

Struktur und Dynamik von ionischen Flüssigkeiten in verdünnten Lösungen

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Rostock



Eliane Schmidt
geb. am 16. Februar 1985 in Rostock

Rostock, März 2015

Verteidigung am 21.07.2015

Gutachter:

Prof. Dr. rer. nat. Ralf Ludwig
Universität Rostock, Institut für Chemie
Abteilung Physikalische und Theoretische Chemie

Prof. Dr. rer. nat. Udo Kragl
Universität Rostock, Institut für Chemie
Abteilung Technische Chemie

„Man muss denen helfen, die sich nicht selbst helfen können.
Und manchmal muss man für die sprechen, die keine Stimme haben.“
aus *Kleine freie Männer* von T. Pratchett

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1. Diffusion	1
1.2. Ionische Flüssigkeiten	2
1.3. Ziel dieser Arbeit	3
2. Diffusion	4
2.1. Was ist Diffusion?	4
2.2. Messung von Diffusionskoeffizienten	5
2.2.1. Diaphragmazelle	5
2.2.2. NMR	6
3. Taylordispersionstechnik	9
3.1. Theorie der Taylordispersionstechnik	10
3.1.1. Kontinuitätsgleichung für binäre Gemische	12
3.2. Experimenteller Aufbau der Taylordispersionstechnik	19
3.3. Auswertung des Experiments	21
3.4. Durchführung der Messungen	22
4. Molekulardynamische Simulation	24
4.1. Grundlagen der molekulardynamischen Simulation	24
4.1.1. Prinzip	24
4.1.2. Wechselwirkungspotentiale	25
4.1.3. Periodische Randbedingungen	27
4.1.4. Thermostate und Barostate	27
4.2. Kraftfelder	30
4.2.1. Lösungsmittel	30
4.2.2. Ionische Flüssigkeiten	33
4.3. Auswertung der Eigenschaften	35
4.3.1. Berechnung der Diffusionskoeffizienten	36

4.3.2.	Berechnung von Paarverteilungsfunktionen	38
4.3.3.	Berechnung der Ionenpaarkonzentration	39
4.4.	Durchführung der molekulardynamischen Simulationen	40
5.	Binäre Diffusionskoeffizienten von Lösungen mit ionischen Flüssigkeiten	41
5.1.	Binäre Diffusionskoeffizienten von wässrigen Lösungen	41
5.2.	Binäre Diffusionskoeffizienten von methanolischen Lösungen	46
5.3.	Binäre Diffusionskoeffizienten von Lösungen in Acetonitril	48
5.4.	Vergleich der binären Diffusionskoeffizienten von ionischen Flüssigkeiten mit gleichem Kation	50
6.	Aktivierungsenergien der Diffusion nach Arrhenius	54
6.1.	Aktivierungsenergien der Diffusion von wässrigen Lösungen	54
6.2.	Aktivierungsenergien der Diffusion von methanolischen Lösungen	55
6.3.	Aktivierungsenergien der Diffusion von Lösungen in Acetonitril	56
6.4.	Vergleich der Aktivierungsenergien	56
7.	Selbstdiffusionskoeffizienten der Lösungsmittel und der ionischen Flüssigkeiten	59
7.1.	Selbstdiffusionskoeffizienten der Lösungsmittel	59
7.2.	Selbstdiffusionskoeffizienten der Kationen und Anionen der ionischen Flüssigkeiten	61
8.	Radien der diffundierenden Spezies	65
9.	Paarverteilungsfunktionen zwischen den Kationen und den Anionen	69
9.1.	Paarverteilungsfunktionen von Bis(trifluoromethylsulfonyl)imidsalzen	71
9.2.	Paarverteilungsfunktionen von 1-Ethyl-3-methylimidazoliummethylsulfat	73
10.	Clusteranalyse	75
10.1.	Beschreibung des Ionenpaares einer ionischen Flüssigkeit	76
10.2.	Anteil der Ionenpaare in den Lösungen	76
10.3.	Bindungskonstellationen für ein Ionenpaar	78
10.4.	Darstellung der Ionenpaarkonstellationen	81
11.	Zusammenfassung und Ausblick	84
11.1.	Experimentelle Arbeiten	84

11.2. Molekulardynamische Simulationen	84
11.3. Ausblick	86
Literaturverzeichnis	87
Abbildungsverzeichnis	99
Tabellenverzeichnis	101
A. Gemessene Diffusionskoeffizienten	102
B. Berechnete Diffusionskoeffizienten	104
Danksagung	105
Lebenslauf	106
Erklärung	109

Abkürzungsverzeichnis

MD	– molekulardynamische Simulation
IL	– ionische Flüssigkeit
$[\text{C}_2\text{MIM}]^+$	– 1-Ethyl-3-methylimidazolium
$[\text{C}_4\text{MIM}]^+$	– 1-n-Butyl-3-methylimidazolium
$[\text{EtSO}_4]^-$	– Ethylsulfat
$[\text{OcSO}_4]^-$	– n-Octylsulfat
$[\text{AlkSO}_4]^-$	– Alkylsulfat
$[\text{NTf}_2]^-$	– Bis(trifluormethylsulfonyl)imid
T	– Temperatur
ϱ	– Dichte
ε	– Dielektrizitätskonstante
c_i	– Konzentration der Komponente i
η	– dynamische Viskosität
t	– Zeit
k_{B}	– Boltzmann-Konstante
R	– universelle Gaskonstante
D_i, D	– Selbstdiffusionskoeffizient der Komponente i
D_{AB}, D	– binärer Diffusionskoeffizient
x_{A}	– Molenbruch des Stoffes A
E_{A}	– Aktivierungsenergie
r	– Radius
$g(r)$	– Paarkorrelationsfunktion

1. Einleitung

1.1. Diffusion

Für das Leben auf der Erde ist es von entscheidender Bedeutung voranzukommen. Was sich nicht selbst fortbewegen kann, wird transportiert. Zunächst denkt man an Großes, das sich bewegt, doch auch im Kleinen findet Transport statt. Wenn sich Moleküle ohne äußere Krafteinwirkung bewegen, dann spricht man von Diffusion. Die Diffusion ist die Triebkraft des Stofftransports pro Zeiteinheit und Fläche.

