelbgrün zu grün des absorbierten Lichts widerspiegelt [CHPb-15]. Das polarste LM, H₂O, zeigt hier keine Färbung, da es den Farbstoff nicht löst.

Von den letzten drei, farbgebenden, polaren LM, sowie von der IL wurden anschließend mittels Photometer die Absorptionsmaxima bestimmt, welche aller Voraussicht nach mit der steigender Polarität fallen. Als Referenz wählte man jeweils das LM ohne Zusatz des Farbstoffes.

Tabelle 3-17: Absorptionsmaxima polarer LM sowie der IL nach Zusatz des Reichardt-Farbstoffes

Lösemittel	Absorptionsmaxima / Wellenlänge des absorbierten Lichts
Isopropanol	592 nm
EtOH	552 nm
MeOH	517 nm
IL	491 nm

Die einzelnen Spektren sind dem Anhang beigelegt (s. A.1 – A.4).

Auswertung:

Der fehlende Blauanteil in der gefärbten IL gegenüber den restlichen polaren LM, sowie das ermittelte Absorptionsmaximum, das geringer ausfällt als das vom Methanol, zeigt, dass die IL eine stärkere Elutionskraft als Methanol besitzt. Sie verfügt also, konform zur Vermutung, über eine sehr hohe Polarität. Der ionische Charakter, der von den ILs ausgeht, lässt diese somit zu den mittelstark (bei großem Kation oder langer Alkylkette, sodass die Polarität sinkt) bis stark polaren Verbindungen zählen [REI-05], [HOL-99], [CHE-14], [ABB-08].

Anwendungsorientiert ermöglicht dies z.B. den Einsatz in der Chromatographie als flüssige stationäre Phase oder als

Oberflächenmodifikation von stationären Kieselgelphasen. Je nach Modifizierung der ILs lässt sich so dessen Polarität einstellen, sodass sie bei anspruchsvollen Trennproblemen, durch genaue Justierung der Polarität, durchaus im Stande sein können, die Probleme zu bewältigen. Ebenfalls birgt sowohl der ionische Anteil, als auch die Alkylkomponente den Vorteil, dass die ILs dadurch in der Lage sind, sowohl polare als auch unpolare Wechselwirkungen einzugehen, sodass so gleicherweise, durch dessen Anpassung, ihr Trennvermögen auf den Aufgabenbereich zugeschnitten optimiert werden kann. [GIE-10]

3.9 Mischbarkeit mit Flüssigkeiten

Theoretischer Hintergrund:

Eine Mischbarkeit zweier Flüssigkeiten ist gegeben, wenn die Substanzen, unabhängig von deren Konzentration, beim Zusammengeben eine homogene Phase bilden. Einfluss auf das Mischbarkeitsverhalten einer Substanz hat vor allem dessen Polarität, sodass eher polare Substanzen sich mit polaren mischen lassen und unpolare Stoffe eher mit unpolaren. [ORG-12]

Wie im vorherigen Kapitel bereits festgestellt, besitzt die IL eine sehr hohe Polarität, weshalb eher eine Mischbarkeit mit polaren LM erwartet wird.

Geräte und Chemikalien:

Reagenzgläser, Reagenzglasständer, Pipetten, Gummisauger
IL, LM mit unterschiedlicher Polarität (hier: n-Hexan, 1-Hexen, Tetrachlormethan, Toluol, Benzol, DEE, DCM, THF, MEK, Aceton, Acetonitril, Pyridin, Isopropanol, EtOH, MeOH, H₂O)

Durchführung, Beobachtung & Ergebnis:

In ein Reagenzglas wurde jeweils etwas IL, ca. daumenbreit, vorgelegt, anschließend etwas von den LM hinzugegeben, umgeschüttelt und das Mischbarkeitsverhalten notiert. Zusätzlich wurden gleiche Mischbarkeitsversuche mit H₂O als Vergleich durchgeführt, da, wie in Kapitel 3.8 zu sehen war, die Polarität der IL stärker als MeOH ist und sich daher der des Wassers annähert.

Zuletzt wurde, wenn keine Mischbarkeit zu vernehmen war, etwas H₂O zum heterogenen Gemisch zugegeben und umgekehrt etwas IL zum heterogenen H₂O-LM-Gemisch und Veränderungen aufgezeichnet. Die Beobachtungen und Ergebnisse sind in folgender Tabelle 3-18 dargestellt:

Tabelle 3-18: Beobachtungen & Ergebnisse der Mischbarkeitsversuche

LM	IL	H ₂ O	IL + H ₂ O
H ₂ O	Einphasig → mischbar	-	-
MeOH	Einphasig → mischbar	Einphasig → mischbar	-
EtOH	Einphasig → mischbar	Einphasig → mischbar	-
Isopropanol	Einphasig → mischbar	Einphasig → mischbar	-
Pyridin	Einphasig → mischbar	Einphasig → mischbar	-
Acetonitril	Einphasig → mischbar	Einphasig → mischbar	-
Aceton	Einphasig → mischbar	Einphasig → mischbar	-
MEK	Einphasig → mischbar	Zweiphasig → nicht mischbar	Einphasig → IL fungiert als Lösevermittler
THF	Einphasig → mischbar	Einphasig → mischbar	-
DCM	Zweiphasig → <u>nicht mischbar</u>	Zweiphasig → nicht mischbar	Trübe IL-H ₂ O-Phase → Emulsion
DEE	Zweiphasig → <u>nicht mischbar</u>	Zweiphasig → nicht mischbar	Zweiphasig → nicht mischbar
Benzol	Zweiphasig → <u>nicht mischbar</u>	Zweiphasig → nicht mischbar	Trübe IL-H ₂ O-Phase → Emulsion
Toluol	Zweiphasig → <u>nicht mischbar</u>	Zweiphasig → nicht mischbar	Trübe IL-H ₂ O-Phase → Emulsion
CCl ₄	Zweiphasig → <u>nicht mischbar</u>	Zweiphasig → nicht mischbar	Trübe IL-H ₂ O-Phase → Emulsion
1-Hexen	Zweiphasig → <u>nicht mischbar</u>	Zweiphasig → nicht mischbar	Zweiphasig → nicht mischbar
n-Hexan	Zweiphasig → <u>nicht mischbar</u>	Zweiphasig → nicht mischbar	Zweiphasig → nicht mischbar

Erkennbar ist, dass die IL eine ähnliche Mischbarkeit wie Wasser besitzt. Wie vermutet ist sie mit polaren LM wie Ethanol, ebenso mit mittelpolaren LM wie Aceton, nicht aber mit unpolaren, wie Toluol, bis stark unpolaren, wie n-Hexan, Agentien mischbar. (s. Bild 3-9) (Die Polaritäten der LM können aus Tabelle 3-16 S.66 entnommen werden)

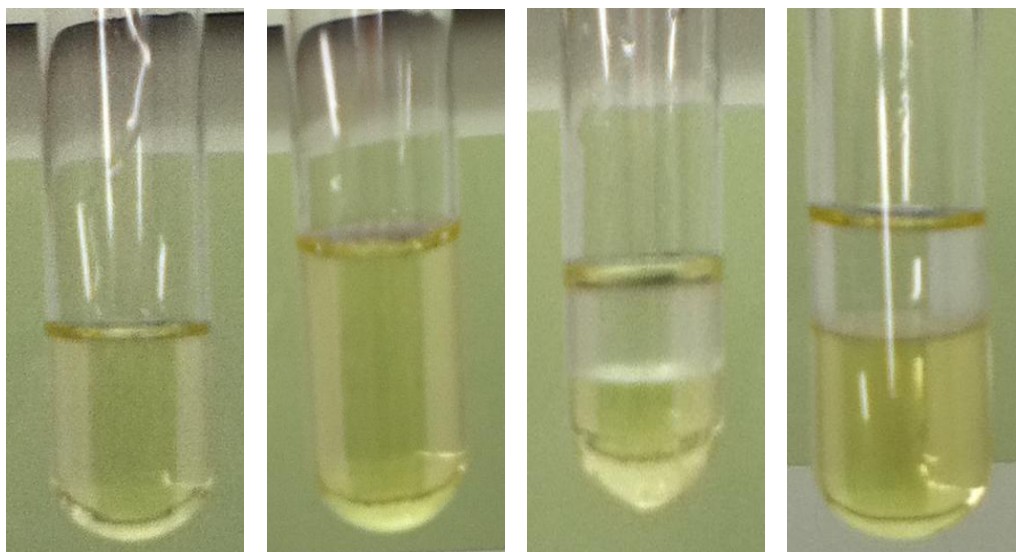


Bild 3-9: Mischbarkeit mit LM, von links nach rechts: Ethanol, Aceton, Toluol, n-Hexan

Eine ebenfalls interessante Beobachtung war, dass trotz der Nicht-Mischbarkeit gegenüber den unpolaren LM (Tetrachlormethan bis DCM), die Phase der sonst farblosen LM eine zart gelbliche und nur erkennbar, wenn man das heterogene System gegen das Licht hielt, Färbung einnahm. Dies deutet auf eine, wenn auch nur geringe, gegenseitige Löslichkeit hin. Untermuert wurde dies durch die Zugabe von H_2O zum heterogenen Gemisch. Erkennbar war, wie die Phase der IL (+ dem zugegebenem Wasser) trüb wurde (s. Bild 3-10), eine reine IL + H_2O Mischung jedoch gelb ist (s. Bild 3-10).

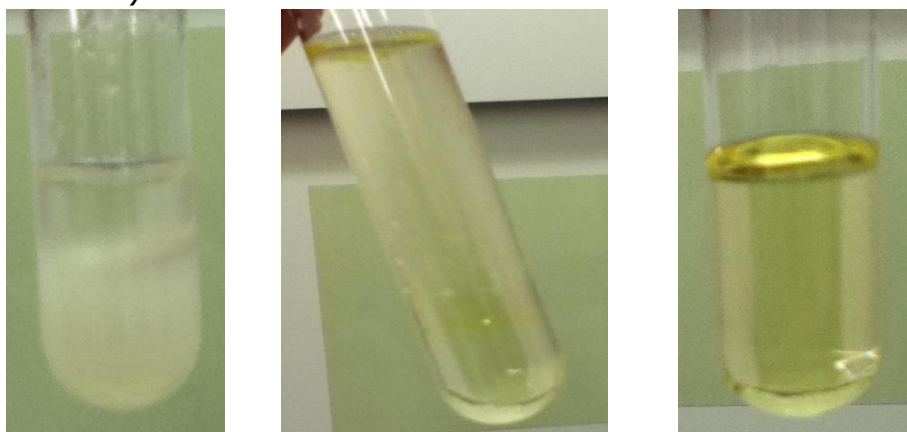


Bild 3-10: Emulsionsbildung im Vergleich zur einer reinen IL + H_2O Mischung, von links nach rechts: IL + H_2O + Toluol, IL + H_2O + DCM, IL + H_2O

Dies ist ein Anzeichen für eine Emulsionsbildung. In der IL muss also schon vor der Zugabe von Wasser ein geringer Teil des LM gelöst worden sein, sodass bei Zugabe des Wassers direkt eine Trübung bzw. Emulsionsbildung eintrat.

Bemerkenswert ist zuletzt die Beobachtung des Mischbarkeitsversuches mit MEK. Es mischt sich komplett mit der IL, nicht aber mit Wasser (bei einer 50:50 Mischung) und bei Zugabe von einigen Tropfen der IL zum H₂O-MEK-Gemisch wurde aus dem heterogenen, ein homogenes Gemisch (s. Bild 3-11).

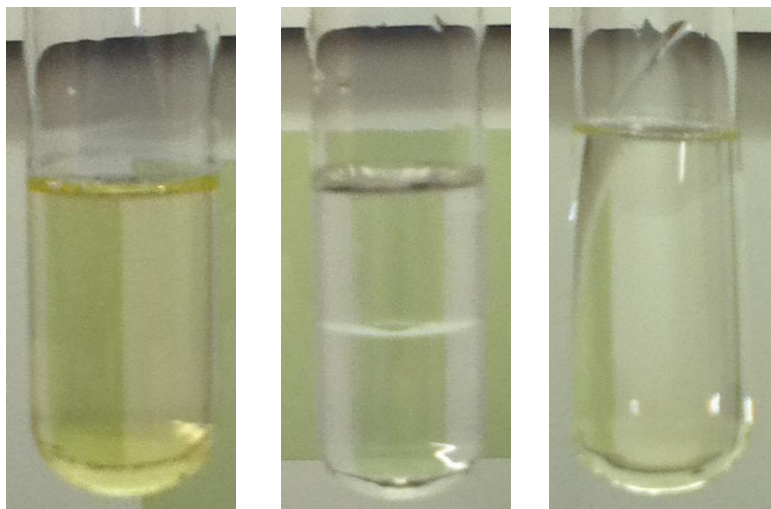


Bild 3-11: Mischbarkeitsversuch mit MEK, von links nach rechts:
IL + MEK, H₂O + MEK, H₂O + MEK + 2 Tropfen IL

Die IL fungiert hier also entweder als eine Art Löse- bzw. Mischbarkeitsvermittler für MEK und H₂O oder es wird durch die Zugabe der IL eine Mischungslücke zwischen MEK und H₂O geschlossen.

Auswertung:

Durch den ionischen Charakter und dadurch hohen Polarität der IL weist sie, wie erwartet, eine Mischbarkeit mit ebenfalls polaren LM auf. Die Mischbarkeit mit LM ist bis zu einer Elutionskraft von ca. 0,42 (entspricht DCM) gegeben. Wie der Versuch zeigt, weist sie so analoges, bis auf MEK, Mischbarkeitsverhalten wie Wasser auf.

Wie die zarte Gelbfärbung und Emulsionsbildung beweist, ist sie durch ihre unpolare Alkylkette, trotz des polaren Kopfes, in unpolaren Medien und umgekehrt löslich. Durch ihr amphiphiles Verhalten kann sie so sowohl mit unpolaren als auch polaren LM wechselwirken, was die Emulsionsbildung zeigt. Da in der vorliegenden IL die Alkylkette relativ kurz ist, dominiert, wie in Kapitel 3-8 gezeigt, der polare Anteil. Bei steigender Kettenlänge würde somit der unpolare Anteil zunehmen und voraussichtlich die Löslichkeit und Mischbarkeit mit unpolaren Medien wachsen. [HOL-99]

Anwendungstechnisch kann dies dann z.B. in Synthesen genutzt werden. So kann durch Polaritätseinstellung (wie in Kapitel 3-8 zur chromatographischen Nutzung) und somit Justierung der Mischbarkeit mit Flüssigkeiten durch Variation des Anions / Kations und Kettenlänge die IL auch hier „task-specific“ gestaltet werden, sodass die IL z.B. so modifiziert werden kann, dass sie in einer Synthese mit den Edukten vollständig mischbar ist, mit dem Produkt jedoch ein heterogenes System bildet, sodass eine einfache Abtrennung erfolgen kann. Umgekehrt ist aber auch so der Einsatz in einer heterogen katalysierten Synthese möglich, wo die IL gezielt so eingestellt wird, dass sie nicht mit den Edukten mischbar ist, jedoch mit dem Katalysator.

Die beobachtete Emulsionsbildung eröffnet zudem die Möglichkeit die ILs z.B. als Emulgatoren (grenzflächenaktive Substanzen zur Stabilisierung einer Emulsion) aufgrund ihres amphiphilen Verhaltens einzusetzen. So können ILs beispielsweise zur Mizellenstabilisierung in Emulsionspolymerisationen Anwendung finden und ggf. durch geeignete Anpassung der IL (→ „task-specific“) sogar positiv die Reaktion beeinflussen.

3.10 Löseeigenschaft für Salze

Theoretischer Hintergrund:

Im Folgenden wird die Lösemittelfunktion, die von der IL ausgeht, anhand einiger Löslichkeitsversuche mit primär anorganischen Salzen untersucht. Die Löseeigenschaft für Salze ist besonders für den Einsatz in katalysierten Synthesen äußerst wichtig, da bei Anwendung der ILs als Lösemittel eine notwendige Löslichkeit für den Katalysator, bei einer homogenen Katalyse, gewährleistet sein muss. [WAS-07]

Im Hinblick darauf sind besonders ILs auf Basis von Imidazole gut untersucht worden, die durch ihr freies Elektronenpaar am Stickstoffatom zur Komplexierung neigen und dadurch eine Lösemitteleigenschaft für, vorrangig Übergangsmetall-, Salze besitzen. Ansonsten ist eine generelle Löseeigenschaft ungewiss, da auch hier unterschiedliche Kationen und Anionen die Löseeigenschaft beeinflussen können.

Mit dem Versuch können ggf. zusätzlich einige Erkenntnisse über die Acidität gewonnen werden, da zum einen eine protische IL vorliegt und zum anderen verschiedene Salze unterschiedlich sauer bzw. basisch reagieren.