Die Bedeutung der Diffusion soll an zwei Beispielen veranschaulicht werden: Alle tierischen Lebewesen benötigen zum Leben Sauerstoff. Durch Lungen, Kiemen oder Tracheen gelangt Sauerstoff in den Körper. Da der Partialdruck des Sauerstoffs außerhalb des Körpers größer ist als in ihm, diffundiert dieser in die Zellen. Von dort wird er durch tierartenspezifische Biomoleküle zu den verbrauchenden Zellen transportiert. Der Gradient des Partialdrucks des Sauerstoffs zwischen den Transportflüssigkeiten wie Blut und den Zellen ist hinreichend groß, um durch Diffusion das Gas in die Zellen zu transportieren. Bei der Verstoffwechselung von Sauerstoff entsteht Kohlenstoffdioxid, welches den Körper als Abfallprodukt wieder verlassen muss. Der Partialdruck des Sauerstoffs sinkt auf diese Weise und der von Kohlenstoffdioxid steigt. Das Abfallprodukt wird nun auf umgekehrtem Weg aus dem Körper entfernt, da dort ein geringerer Partialdruck des Kohlenstoffdioxids vorherrscht.

Als zweites wird ein wirtschaftliches Beispiel erläutert: Zur Steigerung der Produktion in der Agrarwirtschaft wird der Boden mit Mineralstoffen, hauptsächlich Stickstoff in Form von Nitrat und Ammonium sowie Phosphor in Form von Phosphat, gedüngt. Der gekörnte Dünger wird maschinell verteilt, durch Wasser gelöst und gelangt in den Boden. Die hochkonzentriert vorliegende Lösung wird auf Grund der Diffusion verdünnt und gelangt in die tieferen Schichten des Bodens. Es ist wichtig, die Diffusionseigenschaften des jeweiligen Minerals zu kennen, da der Dünger auch wieder ausgewaschen werden kann. Somit steht er zum einen nicht der Nutzpflanze zur Verfügung und zum anderen wird er ausgewaschen und belastet die Umwelt. Bei längeranhaltender und

starker Überdüngung gerät der Dünger ins Grundwasser. Dieses muss dann aufbereitet werden oder wird als Trinkwasser nicht mehr verwendet.

Ohne Zweifel ist die Diffusion nicht nur für Lebewesen von entscheidender Bedeutung, sondern spielt auch im technischen und wissenschaftlichen Bereich eine große Rolle. Bis heute ist es nicht einfach, Diffusionskoeffizienten von Reinstoffen und Mischungen vorherzusagen. Es spielen viele Faktoren eine Rolle: Äußere, wie Temperatur und Druck sowie auch stoffspezifische, wie die Art und Stärke der Wechselwirkungen der Moleküle untereinander.

1.2. Ionische Flüssigkeiten

Ionische Flüssigkeiten sind organische Salze, deren Schmelzpunkte unter 373 K liegen. Oftmals sind diese sogar bei Raumtemperatur flüssig. Die Schmelzpunktniedrigung im Vergleich zu anorganischen Salzen wird durch die organische Struktur der Ionen hervorgerufen. Die Kationen können aus einer aromatischen Ringstruktur bestehen (Imidazolium), oder ein anorganisches Kation erhält durch Alkylketten einen organischen Charakter (Tetraalkylammonium). Dieser ambivalente Charakter von ionischen Flüssigkeiten macht die Vorhersage, wie sich eine Substanz in einem Lösungsmittel verhält, sehr schwierig. Beispielsweise lösen sich nur wenige ionische Flüssigkeiten im gesamten Molenbruchbereich mit Wasser, das als gutes Lösungsmittel für Salze gilt. Auch in Toluol, ein klassisches organisches Lösungsmittel, lösen sich nur wenige ionische Flüssigkeiten. Die relativ polaren organischen Solvente wie Methanol sind oft vielversprechender.

Im Zusammenhang mit ionischen Flüssigkeiten spricht man oft von *designer solvents*. Dies rührt daher, dass sich Kationen und Anionen beliebig kombinieren lassen; damit ist die Anzahl der verschiedenen ionischen Flüssigkeiten sehr groß. Durch eine geschickte Auswahl der Ionen lässt sich eine Substanz kreieren, die konkrete Eigenschaften aufweist und somit den gewünschten Anforderungen entspricht. Dazu muss die Stoffklasse der ionischen Flüssigkeiten gründlich erforscht werden. Es ist nicht möglich, alle Kombinationen an Kationen und Anionen systematisch zu testen, so dass es wünschenswert ist, Vorhersagen zu den physikalischen Eigenschaften treffen zu können. Daher ist ein grundsätzliches Verständnis über z.B. die Auswirkungen einer unterschiedlich langen Alkylkette am Imidazoliumkation von entscheidender Bedeutung.