Geräte und Chemikalien:

Reagenzgläser, Reagenzglasständer, Pasteur-Pipette, Gummisauger, Spatel, Glasstab, 500mL Becherglas, Heizplatte

IL, verschieden Salze (hier: NaCl, CaCO₃, BaSO₄, BaCO₃, NaOH, Harnstoff, Na₂S₂O₃, KI, Mg(OH)₂, AgCl, NH₄CO₃, NH₄SO₄, NH₄Cl, NH₄OOCH₃, KNO₃, Stärkelösung 2%ig)

Durchführung, Beobachtung & Ergebnis:

In einem Reagenzglas wurden zunächst 1 – 2 Spatelspitzen des zu lösenden Salzes vorgelegt, anschließend mit einer Pasteurpipette die IL ca. daumenbreit überschichtet und mit einem Glasstab umgerührt. Bei einer Nicht-Löslichkeit gab man das Reagenzglas zusätzlich in ein siedendes Wasserbad und notierte dann, ob sich die Löslichkeit veränderte. Daneben wurde gleicher Versuch mit VE-Wasser als Vergleichslösemittel durchgeführt, da Wasser ebenfalls ein protisches LM ist und wie in Versuch 3.8 und 3.9 erkennbar war, die IL eine ähnliche Polarität und Mischbarkeit wie Wasser aufweist, sodass ggf. eine ähnliche Löseeigenschaft zu erwarten ist. Ebenfalls wurde nach einer Nicht-Löslichkeit des Salzes in der IL etwas VE-Wasser zugesetzt und die Löslichkeit dann beobachtet. Die Beobachtungen und Ergebnisse sind in folgender Tabelle 3-19 auf S. 74 dargestellt:

Tabelle 3-19: Beobachtungen & Ergebnisse der Löslichkeitsversuche

Salz	IL	Wasserbad	IL + H ₂ O	H ₂ O
NaCl	Klare Lösung + Bodensatz → <u>nicht löslich</u>	Klare Lösung + Bodensatz → nicht löslich	löslich	löslich
CaCO ₃	Trübe Lösung → <u>nicht löslich</u>	Trübe Lösung → nicht löslich	Schäumen, klare Lösung → löslich	Trübe Lösung → nicht löslich
BaSO ₄	Trübe Lösung + Bodensatz → <u>nicht löslich</u>	Trübe Lösung + Bodensatz → nicht löslich	Trübe Lösung + Bodensatz → nicht löslich	Trübe Lösung + Bodensatz → nicht löslich
BaCO ₃	Trübe Lösung → <u>nicht löslich</u>	Trübe Lösung → nicht löslich	Schäumen, klare Lösung → löslich	Trübe Lösung → nicht löslich
NaOH	Klare Lösung + Bodensatz → <u>nicht löslich</u>	Klare Lösung + Bodensatz → nicht löslich	löslich	löslich
Harnstoff	Trübe Lösung → <u>nicht löslich</u>	löslich	löslich	löslich
Na ₂ S ₂ O ₃	Klare Lösung + Bodensatz → <u>nicht löslich</u>	Schäumen, braunes Gas → Reaktion	Braunes Gas → Reaktion	löslich
KI	Rotfärbung + Bodensatz → Reaktion	-	Rotfärbung, braunes Gas → Reaktion	löslich
Mg(OH) ₂	Klare Lösung + Bodensatz → <u>nicht löslich</u>	Klare Lösung + Bodensatz → nicht löslich	Klare Lösung + Bodensatz → nicht löslich	Trübe Lösung + Bodensatz → nicht löslich
AgCl	Trübe Lösung + Bodensatz → <u>nicht löslich</u>	Klare Lösung + Bodensatz → nicht löslich	Klare Lösung + Bodensatz → nicht löslich	Klare Lösung + Bodensatz → nicht löslich
NH ₄ CO ₃	Trübe Lösung → <u>nicht löslich</u>	Schäumen → löslich	löslich	löslich
NH ₄ SO ₄	Klare Lösung + Bodensatz → <u>nicht löslich</u>	löslich	löslich	löslich
NH ₄ Cl	Klare Lösung + Bodensatz → <u>nicht löslich</u>	löslich	löslich	löslich
NH ₄ OOCH ₃	Klare Lösung + Bodensatz → <u>nicht löslich</u>	löslich	löslich	löslich
KNO ₃	Klare Lösung + Bodensatz → <u>nicht löslich</u>	Klare Lösung + Bodensatz → nicht löslich	löslich	löslich

Aus der Tabelle sollen nun einige gewählte Beobachtungen betont werden. Erstaunlich ist, trotz der ähnlichen Mischbarkeiten und Polarität wie Wasser, dass keines der gewählten Salze sich bei RT

(= Raumtemperatur) löst, weder in Wasser schwerlösliche (bei denen man es schon vermutet hatte), aber ebenso wenig in Wasser leichtlösliche wie NaCl oder KNO_3 (s. Bild 3-12). Gleichermassen verhält es sich mit den NaOH-Pastillen. Trotz des protischen Charakters der IL, vermögen die OH^- -Ionen nicht diese zu Deprotonieren, sondern das NaOH blieb ungelöst (s. Bild 3-12).



Bild 3-12: Löslichkeitsversuche von links nach rechts: NaCl, KNO_3 , BaSO_4 , NaOH

Interessant ist ebenfalls das Löseverhalten gegenüber den schwerlöslichen Carbonaten. BaCO_3 und CaCO_3 lösen sich weder in Wasser, noch in der IL, jedoch in einer Mischung aus beiden ($\sim 50:50$) (s. Bild 3-13).



Bild 3-13: Löslichkeit gegenüber Carbonate von links nach rechts: IL + BaCO_3 , H_2O + BaCO_3 , IL + BaCO_3 + H_2O , IL + CaCO_3 , H_2O + CaCO_3 , IL + CaCO_3 + H_2O

Bei der Zugabe von Wasser vernimmt man während des Auflöserns ein Schäumen, welches ein Indiz für eine CO_2 -Entweichung ist, was zumeist bei der Zugabe von einer Säure zu Carbonaten eintritt. Dies könnte ein erstes Anzeichen für eine Acidität bzw. Protonenabspaltung sein. Was dem jedoch entgegenspricht, ist die

nicht acide Reaktion gegenüber der basischen Salze wie $Mg(OH)_2$ und $NaOH$.

Bemerkenswert ist ebenfalls die Erkenntnis, dass anscheinend Salze mit dem gleichen Kation (Ammonium) sich in der Hitze in der IL lösen (s. Bild 3-14), leichtlösliche Salze mit dem gleichen Anion (Nitrat), jedoch nicht (s. Bild 3-12 KNO_3).

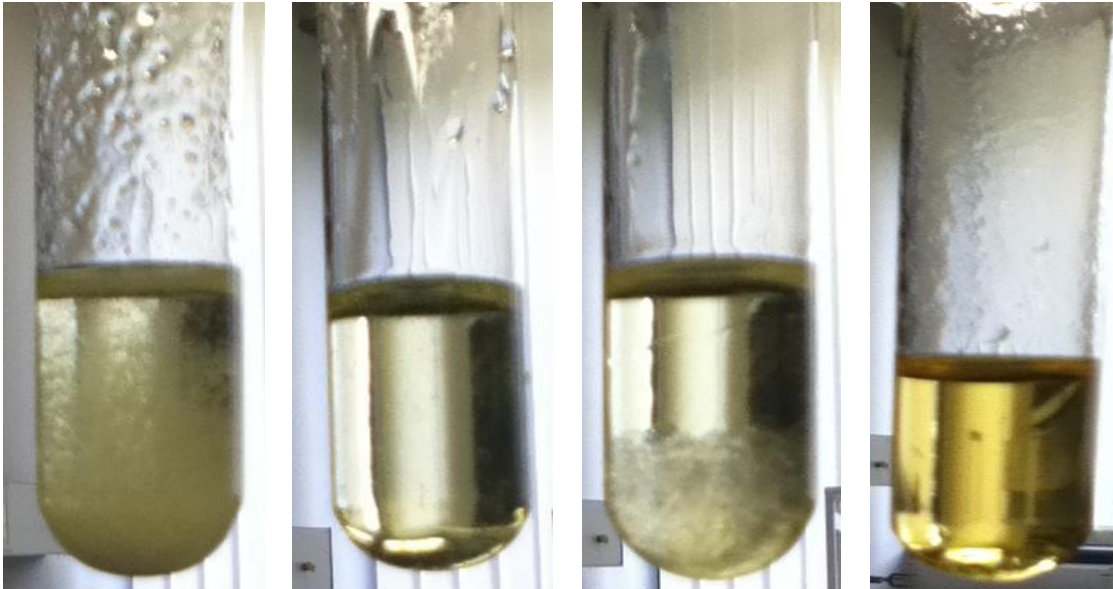


Bild 3-14: Auswahl der Löslichkeit gegenüber Ammoniumsalze von links nach rechts:
IL + NH_4Cl , IL + NH_4Cl nach Wasserbad, IL + $AcOH$, IL + $AcOH$ nach Wasserbad

Auffallend sind ebenso die Reaktionen zwischen der IL und $Na_2S_2O_3$ und KI (s. Bild 3-15). Eine Entweichung von braunes Gas deutet auf entstehende nitrose Gase hin (s. Bild 3-15). Dies würde bedeuten, dass die Nitrationen reduziert werden und das Thiosulfat bzw. Iodid oxidiert. Um das Oxidationsvermögen zu überprüfen, wurde zu der KI versetzten IL eine 2%ige Stärkelösung zugegeben um zu schauen, ob die beobachtete Rotfärbung vom Oxidationsprodukt des KI s, also Iod, herrührt. Zu vernehmen war eine deutliche blau-schwarz Färbung der Lösung (s. Bild 3-15).

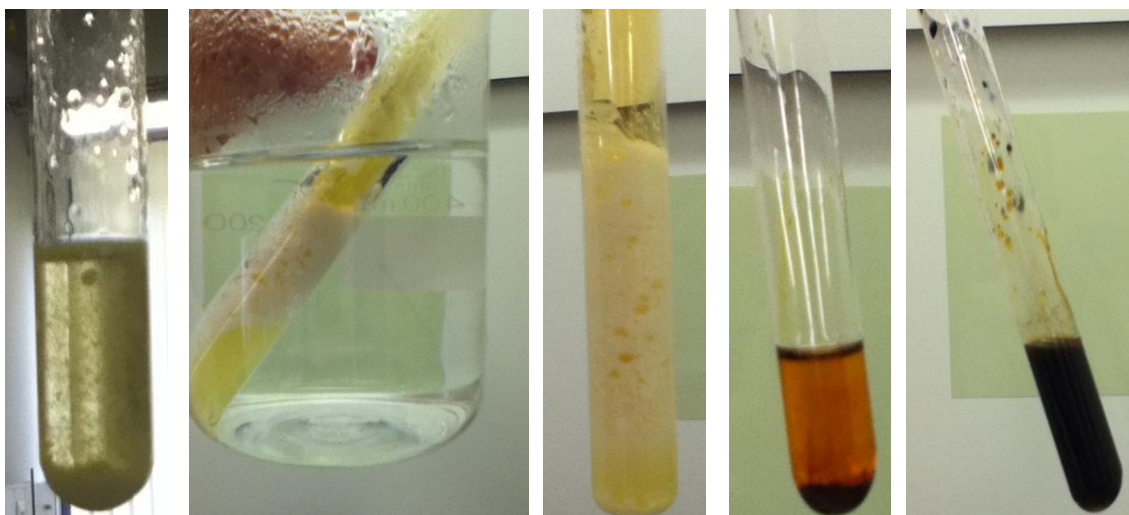


Bild 3-15: Reaktion der IL mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und KI von links nach rechts: IL + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, IL + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ im Wasserbad, IL + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ kurz nach Wasserbad, IL + KI, IL + KI + Stärkelösung

Das somit nachgewiesene Iod mit den entweichenden braunen nitrose Gasen deuten auf eine Reduktion des Nitrats hin.

Auswertung:

Zunächst ist zu sagen, dass die IL ein schlechtes LM für Salze ist, da bei RT keines der Salze sich löst.

Desweiteren kann ebenso wenig Aufschluss über die Acidität gegeben werden, da trotz des protischen Charakters die basischen Salze sich nicht lösen. Hier wird experimentell verständlich warum, wie in Kapitel 2.3 beschrieben, die gängige Aciditätsbetrachtung auf ILs ohne weiteres nicht einfach übertragen werden kann.

Diese Nicht-Löslichkeit, sowie die Löslichkeitsbeobachtungen der Carbonate unterstreichen zudem die auf S. 27 erläuterte These, dass die H^+ -Aktivität in ILs relativ gering ist. Der Versuch zeigte im Prinzip gleiches Ergebnis wie die auf S. 27 beschriebene Beobachtung, dass aus einem System vom Cholinchlorid und Oxalsäure keine CO_2 -Entweichung bei Zugabe von Natriumcarbonat vernehmbar war, erst bei Zugabe von H_2O begann das Schäumen. Gleiches wurde auch in diesem Versuch beobachtet.

Die letzten beiden ausformulierten Beobachtungen (Ammoniumlöslichkeit & Nitratreduktion) untermauern ebenfalls eine bereits erwähnte Annahme aus der Literatur: Die Kationen sind primär für die phys. Eigenschaften verantwortlich und die Anionen für die chemischen (s. S. 28). Nach dem bekannten Leitspruch „Gleiches löst sich in Gleichem“ vermag die IL Ammoniumsalze, sowie

Harnstoff (das NH_2 -Gruppen besitzt) scheinbar durch ihren gleichen „Ammoniumkopf“ zu lösen. Das Nitrat ist dagegen für das Reaktionsvermögen verantwortlich, da sich KNO_3 als analoges Anion nicht in der IL löst, aber das beobachtete Oxidationsvermögen vom Nitrat ausgeht.

Für die Anwendung der ILs ergeben die Ergebnisse natürlich Nachteile, aber ebenso Vorteile. Nachteilig ist z.B. dass zwecks der Nicht-Löslichkeit für leichtlösliche Salze auf herkömmliche LM (wie Wasser) zurückgegriffen werden muss, andersherum betrachtet ist die schlechte Löslichkeit hervorragend geeignet um z.B. Fällungen von in Wasser leichtlöslichen Salzen durchzuführen.

Ein enormer Nachteil besitzt die untersuchte IL in der Anwendung für elektrochemische Prozesse. ILs besitzen in der Regel eine relativ hohe elektrochemische Stabilität bzw. ein breites Potentialfenster [*WAS-07*], [*HOL-02*], [*END-11*], [*BON-96*] weshalb sie gerne als Elektrolyte eingesetzt werden. Durch das Oxidationsvermögen und damit einer geringen elektrochemischen Stabilität kommen solche Anwendungen für das Butylammoniumnitrat nicht in Frage.

3.11 Dampfdruck & Brennbarkeit

Theoretischer Hintergrund:

Der Dampfdruck ist eine temperatur- und stoffabhängige Größe und ist im Prinzip der Druck unterhalb des Umgebungsdruckes, bei dem die Flüssigkeit beginnt in den gasförmigen Zustand überzugehen. Ist der Dampfdruck gleich dem Umgebungsdruck, beginnt die Flüssigkeit zu siedeln. Je höher der Dampfdruck ist, desto größer ist die Affinität eines Stoffes in die Gasphase überzugehen, desto kleiner ist in der Regel der Siedepunkt in einem offenen System. In einem geschlossenen System stellt sich ein Gleichgewicht zwischen flüssiger und gasförmiger Phase ein, daher wird der Dampfdruck nach Einstellung dieses Gleichgewichts auch als Sättigungsdampfdruck bezeichnet. [*CHEh-15*]

Die Brennbarkeit ist eine chemische Eigenschaft, bei der ein Stoff mit Luftsauerstoff unter Freisetzung von Strahlungsenergie reagiert bzw. verbrennt [*CHEi-15*]. Da die Brennbarkeit bei Flüssigkeiten oft mit dem Dampfdruck gekoppelt ist (leicht

entzündliche Stoffe besitzen oft einen höheren Dampfdruck als schwer entzündliche), werden diese beiden Eigenschaften in einem Kapitel zusammengefasst. Der Brennbarkeitsversuch soll zeigen, ob die IL nach Kontakt mit einer Zündquelle sich entzündet und ggf. brennt. Über die Brennbarkeit von ILs sind kaum Publikationen veröffentlicht, über ihren Dampfdruck schon mehr. ILs besitzen einen sehr geringen, oft kaum messbaren Dampfdruck, weshalb sie zu den „green chemicals“ gezählt werden [WAS-07], [DBU-11], [HOL-02], [WIL-02], [PLE-08], [REI-05]. „Green chemicals“ sind im Sinne einer „green chemistry“ (zu deutsch „grüne Chemie“) Chemikalien, die besonders umweltfreundlich und als nicht gefährlich eingestuft sind. Durch ihren geringen Dampfdruck sind somit sowohl Entweichungen aus Anlagen, im Gegensatz zu vieler org. Substanzen, und damit eine Belastung für die Umwelt, als auch Inkorporationen von Lebewesen durch die Atmungswege nicht gegeben, weshalb sie als „green“ eingestuft werden. Anhänger preisen daher die ILs hoch an, da sie durch ihre Anwendungsvielfalt („task-specific“) mit dem Aspekt der Umweltfreundlichkeit viele giftige Substanzen ablösen können und folglich vielerlei Anwendungen und Prozesse potentiell als „green“ gestalten können. Kritiker bemängeln dagegen trotz des geringen Dampfdrucks zum einen, wie in Kapitel 2.4.2 der industriellen Anwendung erwähnt, den hohen Preis der IL, weshalb trotzdem lieber auf günstigere und damit ggf. giftige Substanzen zurückgegriffen wird und zum anderen, dass es bis dato keinerlei ausreichende Befunde und Untersuchungen über die Toxizität gibt. Deshalb mutmaßen die Kritiker, es sei zu übereifrig die ILs direkt als „green“ einzustufen, denn werden einige als hochgiftig und zudem hautresorptiv erkannt oder sind nicht biologisch abbaubar, sind sie alles andere als „green“. [PLE-08], [WAS-07]

3.11.1 Brennbarkeit

Geräte und Chemikalien:

Uhrgläser, Streichhölzer, Pipette, Gummisauger

IL, IL5, IL10, Vergleichssubstanzen (hier Wasser und Aceton)

Durchführung, Beobachtung & Ergebnis:

Erst wurde etwas von der zu untersuchenden Flüssigkeit auf ein Uhrglas gegeben und anschließend ein angezündetes Streichholz zunächst oberhalb der Flüssigkeit gehalten, dann in die Flüssigkeit getaucht und die Beobachtung notiert.