1.3. Ziel dieser Arbeit

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, thermodynamische und strukturelle Einflussfaktoren auf die Diffusion von ionischen Flüssigkeiten in verschiedenen Lösungsmitteln zu untersuchen. Zunächst wurde der Lösungsmiteleinfluss für imidazoliumbasierte ionische Flüssigkeiten in Wasser, Methanol und Acetonitril analysiert. Zur Untersuchung dieser Effekte wurden verschiedene Kationen und Anionen betrachtet. Beim Kation 1-Alkyl-3-methylimidazolium wurde sowohl eine Alkylkette mit zwei (Ethyl) als auch mit vier Kohlenstoffatomen (Butyl) untersucht. Weiterhin wurden zwei verschiedene Anionentypen vermessen: Das Bis(trifluormethylsulfonyl)imid und das Alkylsulfat. Bei letzterem wurde sowohl das Ethyl- und Octylion verwendet. Die Untersuchungen fanden bei Temperaturen zwischen 288 K und 313 K statt.

Zum besseren Verständnis der Lösungen in Bezug auf die jeweilig vorliegende Struktur wurden zusätzlich molekulardynamische Simulationen von $[\text{C}_2\text{MIm}][\text{NTf}_2]$, $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{NTf}_2]$ und $[\text{C}_2\text{MIm}][\text{EtSO}_4]$ in Wasser, Methanol und Acetonitril durchgeführt. Mit Hilfe von Paarkorrelationsfunktionen und Clusteranalysen sollte die Mikrostruktur der unterschiedlichen Salzlösungen detailliert untersucht werden.

2. Diffusion

2.1. Was ist Diffusion?

Zur anschaulichen Betrachtung des Phänomens Diffusion stelle man sich folgendes Experiment vor: Übereinander geschichtet seien salzhaltiges Wasser, zum Beispiel eine Kupfersulfatlösung (blau), und destilliertes Wasser (farblos). Zwischen der blauen und der klaren Lösung ist eine Grenzschicht zu erkennen, die sich während einiger Stunden verbreitert und eine Zone von blass blauer Farbe ausbildet. Diese Verbreiterung entsteht durch Diffusion. Zum Einen bewegen sich Kupfersulfationen in die wässrige Schicht und färben diese von der Grenzschicht her blau und zum Anderen diffundieren Wassermoleküle in die Kupfersulfatschicht und verdünnen diese.

Im Folgenden wird schematisch der Salzfluss, also die Menge Salz, die pro Zeiteinheit durch die Grenzschicht diffundiert, erläutert: Bei einer Verdopplung der Grenzschichtfläche zwischen zwei Lösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen erhöht sich auch der Salzfluss um das Zweifache. Eine Erhöhung des Salzflusses wird ebenfalls durch einen größeren Konzentrationsgradienten zwischen den Lösungen erreicht. Zusammengefasst ergeben diese Vorüberlegungen:

$$\text{Salzfluss} = \text{Diffusionskoeffizient} \frac{\text{Differenz der Konzentrationen in den Lösungen}}{\text{Fläche der Grenzschicht}} \quad (2.1)$$

Der Diffusionskoeffizient ist somit ein Proportionalitätsfaktor mit der Einheit m^2/s . Entdeckt und beschrieben wurde dieser Zusammenhang 1855 von A. FICK [1] und wird als erstes FICKsches Gesetz bezeichnet.

Das zweite FICKsche Gesetz [1, 2] beschreibt das Verhältnis der zeitlichen Konzentrationsänderung $(\partial c / \partial t)$ zu der örtlichen Konzentrationsänderung $(\partial c / \partial x)$ mit dem Diffusionskoeffizienten D als Proportionalitätsfaktor.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (2.2)$$

Die Diffusionskoeffizienten sind stark abhängig vom Aggregatzustand des betrachteten Systems. Bei Gasen liegen sie in der Regel in der Größenordnung von $10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$, bei Flüssigkeiten um $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ und bei Festkörpern bei $10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$. Die Diffusionskoeffizienten der in dieser Arbeit verwendeten ionischen Flüssigkeiten liegen bei ca. $10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ und weisen somit für Flüssigkeiten einen niedrigen Wert auf.

2.2. Messung von Diffusionskoeffizienten

Die Messmethoden zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten werden in stationär, pseudostationär und instationär unterteilt. Die instationären Messmethoden bestimmen die Konzentrationsänderung pro Zeiteinheit. Die in dieser Arbeit verwendete Taylordispersionsmethode gehört zu dieser Kategorie (siehe Kap. 3). Bei den stationären Messmethoden, wie zum Beispiel der NMR, ändert sich die Konzentration mit der Zeit nicht. Die pseudostationären Messmethoden sind den instationären sehr ähnlich, da sich auch hier die Konzentration mit der Zeit ändert. Jedoch erfolgt diese Änderung sehr langsam, so dass die Messungen oft zeitaufwendig sind. Eine der bekanntesten Vertreter dieser Methode ist die Diaphragmazelle.

2.2.1. Diaphragmazelle

Die Diaphragmazelle gehört zu den ersten Apparaturen, mit der Diffusionskoeffizienten gemessen wurden. [3–5] Eine Diaphragmazelle besteht aus zwei Kammern, die mit einer gasförmigen oder flüssigen Mischung aus Stoff 1 und dem Lösungsmittel gefüllt sind. In der unteren Kammer befindet sich die Lösung mit der höheren Dichte. (siehe Abb. 2.1) Diese Kammern werden durch ein Diaphragma, meist eine Glasfritte, getrennt. Die Proben in beiden Zellen weisen unterschiedliche Konzentrationen von Stoff 1 ($c_{1,\text{unten}}$ bzw. $c_{1,\text{oben}}$) auf.

In den Zellen wird der zeitliche Verlauf der Konzentrationsänderung des gelösten Stoff 1 gemessen. Die Messung der Konzentration der Stoffe erfolgt zum Beispiel über ein Refraktometer. Der Diffusionskoeffizient wird über die Differenz der Konzentration des Stoffes 1 zum Start des Experimentes $t = 0$ und zum Zeitpunkt t berechnet.

$$D = \frac{1}{\beta t} \ln \left[\frac{c_{1,\text{unten}}(t = 0) - c_{1,\text{oben}}(t = 0)}{c_{1,\text{unten}}(t) - c_{1,\text{oben}}(t)} \right] \quad (2.3)$$

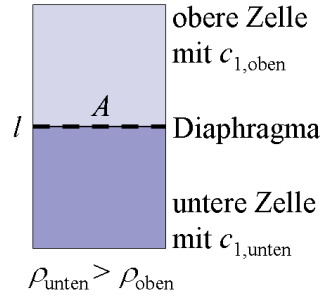


Abbildung 2.1.: Schema der Diaphragmazelle.

β ist eine Gerätekonstante und wird aus den Volumina der Zellen, V_{oben} und V_{unten} , der Fläche A und der effektiven Dicke des Diaphragmas l bestimmt.

$$\beta = \frac{A}{l} \left(\frac{1}{V_{\text{oben}}} + \frac{1}{V_{\text{unten}}} \right) \quad (2.4)$$

Eine Kalibrierung der Apparatur ist notwendig, da sich die Gerätekonstante aus absoluten Messungen nicht präzise bestimmen lässt. Die effektive Dicke des Diaphragmas kann nicht direkt gemessen werden. Eine weitere Herausforderung stellt die Bestimmung der Konzentrationsdifferenzen dar. Diese müssen sehr sorgfältig bestimmt werden und sollten ausreichend groß sein. Eine detaillierte Einführung in die genannten Messmethode findet man bei CUSSLER. [6]

2.2.2. NMR

1965 entwickelten J. E. TANNER und E. O. STEJSKAL die Methode zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten mit Hilfe der NMR. [7–9] Diffusionskoeffizienten von ionischen Flüssigkeiten werden in den letzten Jahren immer häufiger mit der NMR gemessen. [10,11] Während bei den meisten Experimenten binäre Diffusionskoeffizienten D_{AB} durch Konzentrationsänderungen im System ermittelt werden, so ist das Ergebnis dieser Methode der Tracerdiffusionskoeffizient des Stoffes A in B $D_{A/B}$. Bei der Tracerdiffusion wird die Diffusion des detektierbaren Stoffes in einer homogenen Lösung berechnet. Sowohl die Diffusion des Gelösten als auch das Lösungsmittel kann separat ermittelt werden. Selbstdiffusionskoeffizienten D_A^* beschreiben die Diffusion eines Reinstoffes A. In der Praxis wird zwischen Tracer- und Selbstdiffusionskoeffizienten oft nicht unterschieden.

Den Zusammenhang zwischen Tracerdiffusionskoeffizienten $D_{A'B}$ und binären Diffusionskoeffizienten D_{AB} beschreibt die folgende Gleichung [12]

$$D_{A'B} = D_{AB} \frac{\partial \ln c_A}{\partial \ln a_A} \quad (2.5)$$

mit der Aktivität a_A und der Konzentration c_A . Bei Messungen in unendlicher Verdünnung geht die Konzentration gegen Null und der Tracerdiffusionskoeffizient ist gleich dem binären Diffusionskoeffizienten. Verdeutlicht wird dieser Zusammenhang auch in Abb. 2.2, wo zum einen der Tracerdiffusionskoeffizient in der reinen Lösung dem Selbstdiffusionskoeffizienten entspricht und zum anderen bei unendlicher Verdünnung Tracer- und binären Diffusionskoeffizient einander entsprechen.

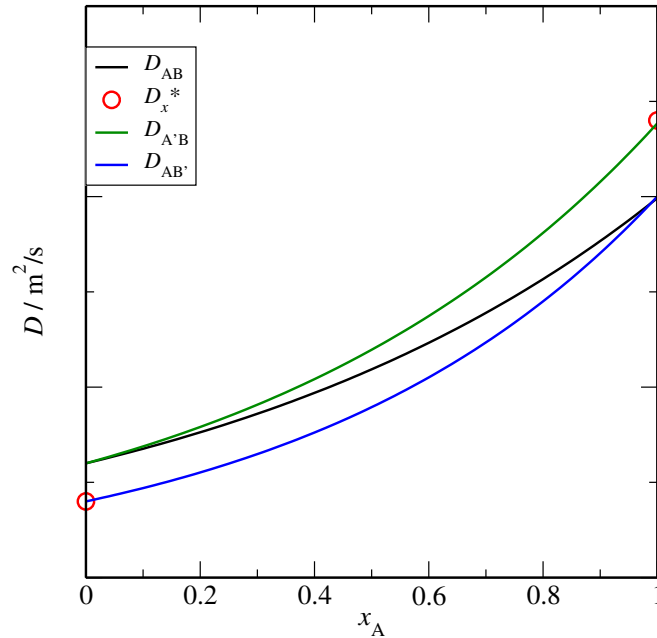


Abbildung 2.2.: Selbstdiffusionskoeffizienten (D_A^* , D_B^*), Tracerdiffusionskoeffizienten ($D_{A'B}$, $D_{AB'}$) und binären Diffusionskoeffizienten (D_{AB}) des Systems AB.