Beim Wasser geschah, wie erwartet, nichts beim angezündeten Streichholz über dem Wasser. Beim Streichholz im Wasser ging dieses aus. Ebenso beim Aceton vernahm man Erwartetes. Bereits überhalb der Flüssigkeit entzündete sich das Aceton und beim Eintauchen des brennenden Streichholzes in die Flüssigkeit entzündete sich das Aceton mit einer kleinen Stichflamme.

Die IL reagierte folgendermaßen auf das brennende Streichholz:

Oberhalb der Flüssigkeit passierte das gleiche wie beim Wasser, nämlich nichts. Ein erstes Anzeichen, dass die IL keine leichtflüchtige und leichtentzündliche Eigenschaft wie das Aceton besitzt und somit vermutlich einen geringen Dampfdruck besitzt. Ein interessantes Ergebnis erhielt man, als das brennende Streichholz in die Flüssigkeit getaucht wurde und in einem weiteren Versuch auf ein brennendes Streichholz die IL getropft wurde. Die IL entzündete sich nicht, das Streichholz ging aber auch nicht aus. Die Flamme des Streichholzes wurde in der Tat kleiner, brannte aber weiter. Zudem stellte man hier auch fest, wie sich etwas braunes Gas bildete, was erneut ein Anzeichen auf nitrose Gase ist. Das oben in 3.10 nachgewiesene Oxidationsvermögen übt sich höchstwahrscheinlich auch hier auf die Brennbarkeit aus, indem durch Oxidation die Flamme aufrechterhalten und dabei das Nitrat reduziert wird.

Erstaunliches ergab sich bei den Lösungen IL5 und IL10. Bei beiden vernahm man über der Flüssigkeit wiederum gar nichts, jedoch brannte das Streichholz in den Flüssigkeiten trotz dessen enthaltenen Wasseranteils weiter. Sicherheitstechnisch ist also hier der Stoff Butylammoniumnitrat als brandfördernd einzustufen!

Auswertung:

Die Verbrennungsreaktion (= chemische Eigenschaft) unterstützt die These, dass die phys. Eigenschaften von den Kationen und die chemischen Eigenschaften von den Anionen abhängen aufs Neue. Durch die entstehenden nitrose Gase ist die brandfördernde

Eigenschaft bzw. das Oxidationsvermögen wieder auf das Nitrat, wie in 3.10 schon festgestellt, zurückzuführen.

Um den Gesichtspunkt auf die Anwendungssicherheit zu legen, ist die IL damit wohl weniger für eine risikofreie Applikation geeignet. Würde man ein solches Szenario auf eine technische Großanlage übertragen, wäre die IL wohl weniger als eine „green chemical“ einzuordnen, da sie im Falle einer Katastrophe (eines Brandes), diese nicht unbedingt eindämmt sondern im Gegenteil eher fördert. Sicherlich müsse man solch einen Versuch auf einen etwas größeren Maßstab übertragen um genaue Aussagen über ein Anwendungsrisiko zu treffen, da die Flamme ja sichtlich kleiner wurde und evt. bei einem größeren Volumen den Brand nicht weiter fördert, sondern im Gegenteil ggf. die Flamme zu erlöschen vermag.

3.11.2 Dampfdruck

Geräte und Chemikalien:

Uhrgläser, Heizplatte, Pipette, Gummisauger, 100ml Zweihalskolben, Korkring, Hebebühne, Schlifftthermometer, Waage, Evakuationsapparatur zur Messung des Sättigungsdampfdruckes (Vakuumpumpe (Membranpumpe), Manometer, 3 Absperrventile, Vakuumschläuche, Glasrohre)

IL, IL5, IL10, Vergleichssubstanzen (hier Wasser und Aceton)

Durchführung & Beobachtung / Messwerte:

In einem Vorversuch wurde zunächst auf einem Uhrglas die zu untersuchende Flüssigkeit aufgetragen, dieses anschließend auf eine Heizplatte gelegt und die Heizplatte auf ca. 100 – 110°C eingestellt.

Wie bei der Brennbarkeit vernahm man erwartete Beobachtungen beim Wasser und Aceton. Im Wasser fingen allmählich an sich Bläschen zu bilden, sichtlicher Dampf stieg auf bis das Wasser zu sieden begann. Beim Aceton begann die Flüssigkeit auf der bereits abgekühlten warmen Heizplatte zu sieden. Eine Dampfentwicklung wie beim Wasser vernahm man nicht, jedoch dass die Pfütze auf dem Uhrglas vollständig verdampfte.

Besitzt die IL einen Dampfdruck, so müsse man ähnliche Beobachtungen wie beim Wasser und Aceton machen. Hier

beobachtete man jedoch weder eine Dampfbildung, noch ein Sieden. Ein zweites Anzeichen für einen geringen Dampfdruck. Bei der IL5 und IL10 registrierte man eine ähnliche Beobachtung wie beim Wasser: Dampf-, Bläschenbildung und leichtes Sieden. Das in der IL enthaltene Wasser scheint so für das beobachtete Verhalten der IL-Lösung verantwortlich zu sein.

Um die Beobachtungen nun anhand von Messdaten zu belegen, wurden die Sättigungsdampfdrücke der Flüssigkeiten mit Hilfe folgender Apparatur bestimmt (s. Bild 3-16):

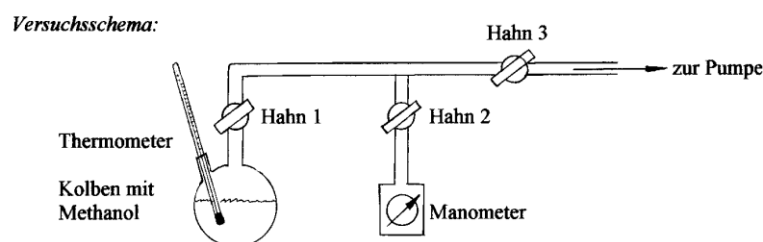


Bild 3-16: Evakuierungsapparatur zur Bestimmung des Sättigungsdampfdruckes [PCPb-13] Dazu wurden zunächst ca. 20 g der Flüssigkeit im Kolben eingewogen und an die Apparatur angeschlossen. Man schloss das Ventil 1, schaltete die Membranpumpe ein und öffnete Ventil 2 und 3. Der Druck der evakuierten Apparatur betrug so im Schnitt jeweils 7 mbar ± 1 mbar. Anschließend wurde Ventil 1 geöffnet und Ventil 3 geschlossen und der Sättigungsdampfdruck am Manometer mit der dazugehörigen Temperatur abgelesen.

Tabelle 3-20: Messwerte der Sättigungsdampfdruckmessung

Dampfdruck in mbar bei entsprechender Temp.				
Wasser 19°C	Aceton 21°C	IL 21°C	IL5 21°C	IL10 21°C
53	260	10	17	21
50	263	10	16	19
52	265	9	16	20

Berechnungen & Fehlerrechnung:

Tabelle 3-21: Mittelwerte und STABWs der Sättigungsdampfdrücke

	Wasser 19°C	Aceton 21°C	IL 21°C	IL5 21°C	IL10 21°C
Mittelwert	52mbar	263mbar	10mbar	16mbar	20mbar
STABW	± 2mbar	± 3mbar	± 1mbar	± 1mbar	± 1mbar

Um die genauen Werte zu erhalten, muss noch der ermittelte Untergrund (die 7mbar ± 1mbar) von der Messwerten abgezogen

werden. Der Fehler ergibt sich dann nach dem Gauß'schen Fehlerfortpflanzungsgesetz durch Addition der absoluten Fehler.

Ergebnis:

Tabelle 3-22: Ergebnis der Sättigungsdampfdruckmessung

	Sättigungsdampfdruck ± Fehler	
<u>Wasser 19°C</u>	45 mbar ± 3 mbar	45 mbar ± 6%
<u>Aceton 21°C</u>	256 mbar ± 4 mbar	256 mbar ± 1%
<u>IL 21°C</u>	3 mbar ± 2 mbar	3 mbar ± 59%
<u>IL5 21°C</u>	9 mbar ± 2 mbar	9 mbar ± 17%
<u>IL10 21°C</u>	13 mbar ± 2 mbar	13 mbar ± 15%

Auswertung:

Der Versuch bestätigt den kaum messbaren Dampfdruck. Der abgelesene Wert von 10 mbar der reinen IL liegt sehr nahe am Untergrund von 7 mbar, sodass ein Fehler von 59% resultiert. Für ein gründlicheres Ergebnis sind feinere Messmethodiken zur Bestimmung des Dampfdruckes für die reine IL nötig. Tendenziell spiegelt es aber den, von den Anhängern der ILs so hoch gepriesenen, niedrigen Dampfdruck wieder.

Die Vorteile die sich aus dem geringen Dampfdruck ergeben, sind bereits im theoretischen Hintergrund geschildert. Im Sinne einer „green chemistry“ mit der Gestaltung von „task-specific“ ILs können somit viele verwendete Substanzen abgelöst werden, die potentiell giftig oder risikobehaftet sind (z.B. wie in Kapitel 2.4.2 den industriellen Anwendungen erwähnt, die Ablösung vom toxischen CS₂ gegen ILs bei der Cellulose-Veredelung).

Ein enormer Nachteil, der sich letztlich wiederum in den Kosten der ILs reflektiert, ist dessen Reinigungsprozess. Normale org. LM können durch einfache Destillation oder Rektifikation in hohen Reinheitsgraden gewonnen werden. Durch das im Kapitel des Synthesekonzepts geschilderte Herstellungsverfahren wird deutlich, dass durch die Mehrstufensynthese Nebenprodukte oder Restedukte der Alkylierung oder Salzmetathese in den ILs enthalten sein können. Die ILs können dann nicht einfach, wie gewöhnlich verunreinigte LM, abdestilliert werden, sondern es braucht wesentlich aufwendigere und dadurch kostenintensivere Verfahren wie Mehrfachextraktionen oder

andernherum die einzelne Abtrennung der Verunreinigungen um die ILs zu reinigen.

Zuletzt ist auch hier erneut zu erkennen, dass Verunreinigungen (Wasser) die phys. Eigenschaften beeinflussen. In Annäherung (da nur für ideale Systeme) setzt sich der Gesamtdampfdruck der wasserzugewetzten ILs nach dem Raoult'schen Gesetz (s. Gleichung 3-23) als Summe aus den reinen Dampfdrücken mal den Stoffmengenanteilen (= Partialdrücke) der Komponenten zusammen, weshalb eine Zunahme des Dampfdruckes bei steigendem Wasseranteil auch zu erwarten war.

$$p_{\text{ges}} = x_{\text{IL}} \times p_{\text{IL}} + x_{\text{Wasser}} \times p_{\text{Wasser}} \quad (\text{Gl. 3-23})$$

mit p_{ges} = Gesamtdampfdruck, x = Stoffmengenanteil und $p_{\text{IL/Wasser}}$ = Sättigungsdampfdruck der reinen Komponente

3.12 Hygroskopie & Flüchtigkeit

Theoretischer Hintergrund:

Die Flüchtigkeit ist eng an den Dampfdruck eines LM gekoppelt. Es ist eine dimensionslose, relative Kennzahl, die die Verdunstung eines LM beschreibt [DOC-15]. Je höher der Dampfdruck eines LM ist, desto größer ist sein Bestreben in die Gasphase überzugehen, desto höher ist in der Regel seine Flüchtigkeit. Wie man im vorherigen Kapitel gesehen hat, wurde für die IL ein sehr niedriger und mit der Apparatur nahezu nicht messbarer Dampfdruck gemessen, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass die IL auch keine Flüchtigkeit aufweist.

Hygroskopie bzw. hygroskopische Stoffe zeichnen sich dadurch aus, Wasser bzw. Feuchtigkeit aus der Umgebungsluft aufzunehmen. Für ILs ist die hygroskopische Eigenschaft besonders von Bedeutung, da, wie man anhand der bisher durchgeführten phys. Eigenschaften gesehen hat, diese deutlich durch Wasser beeinflusst werden.

Die beiden Eigenschaften wurden in einem Kapitel zusammengefasst, weil normale Flüssigkeiten bzw. LM in der Regel mehr oder weniger flüchtig sind und Salze zur Hygroskopie neigen. Da die ILs flüssige Salze sind, ist es interessant zu wissen, wie diese sich verhalten.

Geräte und Chemikalien:

Reagenzgläser, Reagenzglasständer, Pipette, Gummisauger, Waage, 500ml Becherglas

IL, IL5, IL10, Vergleichssubstanzen (hier: H₂O, Aceton, Ethanol, NaCl, CaCl₂)

Durchführung & Beobachtung / Messwerte:

Die Substanzen wurden jeweils in ein Reagenzglas genau eingewogen und anschließend einige Tage stehen gelassen. Das Messprinzip beruht auf einer einfachen Abnahme der Masse, wenn eine Flüchtigkeit vorliegt und einer Massenzunahme bei Hygroskopie. Die Nettogewichte sind in folgender Tabelle 3-23 dargestellt:

Tabelle 3-23: Messwerte der Hygroskopie & Flüchtigkeit

	m(Inhalt) in g am			
	26.03.2015	30.03.2015	01.04.2015	11.05.2015
<u>IL</u>	1,5203	1,5337	1,5343	1,5544
<u>IL5</u>	1,3774	1,3625	1,3514	
<u>IL10</u>	1,4123	1,3771	1,3569	
<u>H₂O</u>	2,1574	2,0290		
<u>Aceton</u>	1,5963	0,0000		
<u>Ethanol</u>	1,0555	0,5458		
<u>NaCl</u>	0,9960	0,9960		
<u>CaCl₂</u>	1,2667	1,3183		

Zudem wurde beobachtet, wie die Viskosität der reinen IL sichtlich abnahm und das Reagenzglas des Acetons nach 4 Tagen komplett leer war.

Berechnungen & Ergebnis:**Tabelle 3-24:** Massendifferenzen & Ergebnis der Hygroskopie & Flüchtigkeitsmessung

	Massendifferenz in g zur Einwaage nach x Tagen			
	nach 4 Tagen	nach 6 Tagen	nach 46 Tagen	Ergebnis
<u>IL</u>	+0,0134	+0,0140	+0,0341	Zunahme
<u>IL5</u>	-0,0149	-0,0260		Abnahme
<u>IL10</u>	-0,0352	-0,0554		Abnahme
<u>H₂O</u>	-0,1284			Abnahme
<u>Aceton</u>	-1,5963			Abnahme
<u>Ethanol</u>	-0,5097			Abnahme
<u>NaCl</u>	±0,0000			konst.
<u>CaCl₂</u>	+0,0516			Zunahme

Auswertung:

Wie zu erwarten war, nahm die Masse der Vergleichsflüssigkeiten ab. Auch, dass das Aceton im Gegenzug zum Wasser sich vollständig verflüchtigte, konnte man aufgrund des hohen gemessenen Dampfdruckes in 3.11.2 schon voraussagen (je höher der Dampfdruck, desto höher die Flüchtigkeit und damit höhere Massenabnahme).

Bei den Salzen bzw. CaCl_2 erhielt man Umgekehrtes. Die Massenzunahme deutet auf eine Feuchtigkeitsaufnahme aus der Umgebung hin. Die Masse an NaCl blieb hingegen bei RT konstant (= konst.), bzw. es nahm kein Wasser auf.

Bei den wasserzugesetzten ILs erkennt man eine Flüchtigkeit bzw. Massenabnahme, die bei steigender Verunreinigung zunimmt. Auch wenn der Ausgang hier ungewiss war, kann dies durch den ermittelten Dampfdruck in 3.11.2 erklärt werden. Je höher der Wasseranteil, desto größer ist auch, nach dem Raoult'schen Gesetz (s. Gleichung 3-23 S.84), der Dampfdruck der ILs, sodass eine höhere Flüchtigkeit bei steigender Verunreinigung resultiert, die vom Wasser herrührt.

Interessant ist das Ergebnis der reinen IL. Diese verhält sich wie normale Salze und nimmt Feuchtigkeit aus der Umgebung auf. Was dies unterstreicht ist, dass die Viskosität sichtbar abgenommen hat (da bei steigendem Wassergehalt die Viskosität abnimmt wie in 3.5 ermittelt wurde).

Dies hat erhebliche Konsequenzen auf die Handhabung. Ist eine Wasserbeimengung unwichtig für die Applikation, soll die Hygroskopie nicht weiter störend sein. Ist der Wasseranteil jedoch entscheidend für die Anwendung, wie zum Beispiel als LM für hydrophile Katalysatoren (s. Kapitel 2.4 Anwendungen), sodass der Katalysator vergiftet oder zerstört werden kann und dies erheblichen Einfluss auf die Reaktion und Ausbeute nimmt, muss für einen wasserfreien Umgang gesorgt werden (z.B. Lagerung der IL mit einem Trockenmittel). Je nach Variation des Kations oder Anions können sich unterschiedlich stark hygroskopische Eigenschaften ergeben, jedoch selbst in den hydrophilsten ILs findet sich häufig ein Wassermassenanteil von bis zu 1,4% wieder. Ohne weitere Gegenmaßnahmen ist Wasser also omnipräsent in ILs. [WAS-07]

3.13 Flüssiger Temperaturbereich

3.13.1 Unteres Limit: Schmelzpunkt

Theoretischer Hintergrund:

Der Schmelzpunkt tritt bei der Temperatur ein, bei dem ein Stoff vom festen in den flüssigen Aggregat übergeht und damit den geordneten Gitterverbund des festen Zustandes verlässt. Das Pendant dazu ist der Gefrierpunkt, bei dem der Stoff vom flüssigen in den festen Aggregatzustand unter Anordnung und Ausbildung eines Kristallgitters übergeht. [CHEj-15]

Wie bereits im Kapitel 2.3 beschrieben, ist die Ausbildung eines stabilen Gitters durch die Sperrigkeit des Kations, Anions und durch die freie Drehbarkeit der Alkylketten eingeschränkt, wodurch relativ niedrige Schmelzpunkte resultieren, sodass die ILs nach ihrer Definition bei oder unter 100°C schmelzen. Das gewählte Butylammoniumnitrat ist ein Analoges zur ersten hergestellten IL, dem Ethylammoniumnitrat, welches bei 12°C schmilzt [WIL-02], sodass eine ähnliche Schmelztemperatur erwartet wird.

Geräte und Chemikalien:

Reagenzgläser, Pipetten, Gummisauger, 250ml Bechergläser, Thermometer

IL, Eis, NaCl, Trockeneis, Aceton, KNO₃, Ammoniumacetat, Ammoniumchlorid

Durchführung, Beobachtung & Ergebnis:

In einem Becherglas wurde zunächst eine NaCl-Eis-Kältemischung angesetzt, anschließend ein Reagenzglas mit der IL ca. daumenbreit befüllt, ein Thermometer in die Flüssigkeit gehalten (Wandkontakt sollte vermieden werden) und in die Kältemischung gestellt. Entgegen aller Erwartung blieb die IL bei -15°C flüssig. Das Einzige was man beobachtete war, dass die Viskosität sichtlich zunahm. Mehrere Versuche mit unterschiedlichen Kältemischungen (z.B. CaCl₂ · 6 H₂O + Eis oder konz. HNO₃ + Eis), führten ebenfalls zu keinem Erfolg.

Erst nach der Verwendung einer Aceton-Trockeneis-Kältemischung beobachtete man eine Erstarrung. Die IL wurde gelb-weiß, trübe und fest. Das Reagenzglas wurde anschließend aus der Kältemischung

genommen und bei RT aufwärmen gelassen. Nach mehreren Durchgängen beobachtete man dabei folgendes:
Zwischen 4°C – 7°C begann die feste IL (s. Bild 3-17) langsam zu schmelzen.



Bild 3-17: Feste IL, die anfängt zu schmelzen bei 6°C

Bei steigender Temperatur beobachtete man, wie sich ein trüber, kristalliner „Brei“ bildet, wobei die Viskosität ab Schmelzbeginn sichtlich abnahm. Zwischen 16°C – 18°C war die IL nicht mehr breiig, sondern nunmehr flüssig, beinhaltete aber immer noch einen trüben, festen Kristallanteil (s. Bild 3-18).

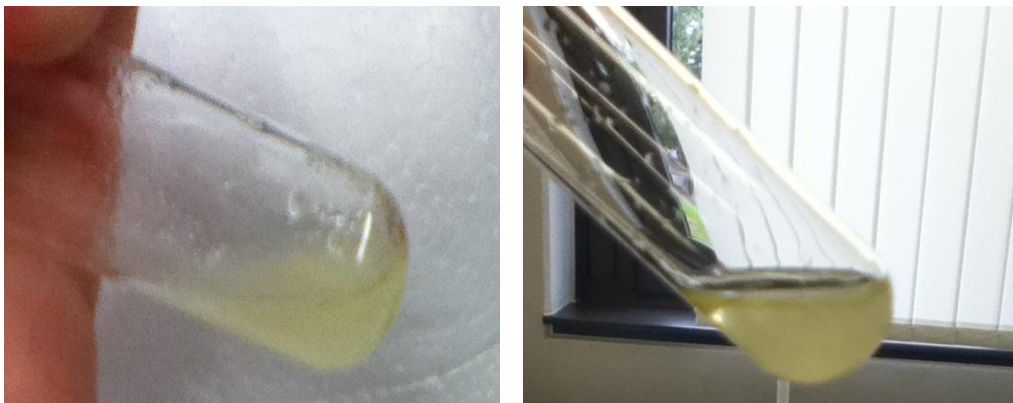


Bild 3-18: Flüssige IL mit klarem (oberen) und kristallinem (unteren) Anteil bei 18°C

Erst zwischen 21°C – 23°C wurde die IL komplett flüssig und klar, enthielt aber immer noch einen kleinen Bodensatz an farblosen bis leicht trüben Kristallen (s. Bild 3-19), welche erst nach Wärmezufuhr (Reagenzglas unter warmes Leitungswasser gehalten) sich lösten.



Bild 3-19: Komplette flüssige IL mit leichtem, farblosen bis schwach trübem Kristallanteil. Nun stellte sich die Frage, ob der Gefrierpunkt (der ja erst bei der Trockeneismischung einsetzte, obwohl eine anfangs verwendete NaCl-Eis-Mischung vollkommen ausgereicht hätte) eine andere Temperatur besitzt, wie der Schmelzpunkt oder einfach ein Kristallisationskeim gefehlt hat. Um dies zu prüfen, wurde die IL mit einer Wasser-Eis-Mischung auf 0°C abgekühlt und mit einem, aus der Trockeneis-Kältemischung erhaltenem, festen IL-Kristallisationskeim versetzt. Die Beobachtung zeigt Bild 3-20:

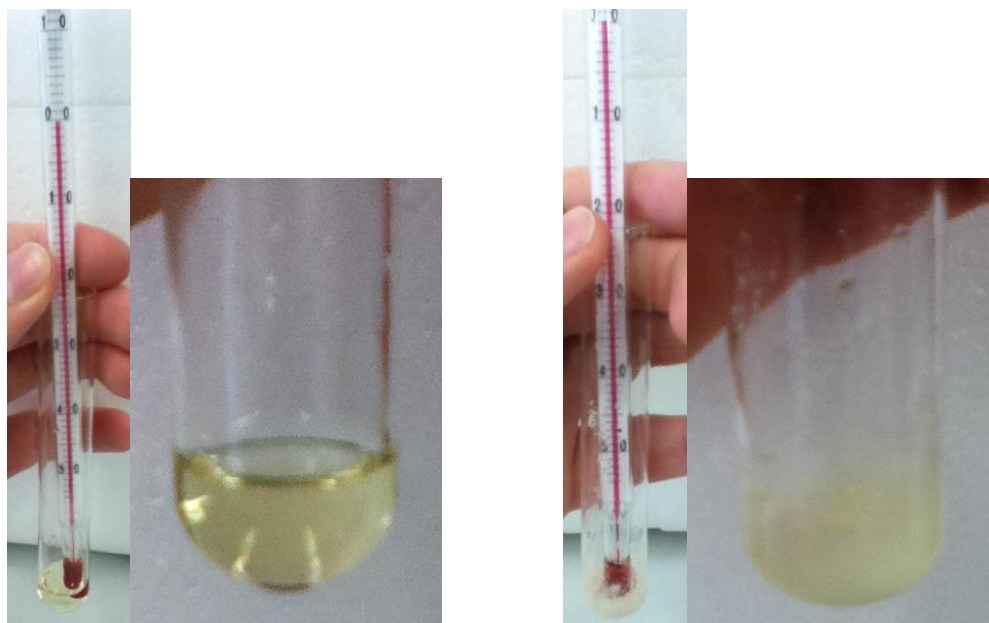


Bild 3-20: links: IL ohne Kristallisationskeim bei 0°C , rechts: IL mit Kristallisationskeim bei 0°C . Dies beweist, dass der Gefrierpunkt doch weitaus höher liegt und bereits eine Wasser-Eis-Mischung, statt Trockeneis, ausreicht, um die

IL zu gefrieren. Es fehlt lediglich ein Kristallisationskeim. Dieser wurde im Anschluss genauer untersucht.

Es wurden mehrere Reagenzgläser mit der IL befüllt, in einem Wasser-Eis-Kältebad auf 0°C abgekühlt und verschiedene Kristallisationskeime hinzugegeben. Tabelle 3-25 zeigt die verwendeten Kristallkeime und das erhaltene Ergebnis:

Tabelle 3-25: Beobachtungen & Ergebnisse verschiedener Kristallisationskeime

Kristallisationskeim	Beobachtung / Ergebnis
Eis	löst sich nach einiger Zeit, keine Trübung → <u>keine Kristallisation</u>
NaCl	Schwimmt in der IL, keine Trübung → <u>keine Kristallisation</u>
KNO ₃	Schwimmt in der IL, keine Trübung → <u>keine Kristallisation</u>
Ammoniumacetat	Schwimmt in der IL, keine Trübung → <u>keine Kristallisation</u>
Ammoniumchlorid	Schwimmt in der IL, keine Trübung → <u>keine Kristallisation</u>
Kratzen an Glaswand	keine Trübung → <u>keine Kristallisation</u>
IL-Keim	Trübung (s. Bild 3-20) → Kristallisation

Die verwendeten Keime wurden bewusst gewählt: Das Kratzen an der Glaswand löst kleine Glassplitter heraus die oft eine Kristallisation bei unterkühlten Stoffen initiiert, das Eis durch sein bereits vorhandenes Kristallgitter, das evt. vermag, dass sich die IL ebenfalls nach diesem ausrichten kann, das NaCl durch sein bestehendes stabiles Kristallgitter, das KNO₃ durch gleiches Anion und große Erwartung bei der Verwendung der Ammoniumsalze, da, wie der Löslichkeitsversuch gezeigt hat, die IL die Salze zu lösen vermag, daher mit diesen Salzen interagiert und ggf. am ehesten durch diese Keime kristallisiert. Alles führte zu einem negativen Ergebnis. Nur ein bereits bestehender IL-Keim vermag es, die IL zum Gefrieren zu bringen.

Um zuletzt zu überprüfen, ob bei ca. 22°C der Schmelzvorgang beendet ist (da die IL hier komplett klar und flüssig mit nur wenigen Kristallen vorlag), wurde der IL bei RT ein IL-Kristallisationskeim zugegeben, wobei man eine leichte Trübung erkannte.

Auswertung:

Aus dem Versuch kann man einen Schmelzbereich festhalten, der bei ca. 5°C anfängt und bis kurz über Raumtemperatur reicht. Bei RT ist der Schmelzpunkt der IL noch nicht erreicht, da die 23°C warme IL komplett flüssig mit ein paar Restkristallen war und man im letzten Versuch (Zugabe eines Kristallisationskeimes bei RT) durch die Trübung erkannte, dass hier immer noch eine Kristallisation eintritt. Erst unter Erwärmung via warmes Leitungswasser wurde die IL komplett flüssig, sodass der obere Punkt des Schmelzbereiches etwas über RT liegen muss. Für eine genaue Schmelzpunktbestimmung wurde anschließend eine DSC-Messung durchgeführt, die im Kapitel 3.13.3 erörtert wird.

Tendenziell lässt sich aus dem Vorversuch jedoch ableiten, dass die verwendete IL, das Butylammoniumnitrat, mit seinem Schmelzbereich per Definition auf alle Fälle zu den ILs zu zählen ist, da es unter 100°C schmilzt. Interessant ist ebenfalls, dass die IL zur Unterkühlung neigt und erst bei Zugabe eines IL-Keims zu kristallisieren vermag. Dies zeigt, dass andere Kristallisationskeime anscheinend nicht befähigt sind die IL zu einem stabilen Kristallgitter zu ordnen, sondern erst, wenn das bereits bestehende spezifische Kristallgitter der IL (durch den IL-Kristallisationskeim) zur unterkühlten Flüssigkeit gelangt, sie sich nur an diesem ausrichten kann.

3.13.2 Oberes Limit: Zersetzungspunkt

Theoretischer Hintergrund:

Das obere Limit des flüssigen Temperaturbereichs gestaltet sich für ILs durchaus interessant. Normale bzw. herkömmliche Flüssigkeiten sind durch einen Siedepunkt (Übergang von der flüssigen in die Gasphase) als Ende des flüssig vorliegenden Aggregats gekennzeichnet. Salze hingegen beginnen zunächst zu schmelzen. Was geschieht also bei den ILs?

Der kaum messbare Dampfdruck aus Kapitel 3.11.2 gibt schon erste Hinweise auf das obere Limit des Flüssigbereiches. ILs besitzen dadurch also eine geringe Affinität in die Gasphase überzugehen, womit ein Siedepunkt unwahrscheinlich ist. Viel eher und auch in der

Literatur beschrieben, ist ihr oberer Flüssigkeitspunkt eine Zersetzung [WAS-07], [HOL-02], [PLE-08], [SCH-11], [HOL-99], [BON-96]. Diese setzt je nach Anion, Kation und Alkylkette bei unterschiedlichen Temperaturen ein [WAS-07]. ILs gelten jedoch in der Regel als sehr temperaturstabil mit Zersetzungspunkten die über 300°C bis 400°C reichen [HOL-02], [SCH-11], [WAS-07], was sie, zu ihren bislang erläuterten phys. Eigenschaften, ebenfalls sehr attraktiv für die Anwendung macht. Wie in 2.3 beschrieben ist die thermische Stabilität für prot. ILs geringer als für aprot., weshalb eine nicht ganz so hohe Zersetzungstemperatur erwartet wird.

Geräte und Chemikalien:

Stativ, Klammern, Muffen, Reagenzglas, Pipette, Gummisauger, Heißluftpistole, Thermometer
IL

Durchführung, Beobachtung & Ergebnis:

Das Reagenzglas wurde ca. daumenbreit mit der IL befüllt und schräg in der Klammer am Stativ fixiert. In die IL tauchte ein fixiertes Thermometer (Berührung mit der Wand sollte vermieden werden). Anschließend wurde die IL mittels einer Heißluftpistole erhitzt. Dabei beobachtete man folgendes:

Zunächst bemerkte man während des Erhitzungsvorgangs nichts (s. Bild 3-21). Erst bei ca. 85°C beobachtete man, wie die IL begann Blasen zu werfen (s. Bild 3-22), was mit weiterer Temperaturerhöhung stärker wurde (s. Bild 3-23), bis die IL bei ca. 190°C brodelnd siedete (s. Bild 3-24).

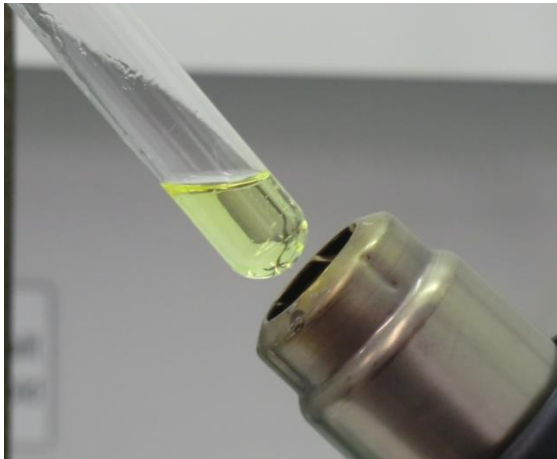


Bild 3-21: Erhitzungsvorgang

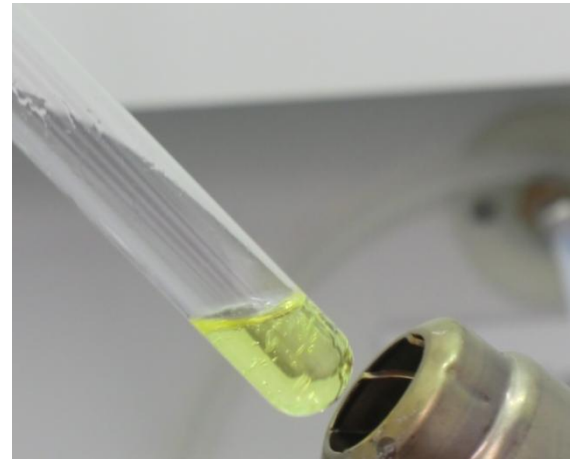


Bild 3-22: Leichtes Blasen werfen

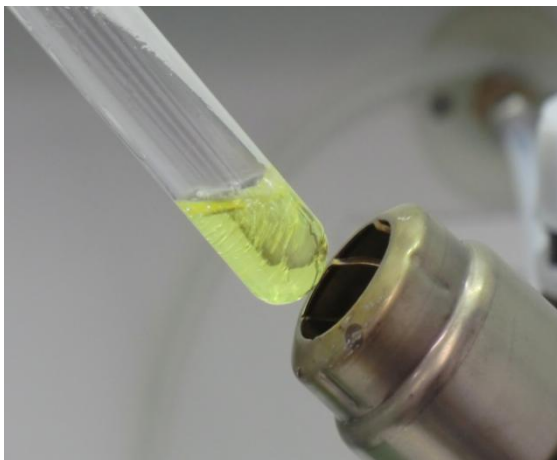
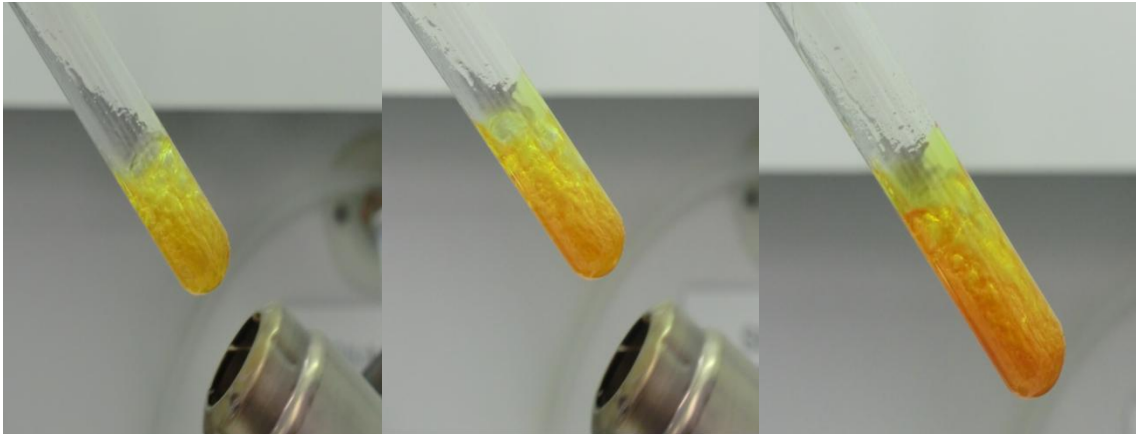