Die Messung des Selbstdiffusionskoeffizienten mittels NMR erfolgt analog der Bestimmung der Spin-Spin-Relaxationszeit (T_2). Bei diesem Experiment werden die Spins zunächst mit Hilfe des Magnetfeldes B_0 , welches in z-Richtung wirkt, in diese ausgerichtet. Ein 90°-Impuls auf das System ändert die Ausrichtung der Spins. (siehe Abb. 2.3, links) Sie präzidieren nun mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten in der x/y-Ebene. Durch den Energietransfer zwischen langsamen und schnellen Spins gleichen

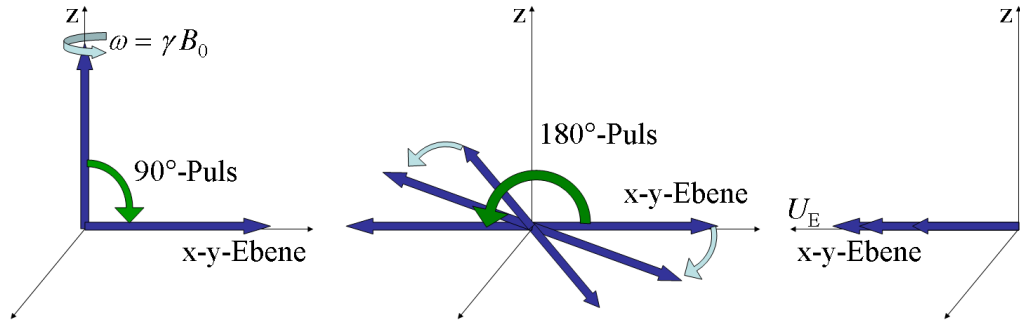


Abbildung 2.3.: Schema der Diffusionsmessung mit der NMR.

sich die Geschwindigkeiten der Spins an, und sie verteilen sich gleichmäßig auf der Ebene. Der Vorgang wird Spin-Spin-Relaxation genannt. (siehe Abb. 2.3, Mitte) Zu deren Messung wird vor der vollständigen Relaxation ein 180°-Impuls auf das System gegeben. Dabei ändert sich die Reihenfolge der präzidierten Spins: Die Langsameren befinden sich an vorderer Position, während die Schnelleren von hinten die Langsameren ein- und überholen. Zu dem Zeitpunkt, an dem die Langsameren und die Schnelleren auf gleicher Höhe sind, ist die gemessene Magnetisierung maximal und wird als Echosignal bezeichnet (siehe Abb. 2.3, rechts). Der mathematische Zusammenhang zwischen der Amplitude der Echospaltung U_E und der Zeitdifferenz zwischen zwei Pulsen Δt lautet:

$$\ln \frac{U_E}{U_0} = -\frac{\Delta t}{T_2} - A\gamma D \Delta t^3 \quad (2.6)$$

Zur Auswertung wird die maximale Spannung nach dem 90°-Puls U_0 , die Gerätekonstante A und das gyromagnetische Verhältnis γ benötigt. Aus einer Auftragung von $\ln(U_E/U_0)$ gegen Δt^3 kann der Selbstdiffusionskoeffizient D ermittelt werden.

3. Taylordispersionstechnik

Bereits vor über 100 Jahren war die Fließgeschwindigkeit in Rohren im wissenschaftlichen Fokus. Man bestimmte sie durch Messung der Zeit, die eine Flüssigkeit für eine bekannte Strecke benötigte. Dabei wurde in die durch das Rohr strömende Flüssigkeit eine Markerflüssigkeit eingespritzt und am Ende des Rohres detektiert. Erweitert wurde das Experiment von GRIFFITH, der die Viskosität von Wasser bei geringer Fließgeschwindigkeit ermittelte. [13] Dabei entdeckte er eine symmetrische Peakverbreiterung der injizierten Markerflüssigkeit. Er stellte fest, dass diese Methode zur Bestimmung von Fließgeschwindigkeiten ungeeignet war, da die Retentionszeit des Peaks nicht mit der Fließgeschwindigkeit in Übereinstimmung gebracht werden konnte. Ursache dieser Phänomene ist die Diffusion. 1953 wurde dieser Sachverhalt von TAYLOR untersucht und er entwickelte eine Theorie, die es erlaubt, Diffusionskoeffizienten zu berechnen. [14, 15] Die mathematische Auswertung wurde anschließend vor allem von ARIS et al. und ALIZADEH et al. verbessert. [16, 17]

Der Aufbau einer Taylordispersionsapparatur ähnelt der einer HPLC-Anlage. Das als mobile Phase bezeichnete Lösungsmittel wird mittels einer Pumpe durch eine Kapillare transportiert. Am Beginn dieser Kapillare wird die Probe injiziert, die anschließend durch die Kapillare fließt und am Ende mittels eines Detektors als Signal oder Peak ausgewertet werden kann. Die Unterschiede beruhen auf den unterschiedlichen Anforderungen, die an die Apparaturen gestellt werden. Mit einer HPLC-Anlage werden Stoffgemische getrennt oder die Konzentration eines Stoffes in der injizierten Lösung bestimmt. Die Verweilzeit der Probe in der Kapillare muss lange genug sein, damit das Stoffgemisch getrennt wird, sollte aber so kurz sein, dass das Signal am Ende so schmal wie möglich ist. Bei der Bestimmung von Diffusionskoeffizienten ist eine lange Kapillare zur Verbesserung der Auswertung des Signals notwendig, da die Probe möglichst lange in der Kapillare diffundieren soll. Weiterhin werden die zu trennenden Stoffe bei der HPLC auf einer stationären Phase zurückgehalten und somit auf Grund ihrer unterschiedlichen Verweildauer getrennt. Im Gegensatz dazu wird die Kapillare der Taylordispersionsapparatur nicht weiter präpariert, da Wechselwirkungen mit der

Kapillarwand nicht erwünscht sind.

Die Vermessung der Diffusionskoeffizienten von ionischen Flüssigkeiten mit der Taylordispersionstechnik fand bisher nur vereinzelt statt. [18–20] In dieser Arbeit wurde sie verwendet, da sie im Vergleich zu einer NMR-Apparatur eine relativ günstige Alternative ist. Weiterhin ist sie im Gegensatz zur Diaphragmamethode, bei der die Zeit zur Erlangung eines Datenpunktes Tage dauern kann, sehr schnell. Damit wären die umfangreichen Messungen dieser Arbeit mit vertretbarem Zeitaufwand nicht möglich gewesen. Mit einem Fehler von 2% ist die Taylordispersionstechnik zur Messung von Diffusionskoeffizienten hinreichend genau. [6]

3.1. Theorie der Taylordispersionstechnik

Die Hauptkomponente der Apparatur ist wie bereits vor 100 Jahren das Rohr, in dem in einen Flüssigkeitsstrom eine Probe eingespritzt wird. Die injizierte Probe wird in der theoretischen Darstellung ohne Ausdehnung behandelt, das heißt, sie steht kreisförmig in einem Rohr mit dem Innenradius R . (siehe Abb. 3.1 A) Anschließend wird die Probe vom parabolischen Strömungsprofil des Flüssigkeitsstroms, meist des Lösungsmittels, mittransportiert und in die gleiche Form gebracht. (siehe Abb. 3.1 B) In der Mitte des Rohres befindet sich der Teil der Probe, der die höchste Fließgeschwindigkeit aufweist, während der Probenteil am Rand sich mit der geringsten Geschwindigkeit fortbewegt. Während die Probe durch das Rohr fließt, diffundieren Probenteilchen aus den mittleren, schnelleren Schichten nach außen und umgekehrt. (siehe Abb. 3.1 C) Es verlangsamt sich der schnelle Ring im Inneren der Kapillare, und im äußeren Teil wird die durchschnittliche Geschwindigkeit erhöht. Die Geschwindigkeiten gleichen sich einander an und der detektierte Peak wird insgesamt schmaler. Durch die Diffusion von Teilchen in Schichten, die eine höhere oder geringere Geschwindigkeit aufweisen als sie selbst, entsteht Reibung. Diese erklärt, dass der Peak für die Strecke mehr Zeit benötigt als es die Fließgeschwindigkeit der mobilen Phase vorgibt. Am Ende der Kapillare resultiert ein fast GAUSSförmiger Peak, aus dem der Diffusionskoeffizient berechnet werden kann. Die axiale Diffusion wird bei diesem Experiment weitestgehend vermieden und deshalb in der Auswertung nicht berücksichtigt.

Im Folgenden wird das Verhalten der Probe in der mit Lösungsmittel gefüllten Kapillare mathematisch beschrieben. [21] Die Probe mit der gelösten Substanz i wird in die Kapillare injiziert. Für die Berechnung wird angenommen, dass sich die Probe über

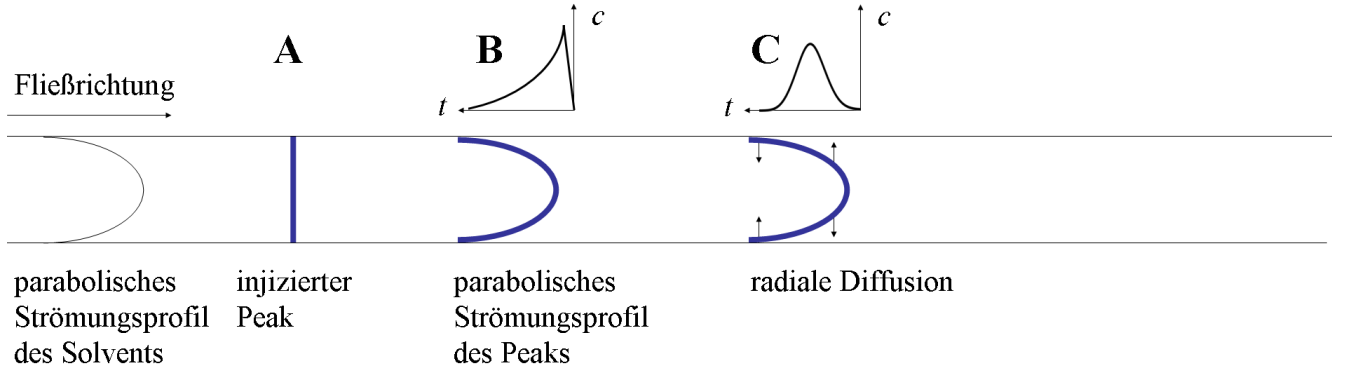


Abbildung 3.1.: Schema der Diffusionsmessung mit der Taylordispersionstechnik.