Bild 3-23: Stärkeres Blasen werfen

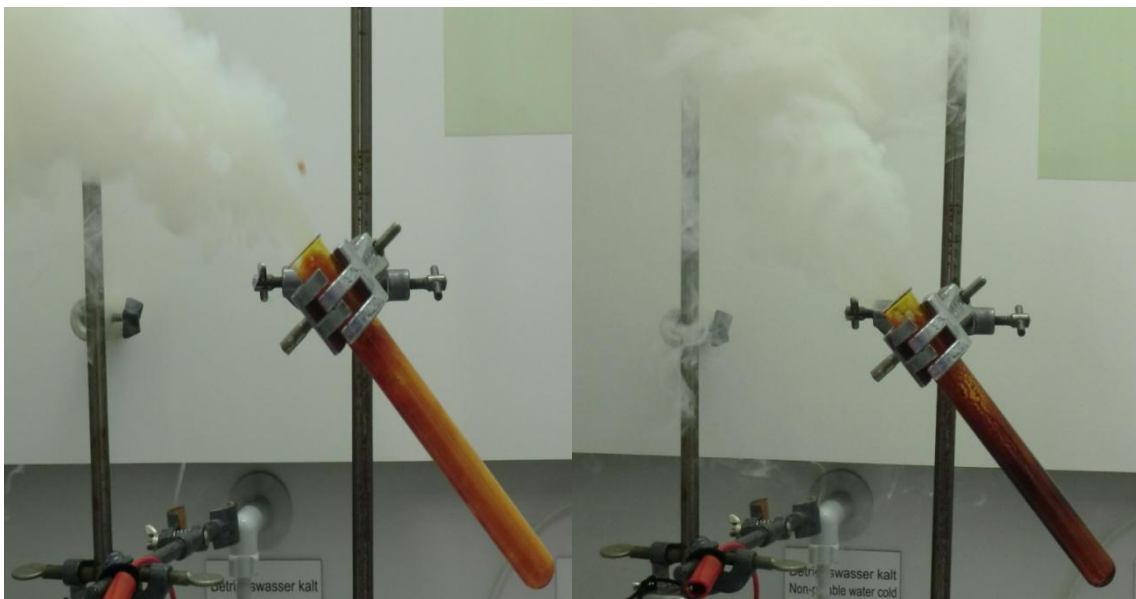
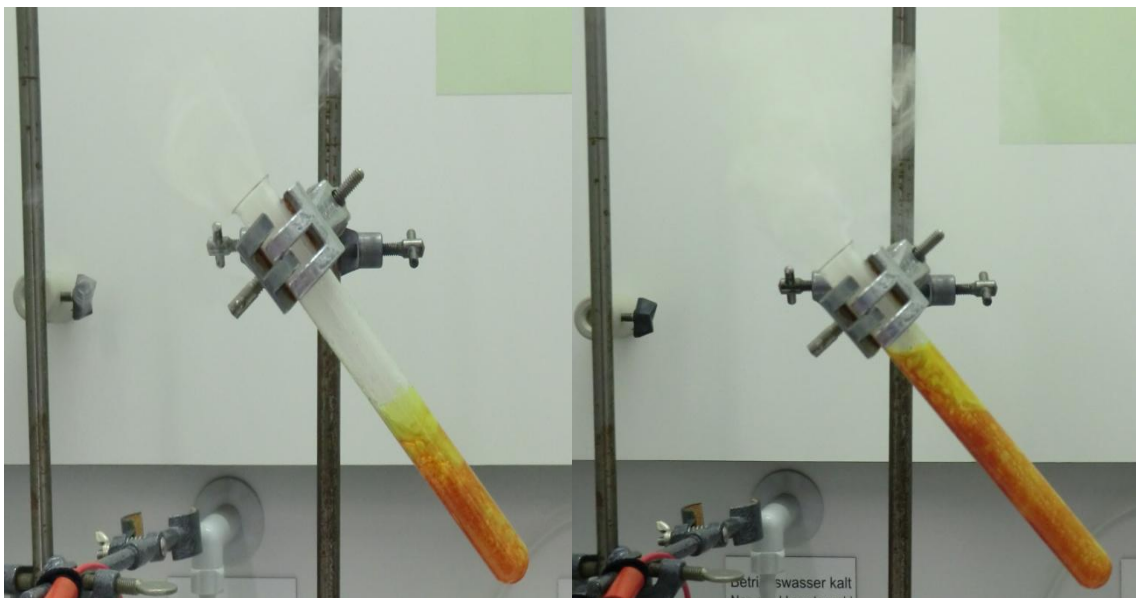


Bild 3-24: Brodeln

Das immer stärker werdende Aufwallen bis zum Brodeln deutet entgegen der Erwartung zunächst eher auf einen Siedepunkt, statt auf eine Zersetzung hin. Erhitzt man jedoch weiter beobachtet man unter nun heftigerem Brodeln und Knistern eine Farbänderung (s. Bild 3-25 bis 3-27) bis folgendes passiert (s. Bild 3-28 bis 3-31):



Bilder 3-25 bis 3-27: Farbänderung



Bilder 3-28 bis 3-31: Zersetzung

Die Bilder sprechen eindeutig für sich. Die eintretende heftige Reaktion und die schwarzen Reaktionsrückstände (s. Bild 3-32) zeigen deutlich, dass eine exotherme Zersetzung stattfand. Die IL besitzt somit einen Zersetzungspunkt der etwas über 190°C, also bei ~200°C liegt.

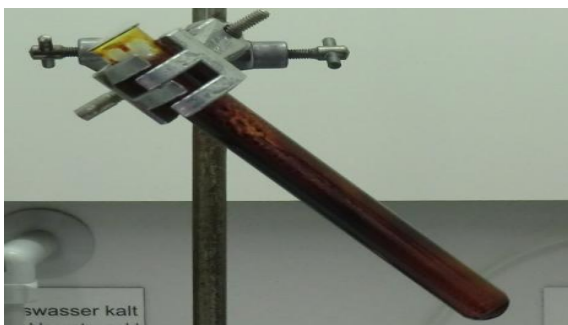


Bild 3-32: Schwarzer Zersetzungsrückstand nach abgeklungener Reaktion

Auswertung:

Der Versuch bestätigt das Auftreten einer Zersetzung. Ebenso zeigt die Zersetzungstemperatur, bei ca. 200°C, dass die IL als protischer Vertreter nicht die thermische Maximalgrenze von 300°C – 400°C, wie sie seine aprot. Verwandten aufweisen, erreicht. Dies macht das Butylammoniumnitrat, analog zu seinem chemischen Reaktionsvermögen durch das NO_3^- , weniger reizvoll in der Anwendung, sodass eher seine aprot. Verwandten für Applikationen, die thermische Beanspruchungen implizieren (wie z.B. Schmiermittel in Maschinen oder LM in großtechnischen Synthesen, bei denen hoch geheizt wird), verwendet werden.

Das beobachtete Siedeverhalten ist auf den auf S.26 beschriebenen Vorgang zurückzuführen. Je mehr die IL thermisch beansprucht wird, desto mehr Energie wird aufgebracht, um die Protonen zur Reversibilität zu zwingen. In einer Rückreaktion entstehen dann vermehrt die Edukte, Butylamin und Salpetersäure, welche in die Gasphase übertreten und so das beobachtete Blubbern hervorrufen. Dies wird dadurch bestärkt, da das auftretende Blubbern bei ca. 85°C beginnt und die Siedepunkte der Edukte bei 78°C (Butylamin) und 86°C (Salpetersäure) [GES-15] liegen.

Der Zersetzungspunkt wurde hier nur tendenziell und grob ermittelt. Für eine genaue Bestimmung wurde im Anschluss eine DSC- und TGA-Messung durchgeführt, was im folgenden Kapitel beschrieben ist.

3.13.3 DSC & TGA

Theoretischer Hintergrund:

Die DSC = Differential Scanning Calorimetry (zu deutsch dynamische Differenzkalorimetrie) ist eine Methode zur thermischen Analyse einer Substanz. Dabei werden ein Tiegel mit der zu untersuchenden Substanz und ein Referenztiegel (ohne Inhalt) in einen thermisch isolierten Heizofen gebracht und einem identischen Temperaturprogramm ausgesetzt. Durch die Änderung der Wärmekapazität der Probe, die bei Phasenänderungen (wie Schmelzen, Verdampfen, Zersetzen, etc.) auftritt, registriert man so die abgegebene bzw. aufgenommene Wärmemenge (exo- oder endotherme Prozesse) der Probe als Differenz zur Vergleichsprobe. Dabei gibt es mehrere Messmethoden: Messung der Temperaturdifferenz (= DTA), Messung der Wärmestromdifferenz und Messung der Leistungsdifferenz. Die im Versuch genutzten DSC-Messgeräte beruhen auf dem letztgenannten Messprinzip. Dabei werden Referenz und Probe in unabhängige Öfen gebracht und während des Temperaturprogramms die Temperatur auf beiden Seiten identisch gehalten. Durch eine Phasenänderung muss so mehr oder weniger elektrische Leistung der Probe zugeführt werden, damit die Temperatur gleich bleibt. Diese notwendige Leistung wird als Funktion der Temperatur aufgetragen. [CHEK-15]

Bei der TGA = Thermogravimetrische Analyse wird die zu untersuchende Probe ebenfalls in einen Tiegel eingewogen und mit einem Referenztiegel (ohne Inhalt) auf eine Mikrowaage gelegt. Durch thermische Behandlung verliert die Probe an Masse (z.B. durch Verdampfen von Komponenten, Zersetzung o.ä.). In einem Temperaturprogramm wird dieser Massenverlust als Differenz zur Referenz als Funktion der Temperatur und der Zeit gemessen. [CHEI-15]

Ziel ist es jetzt, die oben ermittelten Tendenzen der IL einerseits durch die genaueren Messmethoden zu belegen und andererseits die Werte zu spezifizieren.

Geräte und Chemikalien:

Aluminiumtiegel, Waage, Netzsch DSC 200 PC, Shimadzu TGA-50, Shimadzu DSC-50, Pipetten, Gummisauger, Spatel

Trockeneis, IL

Durchführung, Beobachtung & Ergebnis:

Es wurden jeweils ca. 15 mg der IL in einen kleinen Aluminiumtiegel eingewogen (Zersetzung DSC: 14,51 mg, Zersetzung TGA: 17,04 mg, Schmelzpunkt DSC: 13,10 mg) und in einem Temperaturprogramm von 5°C pro Minute erhitzt.

Die Schmelzpunktmessung wurde mit dem Shimadzu DSC-Gerät durchgeführt. Dabei wurde die IL zunächst mit Trockeneis gefroren und anschließend einige der auftretenden trüben Kristalle bei 18°C (s. Bild 3-18 S. 88) eingewogen. Man erhielt folgendes Thermogramm (Temperaturbereich 18°C – 50°C mit 5°C/min unter N₂-Atmosphäre):

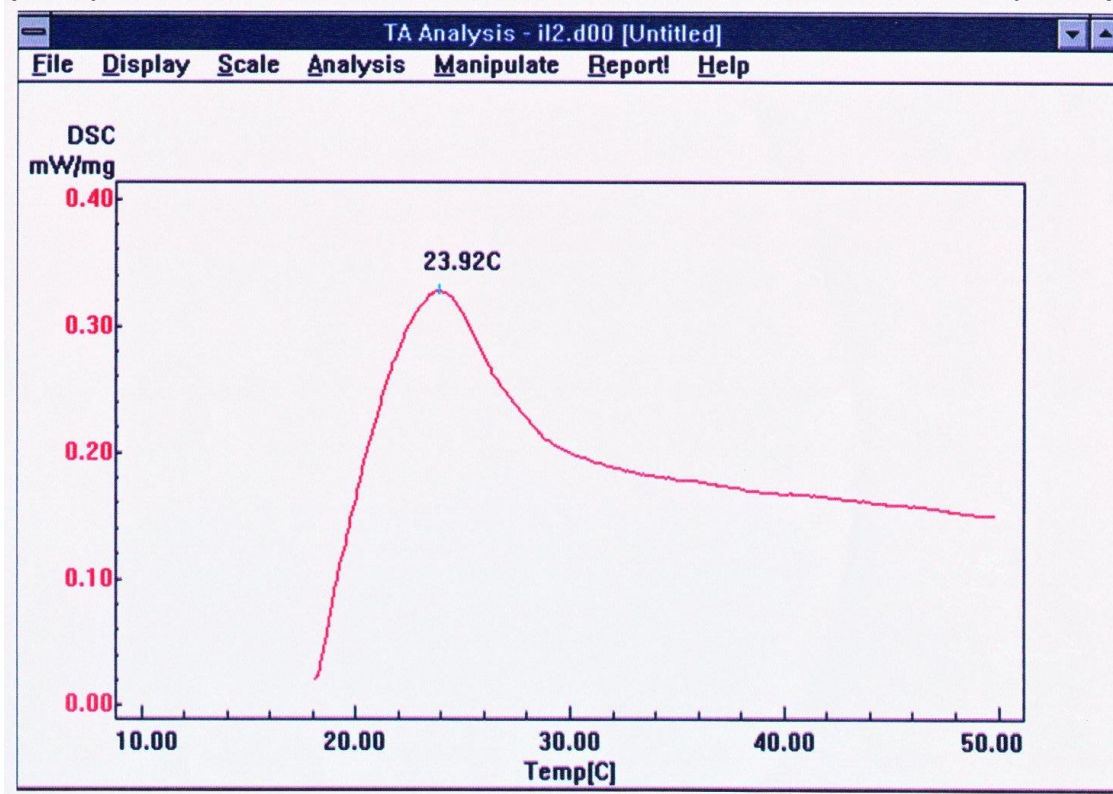


Bild 3-33: DSC-Kurve des Schmelzpunktes

Trotz eines aufgetretenen Tailings ist ein endothermer Peak mit einem Maximum bei 23,92°C erkennbar. Da das Schmelzen ein endothermer Prozess ist und im Vorversuch ein Schmelzpunkt leicht über RT ermittelt wurde, belegt das den Schmelzpunkt für Butylammoniumnitrat bei 23,92°C. Der stark ansteigende Peak, beginnend bereits bei Messbeginn, deutet darauf hin, dass der Schmelzvorgang bereits begonnen hat, wie auch im Vorversuch schon ermittelt wurde (ab ca. 4°C). Für ein besseres Thermogramm müsste

man vor dem Schmelzbeginn die Messung starten, damit ein vollständiger Schmelzpeak erhalten wird. Da das Gerät aber über keine interne Kühlung verfügt, die unter RT geht, war dies somit schwer zu realisieren.

Die erhaltenen Thermogramme der Zersetzungspunktbestimmung sind im Folgenden gezeigt:

Bestimmung via DSC (Temperaturbereich 18°C – 360°C mit 5°C/min unter N₂-Atmosphäre):

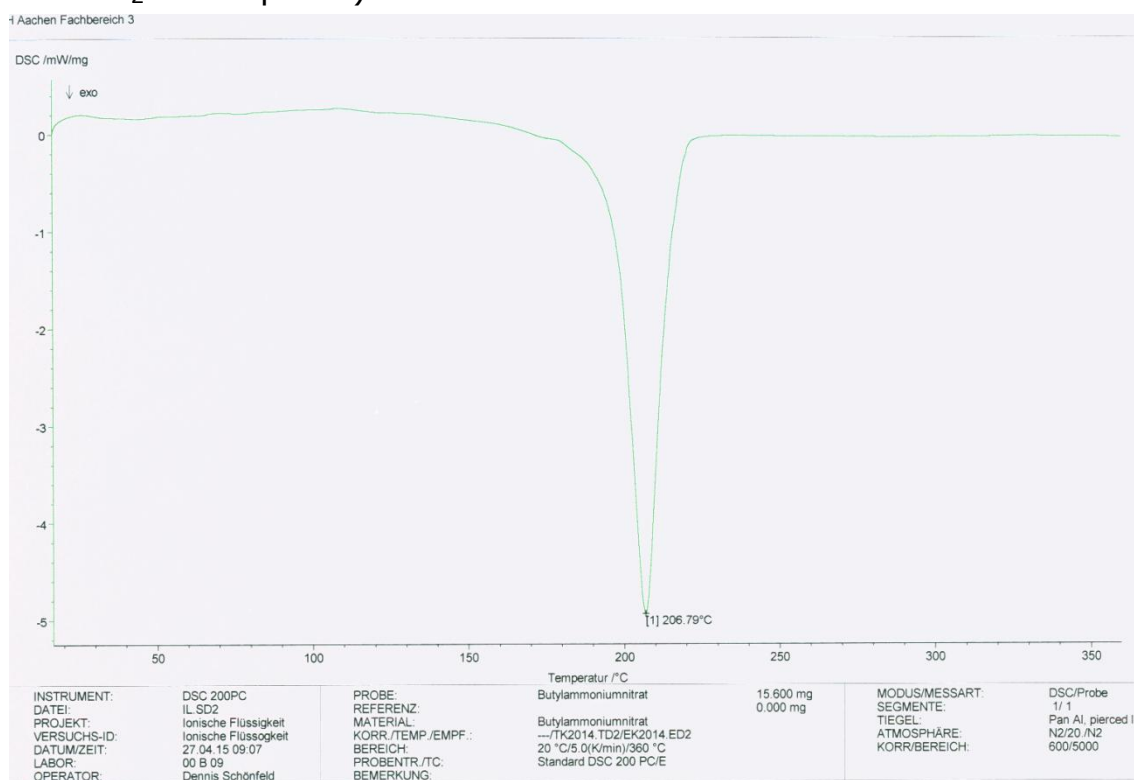


Bild 3-34: DSC-Kurve des Zersetzungspunktes

Das DSC-Thermogramm zeigt eindeutig den einzig auftretenden und exothermen Peak bei 206,79°C. Durch das Thermogramm, die vom Vorversuch erhaltene Erkenntnis und der Schwarzfärbung des Tiegelinhalts wird somit die eintretende Zersetzung belegt.