den gesamten Querschnitt der Kapillare verteilt und dass die Ausdehnung unendlich klein ist. Mathematisch wird dies mit der Deltafunktion $\delta(z_0 - z)$ dargestellt. Die Gesamtteilchenzahl N lässt sich mit Hilfe der Konzentration der Probe c_i und des Radius der Kapillare wie folgt berechnen:

$$N = \int_0^R c_i \delta(z_0 - z) 2\pi r dr \quad (3.1)$$

Zur Sicherstellung der laminaren Strömung muss die REYNOLDSzahl Re kleiner 1800 sein. Sie berechnet sich aus

$$Re = 2Rv \frac{\varrho}{\eta} \quad (3.2)$$

und hängt von der Fließgeschwindigkeit v des Mediums mit der Dichte ϱ und der Viskosität η in der Kapillare mit dem Innenradius R ab. Bei laminarer Strömung beginnt nach der Injektion der Probe deren Verformung in ein parabolisches Strömungsprofil. Diese Verformung kann durch ein Geschwindigkeitsprofil mit der NAVIER-STOKESSchen Gleichung dargestellt werden. Für annähernd inkompressible Flüssigkeiten ist deren Lösung durch Gl. 3.3 gegeben:

$$v_r(r) = v_{z,0} \left(1 - \frac{r^2}{R^2}\right) \quad (3.3)$$

Die Geschwindigkeit in Strömungsrichtung hängt vom radialen Abstand r ab und ist bei $v_{z,0}$ in der Mitte der Kapillare maximal. Sie wird in dem Fall Null, wenn der radiale Abstand dem Kapillarradius R entspricht. Die maximale Geschwindigkeit wird durch den Druckunterschied Δp auf der Länge der Kapillare l bestimmt. Weiterhin hängt die Größe antiproportional von der Viskosität des Mediums η ab.

$$v_{z,0} = \frac{R^2 \Delta p}{4\eta l} \quad (3.4)$$

Die mittlere Geschwindigkeit kann durch das erste Moment der Geschwindigkeitsverteilung beschrieben werden.

$$\bar{v} = \frac{\int_0^R r v_r(r) dr}{\int_0^R r dr} = \frac{1}{2} v_{z,0} \quad (3.5)$$

Da \bar{v} eine experimentell gut zugängliche Größe ist, wird die Geschwindigkeitsverteilung anhand dieser berechnet.

$$v_z(r) = 2\bar{v} \left(1 - \frac{r^2}{R^2} \right) \quad (3.6)$$

3.1.1. Kontinuitätsgleichung für binäre Gemische

Zur mathematischen Beschreibung der Diffusion in der Kapillare wird die Kontinuitätsgleichung für binäre Gemische verwendet. Sie beschreibt die zeitliche Änderung der Massendichte ϱ in einem kleinen würfelförmigen Volumenelement und den Massenfluss \mathbf{j} in demselben Raumelement. Die Mischung besteht aus Stoff A und Stoff B.

$$\dot{\varrho} = -\nabla \cdot \mathbf{j} \quad (3.7)$$

Die Gleichung gilt für den Fall, dass keine Teilchen neu entstehen oder vernichtet werden, das heißt keine chemischen Reaktion stattfindet. Zur Beschreibung der Konzentrationsänderungen während der Diffusion wird das 1. FICKsche Gesetz (Gl. 2.1) in Gl. 3.8 eingesetzt.

$$\mathbf{j} = w_A (\mathbf{j}_A + \mathbf{j}_B) - \varrho D_{AB} \nabla w_A \quad (3.8)$$

Es ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$\frac{\partial \varrho_A}{\partial t} = -\nabla [w_A (\mathbf{j}_A + \mathbf{j}_B) - \varrho D_{AB} \nabla w_A] \quad (3.9)$$

Unter den Voraussetzungen, dass erstens der Massenbruch w_A und der Gesamtfluss \mathbf{j} mit

$$w_A = \frac{c_A M_A}{\varrho} \quad \text{und} \quad (3.10)$$

$$\mathbf{j} = \mathbf{j}_A + \mathbf{j}_B = \varrho \mathbf{v} \quad (3.11)$$

dargestellt werden können, sich zweitens die Gesamtdichte ϱ im Volumenelement nicht ändert und drittens der Diffusionskoeffizient D_{AB} ortsunabhängig ist, lässt sich die Kontinuitätsgleichung 3.7 umformulieren:

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = D_{AB} \nabla^2 c_A - \nabla (\mathbf{v} c_A) \quad (3.12)$$

Die ausführliche Schreibweise der Gl. 3.12 lautet:

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_A}{\partial t} = D_{AB} \left(\frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c_A}{\partial z^2} \right) - \left(v_x \frac{\partial c_A}{\partial x} + v_y \frac{\partial c_A}{\partial y} + v_z \frac{\partial c_A}{\partial z} \right) \\ - c_A \left(\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z} \right) \quad . \end{aligned} \quad (3.13)$$

Die Kapillare und damit die Fließrichtung liegt auf der z -Achse, weshalb

$$v_x = v_y = 0 \quad (3.14)$$

$$\frac{\partial v_x}{\partial x} = \frac{\partial v_y}{\partial y} = 0 \quad (3.15)$$

gilt.