Bestimmung via TGA (Temperaturbereich 18°C – 360°C mit 5°C/min unter N₂-Atmosphäre):

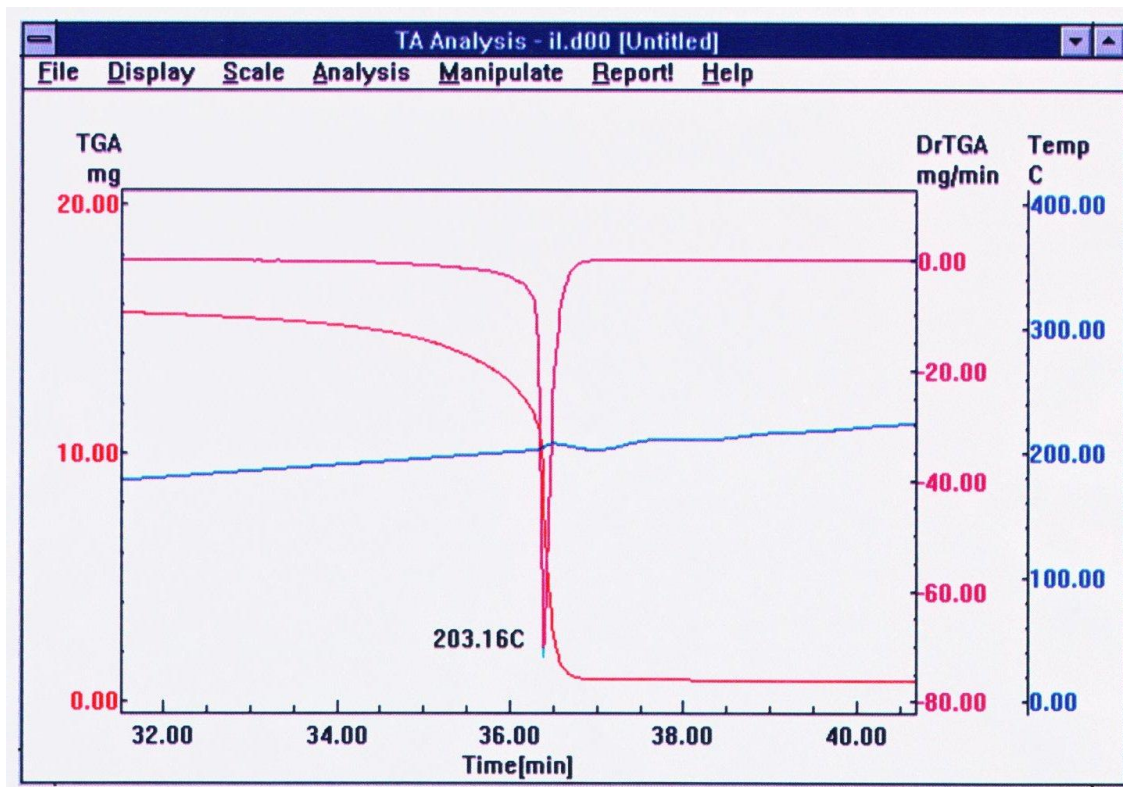


Bild 3-35: TGA-Messung des Zersetzungspunktes

Das Thermogramm zeigt nur einen Ausschnitt des vollständigen Thermogramms, damit der Peak der ersten Ableitung (rosa) von der eigentlichen Messkurve (rot) besser ersichtlicher ist. Die blaue Gerade zeigt das Temperaturprogramm. Das vollständige Thermogramm ist im Anhang zu finden. Die TGA-Messung zeigt eine einzige Massenabnahme bei 203,16°C. Mit oben erhaltenem Ergebnis + Vorversuch ist somit der Zersetzungspunkt bestätigt. Er liegt im Mittel bei 204,98°C ± 2,57°C.

Auswertung:

Die vergrößerten bzw. originalen Thermogramme sind dem Anhang beigefügt (s. A.5 – A.8)

Die Messungen bestätigen sowohl den Schmelzpunkt in der Nähe der RT bei 23,92°C, als auch den eintretenden Zersetzungspunkt über 200°C bei 204,98°C ± 2,57°C.

Für das Butylammoniumnitrat wurde ein ähnlicher Schmelzpunkt wie der des Ethylammoniumnitrats erwartet. Mit einem ca. 12°C höherem Schmelzpunkt entspricht dies der Erwartung. Der leicht höhere Schmelzpunkt ist durch die Van-der-Waals Kräfte erklärbar. Durch die zwei C-Einheiten mehr vermag das Butylammoniumnitrat besser die

Kräfte auszubilden als das Ethylammoniumnitrat mit seiner kurzen Ethylkette, weswegen ein höherer Schmelzpunkt resultiert.

Wie in der Auswertung in 3.13.2 schon beschrieben lässt sich der relativ niedrige Zersetzungspunkt auf den prot. Charakter der IL zurückführen.

Tendenziell zeigen die thermoanalytischen Messungen allerdings einen Schmelzpunkt unter 100°C und das Ausbleiben eines Siedepunktes, sowie Einsetzen eines Zersetzungspunktes, sodass das Butylammoniumnitrat auf alle Fälle zu den ILs gezählt werden kann.

4 Zusammenfassung

Zusammengefasst zeigt die durch Protonierungsreaktion von Butylamin mit Salpetersäure selbst hergestellte IL einen Brechungsindex von $1,4524 \pm 0,0006$, welcher weitaus höher als die eingesetzten Edukte ist. Daher kann davon ausgegangen werden, dass eine neue Substanz, das Butylammoniumnitrat, hergestellt wurde. Die DSC und TGA Versuche belegen zudem, dass das Butylammoniumnitrat mit einem Schmelzpunkt von $23,92^\circ\text{C}$ per Definition (organische Salze die bei oder unter 100°C schmelzen) zu den ILs gezählt werden kann, was das Ausbleiben eines Siedepunktes dafür Einsetzen eines Zersetzungspunktes bei $204,98^\circ\text{C} \pm 2,57^\circ\text{C}$ untermauert, sodass das sämtliche phys. Messungen des Butylammoniumnitrats als ein Vertreter der ILs legitimiert.

Die Dichte beträgt $1,1251 \text{ g/cm}^3 \pm 0,0006 \text{ g/cm}^3$ und liegt damit leicht höher als die von org. LM. Die Viskosität bemisst sich auf $654,2 \text{ mPa}\cdot\text{s} \pm 1,4 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, was Viskositäten von schwerem Maschinenöl ähnelt. Auch die Oberflächenspannung ähnelt, wie schon die Viskosität, mit $32,9 \text{ mN/m} \pm 0,0 \text{ mN/m}$ Grenzflächenspannungen von Ölen. Die ermittelte elektrische Leitfähigkeit von $10,79 \text{ mS/cm} \pm 0,03 \text{ mS/cm}$ ist aus der Sicht einer Flüssigkeit sehr hoch, aus der Sicht einer reinen flüssigen Salzschnmelze jedoch gering.

Die Dampfdruckbestimmung zeigt einen kaum messbaren Dampfdruck, weshalb die ILs, durch die damit einhergehende geringe Inkorporation- und Evaporationsgefahr, zu den „green chemicals“ gezählt werden. Der geringe Dampfdruck macht sich ebenfalls im Hygroskopie- und Flüchtigkeitsversuch bemerkbar. Anstatt einer Flüchtigkeit, die bei vielen Flüssigkeiten mehr oder minder auftritt, dominiert hier der Salzcharakter, indem die IL zur Wasseraufnahme aus der Umgebung neigt. In gleicher Weise zeigt die Polaritätsbestimmung den Einfluss ionischen Charakters. Mit einer Elutionskraft höher als Methanol besitzt das Butylammoniumnitrat daher eine äußerst hohe Polarität.

Interessante Ergebnisse ergaben sich bei den Versuchen der Mischbarkeit mit Flüssigkeiten und Löseeigenschaft für Salze. Durch ihrer hohen Polarität wies die IL eine Mischbarkeit mit erwartungsgemäß polaren LM bis zu einer Elutionskraft von ca. 0,42

auf, ähnlich der des Wassers. Die Emulsionsbildung, die bei einer Mischung aus der IL mit einigen unpolaren LM, plus einer Beimengung von Wasser eintrat, sowie der zarten Gelbfärbungen der unpolaren LM-Phasen, lassen aber ebenso eine geringe Löslichkeit in unpolaren LM, bedingt durch ihren unpolaren Charakter des Alkylrests, erkennen. ILs können daher amphiphile Eigenschaften zugeschrieben werden. Sonderbar ist, dass trotz ihrer hohen Polarität und ähnlichem Mischbarkeitsverhalten wie Wasser, die IL keines der verwendeten Salze, weder in Wasser leichtlösliche, noch in Wasser schwerlösliche, bei RT zu lösen vermag. Jedoch Salze mit analogem Kation (Ammoniumion) zeigen unter Wärmezufuhr (im Wasserbad) eine Löslichkeit in der IL.

Es wurden viele in Publikationen veröffentlichte Beobachtungen auch bei dieser IL festgestellt. Mit der eben erwähnten Löseeigenschaft bestätigt sich z.B. die These, dass das Kation eher für die phys. Eigenschaften und das Anion für die chemischen Eigenschaften verantwortlich ist. Einerseits, wie bereits erwähnt, sind nämlich Salze mit analogem Kation löslich, jedoch das Kaliumnitrat, als analoges Anion, zeigt eine Unlöslichkeit in der IL. Andererseits beobachtete man eine Reaktion mit oxidierbaren Salzen (Natriumthiosulfat und Kaliumiodid). Ein Iod-Stärke-Nachweis, sowie die Bildung von nitrose Gasen lässt somit das Reaktionsvermögen, das vom Nitrat anion ausgeht erkennbar machen. Sein Oxidationsvermögen zeigte sich gleichermaßen im Brennbarkeitsversuch. Ein angezündetes Streichholz brannte selbst in den wasserenthaltenden IL-Lösungen, unter Bildung von nitrose Gasen, weiter, womit die IL als brandfördernd, bedingt durch das chemische Reaktions- bzw. Oxidationsvermögen, das vom Nitrat ausgeht, einzustufen ist.

Weiterhin zeigt die IL, wie in der Literatur aus einem System aus Cholinchlorid und Oxalsäure unter Zugabe von Natriumcarbonat hervorging, ebenfalls eine beobachtete minimale H^+ -Aktivität. Die Löslichkeitsversuche bestärken dies, da die IL trotz ihres protischen Charakters keine basischen Salze wie NaOH oder $Mg(OH)_2$ zu lösen vermag. Ebenfalls tritt bei den Carbonaten, wie im Cholinchlorid-Versuch, keine beobachtete CO_2 -Bildung ein, sondern erst nach

Zugabe eines Co-Solventen, in diesem Falle Wasser. Das bestätigt die beschriebene relativ geringe H^+ -Aktivität.

Darüber hinaus gibt die Arbeit einen theoretischen Überblick über die Entwicklung der ionischen Flüssigkeiten: Angefangen vom frühen 19. Jahrhundert mit der Synthese der ersten IL (Ethylammoniumnitrat), über Chloroaluminat-Schmelzen bis zur Gegenwart der wasser- und luftstabilen ILs, ihre relativ simple Synthese durch Alkylierung oder Protonierung des Edukts zum gewünschten Kation und anschließende Anionenmodifizierung durch Zugabe eines Übergangsmetallhalogenids oder durch Salzmetathese, erste Klassifizierungsversuche nach Anion, Kation, Acidität oder phys. Eigenschaften, sowie ihr breites Anwendungspotential als z.B. LM, Katalysator, Schmiermittel, Trägermaterial, Säurefänger, Elektrolysebad, Extraktionsmittel, Kompressionsmittel, Farbaditiv, uvm.

Um an die Anwendungen anzuknüpfen sind, neben den in der Theorie beschriebenen, in den Auswertungen der jeweiligen phys. Eigenschaft Anwendungsmöglichkeiten diskutiert worden, darunter z.B. durch die Polarität Anwendung in der Chromatographie, durch die Mischbarkeit Anwendung als LM, durch die Viskosität Anwendung als Schmiermittel, usw., was ihr Anwendungspotential verdeutlicht. Zuletzt zeigte die Verunreinigungssimulation mit Wasser, dass ausnahmslos jede phys. Eigenschaft durch dieses beeinflusst wird. Damit also optimale phys. Eigenschaften gewährleistet sind, sollten ILs möglichst frei von Verunreinigungen, sofern dies Applikationsrelevant ist, sein.

5 Schlussfolgerung / Fazit

Sicherlich können die ermittelten Ergebnisse nicht 1:1 auf alle ILs übertragen werden, weil das Butylammoniumnitrat nur eines von vielen Vertretern der ILs ist. Es zeigt jedoch tendenziell viele Gemeinsamkeiten, die eine IL ausmacht, wie der geringe Dampfdruck, der geringe Schmelzpunkt, ein Zersetzungspunkt oder die hohe Polarität.

Wenn man bedenkt, dass durch Variation des Anions, des Kations und der Alkylketten rund 10^{18} verschiedene ILs formuliert werden können, können sich durchaus im Einzelnen ggf. spezielle Eigenschaften oder mehr oder weniger stark ausgeprägte phys. Eigenschaften ergeben. Bei der behandelten IL ist dies z.B. durch das Nitratanion gegeben, wodurch die IL ihre Oxidationseigenschaft erhält. Bei einem weniger instabilem Anion, erhielte man im Einzelnen andere Eigenschaften, wie z.B. ein höheres elektrochemisches Potentialfenster. Ebenfalls die Löse- und Mischbarkeitsversuche, wie die einzige Löslichkeit der Ammoniumsalze oder die Mischbarkeitsvermittlung zwischen MEK + Wasser zeigen, sind speziell auf das Butylammoniumnitrat zugeschnitten und können bei anderen ILs stets abweichen.

Nichtsdestotrotz zeigten die Versuche im Groben die einzigartigen phys. Eigenschaften von ILs, die sowohl Charakterzüge einer Flüssigkeit als auch eines Salzes besitzen. Zu nennen sei z.B. die Viskosität, die bedingt durch den Aggregat bei RT stets bei Flüssigkeiten auftritt, aber auch der geringe Schmelzpunkt und eine relativ niedrige Dichte (gegenüber kristallinen Salzen bei RT), die die ILs eher zu den Flüssigkeiten als zu den Salzen zählen lässt. Umgekehrt zeigt die hohe Polarität, der geringe Dampfdruck, die hygroskopische Eigenschaft und ein Zersetzungspunkt durchaus Züge eines Salzes.

Komplett betrachtet macht aber genau dieses Zusammenspiel der Eigenschaften die ILs erst aus. Zumal die elektrische Leitfähigkeit, die sehr hoch für gängige Flüssigkeiten, aber umgekehrt sehr niedrig für reine Salzschnmelzen ist, zeigt, dass die ILs weder zu den Salzen, noch zu den Flüssigkeiten zählen möchten, sondern dass sie, einzigartig wie sie sind, einfach ionische Flüssigkeiten sind.

Mit ihren einzigartigen Eigenschaften, ihrem Variationsvermögen und der Bildung von „task-specific“ ILs, können sie so auf spezielle Aufgaben reguliert werden. Daraus ergibt sich ihre weite Anwendungsbandbreite, wie Anwendungsausschnitte detailliert in der Sektion Anwendung & Anwendungsmöglichkeiten zeigen.

Das größte Problem sind, wie die Versuche zeigen, Verunreinigungen bzw. die Gegenwart von Wasser, die erheblich ihre phys. Eigenschaften einschränken. Durch ihren geringen Dampfdruck ist eine einfache Destillation als Reinigungsschritt jedoch nicht möglich, sodass auf aufwändigere Verfahren zurückgegriffen werden muss, was den Preis der ILs in die Höhe treibt.

Dies ist wohl der größte Hinderungsgrund, warum sich ILs noch nicht kommerziell etabliert haben. Gelingt es jedoch zukünftig günstige und verhältnismäßig reine ILs großtechnisch herzustellen und liegen befundete Toxizitätsuntersuchungen vor, sodass die ILs gewissenhaft das Siegel „green“ tragen dürfen, werden die ILs mit großer Wahrscheinlichkeit auf dem Vormarsch sein. Die bisherigen Entwicklungen und Tendenzen sehen auf alle Fälle vielversprechend aus, dass die ILs sich eines Tages im chemischen Alltag und applikationsorientiert beim Verbraucher einfinden und dort Fuß fassen.

6 **Ausblick**

Die Forschungen an den ILs sind bei weitem noch nicht beendet. Es gibt bei den 10^{18} verschiedenen ILs auf alle Fälle noch jede Menge Besonderheiten und Tendenzen zu entdecken.

Aufbauend auf dieser Arbeit könnten zum Beispiel Zusammenhänge zwischen dem Alkylierungsgrad, der Kettenlänge und der phys. Eigenschaften eruiert werden. Man kann z.B. gleiche phys. Untersuchungen am Propyl-, Pentyl-, Hexyl, usw., -ammoniumnitrat durchführen und fernab der Theorie hier ebenfalls an Messwerten erfassen, wie die Eigenschaften durch die Kettenlänge beeinflusst werden. Ebenfalls, da es sich um ein prim. Ammoniumsalz handelt, wie verändern sich die Eigenschaften wenn ein sek., tert. oder quartäres und damit aprotisches Ammoniumsalz vorliegt?

Fernab kann natürlich ein komplett anderes Kation, z.B. ein Imidazoliumion oder in Analogie ein butyliertes Phosphoniumkation, oder anderes Anion untersucht werden und die ermittelten Ergebnisse mit denen in dieser Arbeit verglichen werden.

Ebenso können evt. weitere Zusammenhänge zwischen Verunreinigungen und dem Butylammoniumnitrat (oder generell ILs) erforscht werden, ob sich evt. eine Linearität oder ein anderer mathematischer Zusammenhang bei steigendem Grad der Verunreinigung ergibt (hier konnte man an zwei IL-Lösungen nur die Tendenz der Beeinflussung erkennen. Für einen genauen Zusammenhang sind mehr Lösungen mit steigendem Gehalt an Wasser vonnöten). Nicht nur Wasserverunreinigungen, obwohl diese durch die Omnipräsenz am wichtigsten erscheinen, sondern auch Verunreinigungen von LM, den Edukten oder anderer Beimischungen wie Halogenide können untersucht werden, wie sie sich auf die Eigenschaften ausüben.

Weitere Forschungen können sich z.B. mit der Klassifizierung von ILs befassen. Besonders das unausgereifte Aciditätskonzept der ILs bedarf einer Innovation. Weiterhin sind auf alle Fälle Toxizitätsuntersuchungen nützlich. Wenn sie neben ihrem geringen Inkorporationsrisiko, wegen des geringen Dampfdruckes, zusätzlich keinen Einfluss auf den Metabolismus nehmen und im besten Falle

noch biologisch abbaubar sind, würden die ILs deutlich mehr Beachtung erfahren.

Um den Blickpunkt aus dem Labor abzuwenden und in Richtung Industrie zu schauen, können auch die nach dem Synthesekonzept beschriebenen Synthesen von ILs optimiert werden. Welche der Synthesewege funktionieren einwandfrei und bedürfen wenig Aufwand oder ob und wenn ja, welche Katalysatoren oder einsetzbare LM nehmen positiven Einfluss auf Umsatz, Ausbeute und Reinheit?

Vor allem die Reinheit spielt eine wichtige Rolle, weshalb hier gleichermaßen Forschungen für eine weitestgehend einfache Aufreinigung interessant wären. Das Ganze im Hinblick auch auf ein Scaling-Up. Wie können z.B. möglichst hohe Umsätze oder quantitative Salzmetathesen im großen Maßstab möglichst effizient, rentabel, selektiv und mit einem geringen Verunreinigungsgrad realisiert werden?

Zuletzt zeigt sich auch eine Bandbreite der Untersuchungsmöglichkeiten an der Synthese und Anwendung von „task-specific“ ILs. Wie beeinflussen eingebaute funktionelle Gruppen die Eigenschaften, welche Anwendungsmöglichkeiten ergeben sich daraus und wie kann die Herstellung aufdimensioniert werden?

Hieran wird die Vielzahl der unentdeckten Territorien und damit Forschungsmöglichkeiten, die die ILs bieten, deutlich, die ungefähr das gleiche Ausmaß wie dessen Anwendungspotential annehmen. Sind die ILs jedoch besser untersucht und versteht man sie mehr, können sie dank ihrer Modifizierbarkeit und einzigartigen phys. Eigenschaften zukünftig in vielen Aufgabenbereichen eingesetzt werden, was in der Theorie beispielhaft gezeigt, sowie in den Auswertungen diskutiert wurde und abschließend anhand folgender Illustration zusammenfassend gezeigt werden soll:

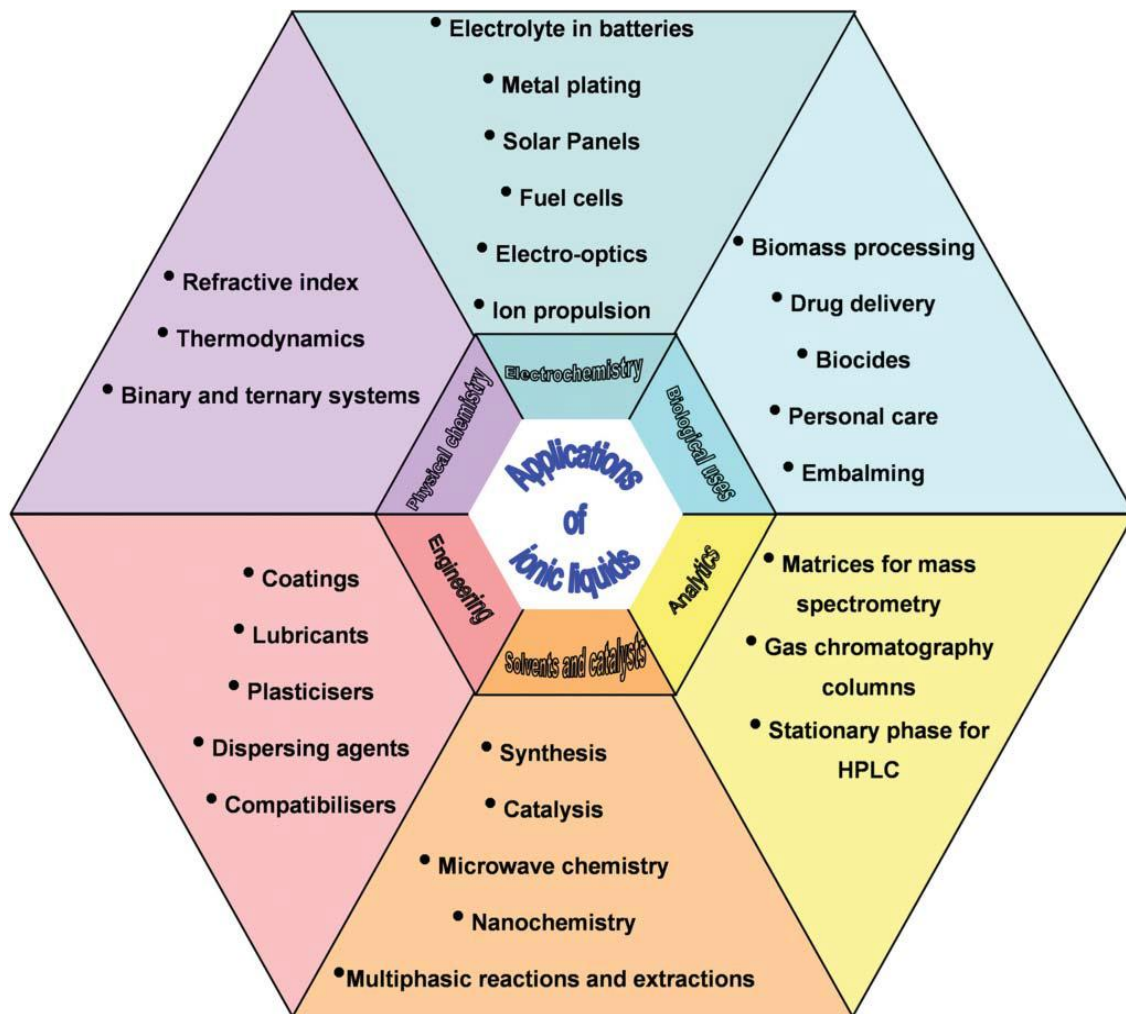


Bild 6-1: Causeway to the future – Die möglichen zukünftigen Einsatzgebiete der ILs [PLE-08]

Quellenverzeichnis

- [DBU-11] Google-Unternehmen: YouTube: Deutsche Bundesstiftung Umwelt DBU: Pionier Ionischer Flüssigkeiten. 30.06.11, <https://www.youtube.com/watch?v=ZQb9yJuIhi8>
- [CHE-14] Pellowska, Maren, Handel, Robin, et. al.: Ionische Flüssigkeiten im Schulunterricht, in: Chemkon, 2014, 21, 3, S. 117 – 122
- [WAS-07] Wasserscheid, Peter, Welton, Tom: Ionic Liquids in Synthesis; 2. Auflage, Weinheim, WILEY-VCH Verlag, 2007
- [WIL-02] Wilkes, John S.: A short history of ionic liquids – from molten salts to neoteric solvents, in: Green Chemistry, 2002, 4, S. 73 – 80
- [PLE-08] Plechkova, Natalia V., Seddon, Kenneth R.: Applications of ionic liquids in the chemical industry, in: Chemical Society Reviews, 2008, 37, S. 123 – 150
- [ABB-08] Abbott, Andrew P., Frisch, Gero, et al.: Metal complexation in ionic liquids, in: Annual Reports on the Progress of Chemistry, Section A, 2008, 104, S. 21 – 45
- [END-11] Endres, Frank: Ionische Flüssigkeiten in der elektrochemischen Abscheidung – Potenzial und Herausforderungen, in: Chemie Ingenieur Technik, 2011, 83, 9, S. 1485 – 1492
- [ANG-12] Angell, C. Austen, Ansari, Younes, et al.: Ionic Liquids: Past, present and future, in: Farady Discussions, 2012, 154, S. 9 – 27
- [GIE-10] Giernoth, Ralf: Ionische Flüssigkeiten für Spezialaufgaben – von der Katalyse bis zur Analytik, in: Angewandte Chemie, 2010, 122, S. 2896 – 2901
- [WAL-14] Walden, Paul: Bull. Acad. Imper. Sci. St. Petersburg, 1914, 8, S. 405 – 422

- [HUR-51] Hurley, F. H., Wier, T. P.: J. Electrochem. Soc., 1951, 98, S. 203 – 212
- [WAS-00] Wasserscheid, Peter, Keim, Wilhelm: Ionische Flüssigkeiten – neue „Lösungen“ für die Übergangsmetallkatalyse, in: Angewandte Chemie, 2000, 112, S. 3926 – 3945
- [JOH-07] Johnson, K. E., Pagni, R. M., et al.: Monatsh. Chem., 2007, 138, S. 1077
- [ABB-04] Abbott, A. P., Boothby, D., et al.: J. Am. Chem. Soc., 2004, 126, S. 9142
- [STA-07] Stark, A., Seddon, K. R.: Kirk-Othmer Encyclopaedia of Chemical Technology; 26. Auflage, Hoboken, New Jersey, A. Seidel, John Wiley & Sons, Inc., 2007, S. 836 – 920
- [HOL-99] Holbrey, John D., Seddon, Kenneth R.: The phase behavior of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborates; ionic liquids and ionic liquid crystals, in: Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, 1999, S. 2133 – 2139
- [BON-96] Bonhôte, Pierre, Dias, Ana-Paula, et al.: Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts, in: Inorganic Chemistry, 1996, 35, 5, S. 1168 – 1178
- [EAR-04] Earle, M. J., Katdare, S. P., et al.: Org. Lett., 2004, 6, S. 707 – 710
- [ORG-15] Reto Müller: Portal für Organische Chemie: Namensreaktionen: Heck-Reaktion. Stand: 06.07.15
<http://www.organische-chemie.ch/OC/Namen/Heck.htm>
- [CHPa-15] Wiley Information Services GmbH: Chemgapedia: CC-Kupplungen: Die Heck-Reaktion. Stand: 06.07.15
http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/6/ac/katalyse/vlu/cc_kupplung.vlu/Page/vsc/de/ch/6/ac/katalyse/cc_kupplung/heck_reaktion.vscml.html

- [HER-99] Herrmann, W. A., Böhm, V. P. W.: J. Organomet. Chem., 1999, 572, S. 141 – 145
- [BÖH-00] Böhm, V. P. W, Herrmann, W. A.: Chem. Eur. J., 2000, 6, S. 1017 – 1025
- [MIA-06] Miao, W., Chan, T. H.: Acc. Chem. Res., 2006, 39, S. 897 – 908
- [MIA-05] Miao, W., Chan, T.-H.: J. Org. Chem., 2005, 70, S. 3251 – 3255
- [SCH-11] Schlücker, Eberhard, Wasserscheid, Peter: Ionische Flüssigkeiten in der Maschinentchnik, in: Chemie Ingenieur Technik, 2011, 83, 9, S. 1476 – 1484
- [DBU-15] Prof. Dr. Markus Große Ophoff: Deutsche Bundesstiftung Umwelt: Beispielhafte Projekte & Schwerpunkte: Ionische Flüssigkeiten – Lösungen für die Zukunft. Stand: 06.07.15
https://www.dbu.de/123artikel25828_341.html
- [CHEa-15] Stefan Knecht: CHEMIE.DE Information Service GmbH: Lexikon: Entschwefelung. Stand: 06.07.15
<http://www.chemie.de/lexikon/Entschwefelung.html>
- [SIG-15] SIGMA-ALDRICH: Chemfiles Volume 5 Article 6: Dr. Matthias Maase, Dr. Klemens Massone, et al.: BASIL™ – BASF's Processes Based on Ionic Liquids. Stand: 07.07.15 <http://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/chemfiles/basil-basf-s-processes.html>
- [CHM-15] Sebastian Wenzel: chemikalien.de das wissenschaftsportal seit 2002: admin: Ionische Flüssigkeiten der BASF bringen Vorteile. 24.06.15,
http://www.chemikalien.de/sonstige/ionische-flssigkeiten-der-basf-bringen-vorteile_1315.html
- [GRA-34] Graenacher, C.: Cellulose solution, US Pat., 1943176, 1934

- [ADL-06] Alder, R., Mayer, H.: Procedure for lubricating and/or cooling a compressor by using ionic liquids, DE Pat., 102005026916, 2006; Kömpf, M.: Mobility under high pressure, Linde Technol., 2006, S. 24 – 26; Adler R.: "The demand is astounding", Linde Technol., 2006, S. 27 – 29
- [REI-05] Reichardt, Christian: Polarity of ionic liquids determined empirically by means of solvatochromic pyridinium N-phenolate betaine dyes, in: Green Chemistry, 2005, 7, S. 339 – 351
- [CHEb-15] Stefan Knecht: CHEMIE.DE Information Service GmbH: Lexikon: Abbe-Refraktometer. Stand: 09.07.15 <http://www.chemie.de/lexikon/Abbe-Refraktometer.html>
- [RAT-12] Prof. Dr. Rath, Walter, Dipl.-Chem. Reißmann, Günter, et al.: Organische Chemie Teil 1 und Teil 2, Praktikumsmanuskript, FH Aachen, Campus Jülich, Fachbereich Chemie und Biotechnologie, Studiengang: Angewandte Chemie, Juli 2012, S. 58
- [CHEc-15] Stefan Knecht: CHEMIE.DE Information Service GmbH: Lexikon: Dichte. Stand: 09.07.15 <http://www.chemie.de/lexikon/Dichte.html>
- [WIS-15] Dr.-Ing. Heiner Grimm: Wasser: Wasser und seine Eigenschaften: Dichte, Dichtetabelle, Anleitung für eine einfache Dichtemessung und –berechnung Mengeneinheiten für Wasser, Dichteanomalie: Wasser und Dichte. Stand: 09.07.15 http://www.wissenschaft-technik-ethik.de/wasser_dichte.html
- [CHEd-15] Stefan Knecht: CHEMIE.DE Information Service GmbH: Lexikon: Viskosität. Stand: 09.07.15 <http://www.chemie.de/lexikon/Viskosit%C3%A4t.html>
- [PHY-15] N. N.: Viskosität, Praktikumsanleitung, Physik-Praktikum I, FH Aachen, Campus Jülich, Fachbereich Energietechnik, Stand: 24.07.15, S. 16 – 18

- [ROT-11] Rotek Handels GmbH: Bürkle GmbH: Viskosität: Viskosität von Flüssigkeiten. 2011, <http://www.rotok.at/produkte/pdf-aktuell/Pumpen/%C3%9Cbersicht%20Viskosit%C3%A4t%20diverser%20Stoffe.pdf>
- [PCPa-13] Prof. Dr. rer. nat. Lauth, Günter: Die Leitfähigkeit starker und schwacher Elektrolyte, Praktikum Physikalische Chemie, FH Aachen, Campus Jülich, Fachbereich Chemie und Biotechnologie, Bachelorstudiengang Angewandte Chemie, 16.09.2013, S. 1
- [CHEf-15] Stefan Knecht: CHEMIE.DE Information Service GmbH: Lexikon: Elektrische Leitfähigkeit. Stand: 13.07.15 http://www.chemie.de/lexikon/Elektrische_Leitf%C3%A4higkeit.html
- [SAR-15] Sartorius: Handbuch der Elektroanalytik Teil 3: Die elektrische Leitfähigkeit: Einige Beispiele für die elektrische Leitfähigkeit unterschiedlicher Stoffe. Stand: 13.07.15 http://www.sartorius.de/fileadmin/fm-dam/DDM/Lab-Products-and-Services/Others/Electrochemistry/Brochures/BRO-ElektroAnalytik_Handbuch_Teil_3-d.pdf
- [CHEh-15] Stefan Knecht: CHEMIE.DE Information Service GmbH: Lexikon: Dampfdruck. Stand: 15.07.15 <http://www.chemie.de/lexikon/Dampfdruck.html>
- [CHEi-15] Stefan Knecht: CHEMIE.DE Information Service GmbH: Lexikon: Brennbarkeit. Stand: 15.07.15 <http://www.chemie.de/lexikon/Brennbarkeit.html>
- [PCPb-13] Prof. Dr. rer. nat. Lauth, Günter: Die Dampfdruckkurve einer reinen Flüssigkeit, Praktikum Physikalische Chemie, FH Aachen, Campus Jülich, Fachbereich Chemie und Biotechnologie, Bachelorstudiengang Angewandte Chemie, 16.09.2013, S. 1 – 4

- [DOC-15] Dr. Frank Antwerpes: DocCheck Medical Services GmbH:
Flexikon: Flüchtigkeit. Stand 15.07.15
<http://flexikon.doccheck.com/de/FI%C3%BCchtigkeit>
- [SPE-15] Thomas Bleck: Spektrum der Wissenschaft
Verlagsgesellschaft GmbH: Lexikon der Physik:
Oberflächenspannung. Stand: 16.07.15
<http://www.spektrum.de/lexikon/physik/oberflaechenspannung/10567>
- [CHEe-15] Stefan Knecht: CHEMIE.DE Information Service GmbH:
Lexikon: Oberflächenspannung. Stand: 16.07.15
<http://www.chemie.de/lexikon/Oberfl%C3%A4chenspannung.html>
- [CEB-15] Dr. Jan M. Reimers: CEBE Reinigungschemie GmbH:
Anwendungstechnik: Oberflächenspannung.
Stand: 16.07.15
http://www.cebechem.com/anwendungstechnik/deutsch/oberflaechenspannung_deutsch.jpg
- [CHEg-15] Stefan Knecht: CHEMIE.DE Information Service GmbH:
Lexikon: Polarität (Chemie). Stand: 17.07.15
http://www.chemie.de/lexikon/Polarit%C3%A4t_%28Chemie%29.html
- [UNI-15] Freie Universität Berlin: Physikalisch-chemisches
Praktikum für Fortgeschrittene: Block III: Kinetik:
Dipolmoment und Molrefraktion. Stand: 17.07.15
http://homepages.uni-regensburg.de/~shi56087/index_files/Dipolmoment.pdf
- [BÖC-97] Böcker, Jürgen: Chromatographie: instrumentelle Analytik
mit Chromatographie und Kapillarelektrophorese;
1. Auflage, Würzburg, VOGEL, 1997

- [CHPb-15] Wiley Information Services GmbH: ChemgaPedia: Praktikumsversuch Farbe: Farbe – Grundlagen – UV/Vis-Spektroskopie. Stand: 17.07.15
http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/13/vlu/praktikum1/farbe.vlu/Page/vsc/de/ch/13/pc/praktikum1/farbe/grundlagen_2.vscml.html
- [ORG-12] Prof. Dr. Rath, Walter: Analytik Organischer Substanzen im Rahmen des Praktikums, Organische Chemie 1 und Organische Chemie 2, FH Aachen, Campus Jülich, Fachbereich Chemie und Biotechnologie, Juli 2012, S. 5
- [CHEj-15] Stefan Knecht: CHEMIE.DE Information Service GmbH: Lexikon: Gefrierpunkt. Stand: 20.07.15
<http://www.chemie.de/lexikon/Gefrierpunkt.html>
- [GES-15] Dr. Joachim Breuer: DGUV – Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung: IFA – Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung: GESTIS-Stoffdatenbank: „Butylamin“ / „Salpetersäure“. Stand: 24.07.15
[http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/000000.xml?f=templates\\$fn=default.htm\\$vid=gestisdeu:sdbdeu\\$3.0](http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/000000.xml?f=templates$fn=default.htm$vid=gestisdeu:sdbdeu$3.0)
- [CHEk-15] Stefan Knecht: CHEMIE.DE Information Service GmbH: Lexikon: Dynamische Differenzkalorimetrie. Stand: 21.07.15
http://www.chemie.de/lexikon/Dynamische_Differenzkalorimetrie.html
- [CHEl-15] Stefan Knecht: CHEMIE.DE Information Service GmbH: Lexikon: Thermogravimetrische Analyse. Stand: 17.07.15
http://www.chemie.de/lexikon/Thermogravimetrische_Analyse.html
- [DEE-06] Deetlefs, M., Hakala, U., et al.: unpublished results, 2006

- [ESL-11] Eslamimanesh, Ali, Gharagheizi, Farhad, et al.: Artificial Neural Network modeling of solubility of supercritical carbon dioxide in 24 commonly used ionic liquids, in: Chemical Engineering Science, 2011, 66, S. 3039 – 3044
- [IOLa-15] Dr. Thomas Schubert: IoLiTec Ionic Liquid Technologies GmbH: Ionische Flüssigkeiten: 1-Ethylpyridinium. Stand: 29.06.15
http://www.iolitec.de/images/stories/structure/IL_0171.gif
- [TAK-86] Takahashi, T., Koura, N., et al.: Denki Kagaku, 1986, 54, S. 263 – 268; Takahashi, T., Saeki, I., et al.: Nisshin Steel Technical Report, 1989, 60, S. 36; Takahashi, T., Koura, N., et al.: Plasma Ions, 1999, 2, S. 91 – 105; Carlin, R. T., Wilkes, J. S.: Chemistry of Non-Aqueous Solutions: Current Progress; 1. Auflage, New York, WILEY-VCH, 1994, S. 277 – 306
- [CHE-15] ChemicalBook Inc.: CAS 16436-29-6: Tetrahexylammoniumbenzoat Produkt Beschreibung: GIF. Stand: 29.06.15
<http://www.chemicalbook.com/CAS%5CGIF%5C16436-29-6.gif>
- [IOLb-15] Dr. Thomas Schubert: IoLiTec Ionic Liquid Technologies GmbH: Ionische Flüssigkeiten: 1-Ethyl-3-Methylimidazolium. Stand: 29.06.15
<http://www.iolitec.de/Ionische-Fluessigkeiten/1-ethyl-3-methylimidazolium.html>
- [WIKa-15] Stand: 01.07.15
<https://en.wikipedia.org/wiki/Trifluoromethanesulfonate#/media/File:Triflate.png>
- [WIKb-15] Stand: 01.07.15
<https://en.wikipedia.org/wiki/Trifluoromethanesulfonate#/media/File:Triflate-anion.png>

- [ORG-01] Becker, Heinz G. O., et al.: Organikum Organisch-chemisches Grundpraktikum; 21. Auflage, Weinheim WILEY-VCH, 2001
- [WIKc-15] Stand 02.07.15
<https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/9/93/Choline-chloride-skeletal.png/200px-Choline-chloride-skeletal.png>
- [WIKd-15] Stand 02.07.15
https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/1/1b/Oxalic_acid.png/220px-Oxalic_acid.png
- [INT-15] Andreas Jaeck: Internetchemie.Info ChemLin: Chemie Lexikon: Reichardt-Farbstoff. Stand 16.07.15
<http://www.internetchemie.info/chemiewiki/images/e/ed/Reichardt-farbstoff.jpg>
- [HOL-02] Holbrey, John D., Reichert, W. Matthew: Efficient, halide free synthesis of new, low cost ionic liquids: 1,3-dialkylimidazolium salts containing methyl- and ethyl-sulfate anions, in: Green Chemistry, 2002, 4, S. 407 – 413
- [SciFinder] Cas.org: A division of the American Chemical Society: SciFinder: 58888-50-9. Stand Juni 2015
<https://scifinder.cas.org/scifinder/login?TYPE=33554433&REALMOID=06-b7b15cf0-642b-1005-963a-830c809fff21&GUID=&SMAUTHREASON=0&METHOD=GET&SMAGENTNAME=-SM-O%2fRoYYFMOA53iutgvMQv0op8Pnw7%2bfq%2fe4WS3ic4pA38aoQFSj5ttq8czYcRxBL1&TARGET=-SM-http%3a%2f%2fscifinder.cas.org%3a443%2fscifinder%2f>

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Abkürzungen

AcOH	Essigsäure
aprot.	aprotisch
DCM	Dichlormethan
DEE	Diethylether
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSC	Differential Scanning Calorimetry / dynamische Differenzkalorimetrie
elektr.	elektrisch
EtOH	Ethanol
IL	Ionische Flüssigkeit
ILs	Ionische Flüssigkeiten
IL5	Gemisch aus 95 Massenprozent Butylammoniumnitrat und 5 Massenprozent Wasser
IL10	Gemisch aus 90 Massenprozent Butylammoniumnitrat und 10 Massenprozent Wasser
konst.	konstant
konz.	Konzentriert
LM	Lösemittel
MEK	Methylethylketon
MeOH	Methanol
org.	organisch
phys.	physikalisch
prim.	primär
RT	Raumtemperatur
sek.	sekundär
Temp.	Temperatur
tert.	tertiär
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
VE	vollentsalzt / deionisiert

Symbole

A	Fläche	[m ²]
α	Einfalls- bzw. Ausfallswinkel	[°]
α_g	Grenzwinkel	[°]
C	Zellkonstante	[m ⁻¹]
c	Konzentration	[mol/L]
d	Durchmesser	[m]
Δ	absoluter Fehler	[± Einheit]
δ	relativer Fehler	[± %]
η	dynamische Viskosität	[Pa·s]
F _a	Auftriebskraft	[N]
F _G	Gewichtskraft	[N]
F _r	Reibungskraft	[N]
g	Normalfallbeschleunigung	9,81m/s ²
κ	spezifische Leitfähigkeit	[S/m]
l	Länge	[m]
Λ_m	molare Leitfähigkeit	[S·m ² ·mol ⁻¹]
M	Molarität	[mol/L]
m	Masse	[kg]
n _{1,2}	Brechungsindex	-
n _D ^{xx}	Brechungsindex bei Temp. xx	-
p _{ges}	Gesamtdampfdruck	[Pa]
p _{IL,H2O}	Sättigungsdampfdruck	[Pa]
π	Kreiszahl	3,14159
R	elektrischer Widerstand	[Ω]
r	Radius	[m]
ρ	Dichte	[kg/m ³]
ρ	Spezifischer Widerstand	[Ω ·mm ² ·m ⁻¹]
σ	Oberflächenspannung	[N/m]
T	Temperatur	[°C]
t	Zeit	[s]
V	Volumen	[L]
v	Geschwindigkeit	[m/s]
W	Arbeit	[J]
x	Fallstrecke	[m]
x _{IL,H2O}	Stoffmengenanteil	[%]

Bild- und TabellenverzeichnisBilder

Bild	Bezeichnung	auf S.	Quelle
1-1	Butylammoniumnitrat	11	selbst angefertigt
2-1	1-Ethylpyridiniumbromid	13	IOLa-15
2-2	Phasendiagramm für das System 1-Ethylpyridiniumbromid- AlCl_3	14	HUR-51
2-3	1-Butylpyridiniumchlorid- AlCl_3 - System	14	WIL-02
2-4	Phasendiagramm des 1- Butylpyridiniumchlorid- AlCl_3 - Systems	15	TAK-86
2-5	Tetra-n-hexylammoniumbenzoat	16	CHE-15
2-6	1-Ethyl-3-Methylimidazoliumkation	16	IOLb-15
2-7	Entwicklung der Veröffentlichungen über ILs	18	DEE-06
2-8	Entwicklung der Patente über ILs	18	DEE-06
2-9	Wichtige Arten von Kationen in ILs	19	WAS-00
2-10	Typische Alkylierungsmittel für ILs	19	ORG-01
2-11	Triflate	19	WIKa-15
2-12	Halogenid-, Monoalkylsulfat-, Triflatanion	20	ORG-01, WIKb-15
2-13	Abhängigkeit des molaren Anteils x_m verschiedener Anionenspezies X_n vom Anteil an AlCl_3 in Chloraluminat-Schmelzen	21	WAS-00
2-14	Synthese einer IL	23	WAS-07
2-15	„task-specific“ Kationen und deren Anwendungsbereich	23	WAS-07
2-16	„task-specific“ Anionen und deren Anwendungsbereich	24	WAS-07
2-17	Eutektisches System bestehend aus Cholinchlorid & Oxalsäure	27	WIKc-15, WIKd-15
2-18	Einfluss des Anions auf den Schmelzpunkt mit 1-Ethyl-3- Methylimidazol als Kation	29	CHE-14

2-19	Abhängigkeit des Schmelzpunktes von der Kettenlänge eines 1-Alkyl-3-Methylimidazol-Tetrafluorborats	30	CHE-14
2-20	Anwendung von ILs als LM bei einer Nitrierung von Toluol	32	PLE-08
2-21	IL zur Säurekatalyse	33	GIE-10
2-22	Aktiver Übergangsmetall-IL-Komplex	33	GIE-10
2-23	Zwei ILs die als Ligand für übergangsmetallkatalysierte Reaktionen dienen	33	GIE-10
2-24	Heck-Reaktion in Summe	34	ORG-15
2-25	BASIL-Prozess	37	CHE-14
2-26	Hydrosilylierung von Polydimethylsiloxanen	38	PLE-08
2-27	Hydrosilylierungsprozess	38	PLE-08
2-28	Entfernung von Staubpartikel ohne und mit Zuhilfenahme von ILs & Funktionsweise der Reinigung	39	PLE-08
2-29	Vergleich einer Düse bei der Verwendung einer wässrigen Natriumchloridlösung und einer hydrophilen IL, jeweils nach 10h Benutzung	40	PLE-08
2-30	Rub-Out-Test der TERGO [®] Dispersionsreihe	40	PLE-08
3-1	Reaktion von 1-Butylamin mit Salpetersäure zu Butylammoniumnitrat	43	selbst angefertigt
3-2	Skizze & Foto des Aufbaus der Versuchsapparatur	43	selbst angefertigt
3-3	Skizze & Foto des Aufbaus der Reinigungsapparatur	45	selbst angefertigt
3-4	Lichtbrechung an einer Phasengrenze	47	RAT-12
3-5	Kugelfallviskosimeter	53	selbst angefertigt

3-6	Kohäsionskräfte der Grenzflächenmoleküle und Moleküle im Inneren der Flüssigkeit	59	SPE-15
3-7	2,6-Diphenyl-4-(2,4,6-triphenyl-1-pyridinio)phenolat (Reichardt-Farbstoff)	64	INT-15
3-8	Färbungen der LM nach Zugabe des Reichardt-Farbstoffes	66	selbst angefertigt
3-9	Mischbarkeit mit LM	70	selbst angefertigt
3-10	Emulsionsbildung im Vergleich zur einer reinen IL + H ₂ O Mischung	70	selbst angefertigt
3-11	Mischbarkeitsversuch mit MEK	71	selbst angefertigt
3-12	Löslichkeitsversuche	75	selbst angefertigt
3-13	Löslichkeit gegenüber Carbonate	75	selbst angefertigt
3-14	Auswahl der Löslichkeit gegenüber Ammoniumsalze	76	selbst angefertigt
3-15	Reaktion der IL mit Na ₂ S ₂ O ₃ und KI	77	selbst angefertigt
3-16	Evakuierungsapparatur zur Bestimmung des Sättigungsdampfdruckes	82	PCPb-13
3-17	Feste IL, die anfängt zu schmelzen bei 6°C	88	selbst angefertigt
3-18	Flüssige IL mit klarem und kristallinem Anteil bei 18°C	88	selbst angefertigt
3-19	Komplett flüssige IL mit leichtem, farblosen bis schwach trüben Kristallanteil	89	selbst angefertigt
3-20	IL ohne & mit Kristallisationskeim bei 0°C	89	selbst angefertigt
3-21	Erhitzungsvorgang	93	selbst angefertigt
3-22	Leichtes Blasen werfen	93	selbst angefertigt
3-23	Stärkeres Blasen werfen	93	selbst angefertigt
3-24	Brodeln	93	selbst angefertigt
3-25	Farbänderung	94	selbst angefertigt
3-26			
3-27			

3-28	Zersetzung	94	selbst angefertigt
3-29			
3-30			
3-31			
3-32	Schwarzer Zersetzungsrückstand nach abgeklungener Reaktion	95	selbst angefertigt
3-33	DSC-Kurve des Schmelzpunktes	97	selbst angefertigt
3-34	DSC-Kurve des Zersetzungspunktes	98	selbst angefertigt
3-35	TGA-Messung des Zersetzungspunktes	99	selbst angefertigt
6-1	Causeway to the future – Die möglichen zukünftigen Einsatzgebiete der ILs	108	PLE-08

Tabellen

Tabelle	Bezeichnung	auf S.	Quelle
2-1	Einige Beispiele von ILs-Anionen & deren Umsalzsreagenz	22	WAS-07
3-1	Messwerte der Brechungsindices	48	selbst angefertigt
3-2	Ergebnis der Brechungsindices	49	selbst angefertigt
3-3	Messwerte des leeren Pyknometers	50	selbst angefertigt
3-4	Messwerte des mit Wasser befüllten Pyknometers	50	selbst angefertigt
3-5	Messwerte des mit der IL befüllten Pyknometers	51	selbst angefertigt
3-6	Ergebnis der Dichtebestimmung	52	selbst angefertigt
3-7	Fallzeiten der IL-Lösungen bei Temperatur T	55	selbst angefertigt
3-8	Mittelwerte und STABWs der Fallzeiten	56	selbst angefertigt
3-9	Ergebnis der Viskositätsmessung	57	selbst angefertigt
3-10	Messwerte der Oberflächenspannung	59	selbst angefertigt

3-11	Mittelwerte und STABWs der Oberflächenspannung	60	selbst angefertigt
3-12	Ergebnis der Oberflächenspannungsmessung	60	selbst angefertigt
3-13	Messwerte der elektr. Leitfähigkeit	62	selbst angefertigt
3-14	Mittelwerte und STABWs der elektr. Leitfähigkeit	62	selbst angefertigt
3-15	Ergebnis der Leitfähigkeitsmessung	62, 63	selbst angefertigt
3-16	Elutionskraft der verwendeten LM	66	BÖC-97
3-17	Absorptionsmaxima polarer LM sowie der IL nach Zusatz des Reichardt-Farbstoffes	67	selbst angefertigt
3-18	Beobachtungen & Ergebnisse der Mischbarkeitsversuche	69	selbst angefertigt
3-19	Beobachtungen & Ergebnisse der Löslichkeitsversuche	74	selbst angefertigt
3-20	Messwerte der Sättigungsdampfdruckmessung	82	selbst angefertigt
3-21	Mittelwerte und STABWs der Sättigungsdampfdrücke	82	selbst angefertigt
3-22	Ergebnis der Sättigungsdampfdruckmessung	83	selbst angefertigt
3-23	Messwerte der Hygroskopie & Flüchtigkeit	85	selbst angefertigt
3-24	Massendifferenzen & Ergebnis der Hygroskopie & Flüchtigkeitsmessung	85	selbst angefertigt
3-25	Beobachtungen & Ergebnisse verschiedener Kristallisationskeime	90	selbst angefertigt