Bei gleichmäßiger Strömung ist folgende Bedingung erfüllt:

$$\frac{\partial v_z}{\partial z} = 0 \quad (3.16)$$

Bei einer zylinderförmigen Kapillare ist die Verwendung von Zylinderkoordinaten den kartesischen vorzuziehen. Somit kann Gl. 3.13 unter Verwendung von Gl. 3.14, Gl. 3.15 und Gl. 3.16 zu Gl. 3.17 umgeformt werden.

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = D_{AB} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial c_A}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 c_A}{\partial \phi^2} + \frac{\partial^2 c_A}{\partial z^2} \right] - v_z \left(\frac{\partial c_A}{\partial z} \right) \quad (3.17)$$

Unter der Bedingung, dass die Konzentrationsverteilung zylindersymmetrisch ist, wird der winkelabhängige Term Null. Außerdem wird v_z durch Gl. 3.6 ausgedrückt.

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = D_{AB} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial c_A}{\partial r} + \frac{\partial^2 c_A}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 c_A}{\partial z^2} \right] - 2\bar{v} \left(1 - \frac{r^2}{R^2} \right) \left(\frac{\partial c_A}{\partial z} \right) \quad (3.18)$$

Diese Differentialgleichung zweiten Grades lässt sich unter folgenden Bedingungen lösen: Erstens wird die Gl. 3.18 mit r multipliziert und der Grenzwert für $r \rightarrow 0$ gebildet.

$$\left(\frac{\partial c_A}{\partial r} \right)_{r=0} = 0 \quad (3.19)$$

Zweitens ist die Kapillarwand eine Barriere für die Teilchen A und B, weshalb

$$\left(\frac{\partial c_A}{\partial r} \right)_{r=R} = 0 \quad (3.20)$$

gilt.

Eine weitere Vereinfachung ergibt sich aus der Betrachtung der möglichen Diffusionsrichtungen und deren Auswirkungen auf das Peakprofil. Die Diffusion in axialer Richtung verändert die Breite des injizierten Peaks, jedoch nicht die Form. Tatsächlich sind für die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten die Form und die Retentionszeit des Peaks entscheidend, weshalb die axiale Diffusion nicht weiter berücksichtigt wird. Die radiale Diffusion hingegen ist für dieses Experiment wichtig. Hier diffundieren Teilchen aus den schnelleren mittleren Schichten in langsamere äußere und verändern so

die Form des Peaks. Außerdem verursachen Teilchen, die nicht die gleiche Geschwindigkeit wie ihre Umgebung aufweisen, Reibung und vergrößern damit die Retentionszeit des Peaks.

Im Experiment kann die Konzentration in radialer Richtung nicht ermittelt werden. Aus diesem Grund wird die Konzentration über den Radius gemittelt. Die mittlere Konzentration ist definiert als

$$\bar{c}_A(z, t) = \frac{2}{R^2} \int_0^R r c_A(r, z, t) dr \quad . \quad (3.21)$$

Führt man nun die Gl. 3.21 in Gl. 3.18 ein, beschreibt der folgende Ausdruck die Kontinuitätsgleichung. In der weiteren Beschreibung wird der Ausdruck c_A durch c und D_{AB} durch D ersetzt.

$$\begin{aligned} \frac{2}{R^2} \frac{\partial}{\partial t} \int_0^R r c(r, z, t) dr &= \frac{2D}{R^2} \left[\int_0^R \frac{\partial c(r, z, t)}{\partial r} dr + \int_0^R r \frac{\partial^2 c(r, z, t)}{\partial r^2} dr + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \int_0^R r c(r, z, t) dr \right] \\ &\quad - \frac{4\bar{v}}{R^2} \int_0^R r \frac{\partial c(r, z, t)}{\partial z} \left(1 - \frac{r^2}{R^2} \right) dr \end{aligned} \quad (3.22)$$

Die Vereinfachung dieser Gleichung kann mit Hilfe der Gl. 3.20 und der Lösung des Integrals

$$\int_0^R r \frac{\partial^2 c(r, z, t)}{\partial r^2} dr = \left| r \frac{\partial c(r, z, t)}{\partial r} \right|_0^R - \int_0^R \frac{\partial c(r, z, t)}{\partial r} dr \quad (3.23)$$

erfolgen.

$$\frac{2}{R^2} \frac{\partial}{\partial t} \int_0^R r c(r, z, t) dr = \frac{2D}{R^2} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \int_0^R r c(r, z, t) dr - \frac{4\bar{v}}{R^2} \int_0^R r \frac{\partial c(r, z, t)}{\partial z} \left(1 - \frac{r^2}{R^2} \right) dr$$

Nun kann auf Grundlage der Beziehung für die mittlere Konzentration (Gl. 3.21) zu Gl. 3.24 vereinfacht werden:

$$\frac{\partial \bar{c}(z, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \bar{c}(z, t)}{\partial z^2} - \frac{4\bar{v}}{R^2} \int_0^R r \frac{\partial c(r, z, t)}{\partial z} \left(1 - \frac{r^2}{R^2}\right) dr \quad (3.24)$$

In Gl. 3.18 wird $c(r, z, t)$ durch $\Delta c(r, z, t) + \bar{c}(z, t)$ ersetzt. Diese Gleichung wird von Gl. 3.24 subtrahiert und die Beziehung $\frac{\partial \bar{c}(z, t)}{\partial r} = 0$ angewandt.

$$\begin{aligned} \frac{\partial (\Delta c - \bar{c})}{\partial t} - \frac{\partial \bar{c}}{\partial t} = D \left[\frac{1}{r} \frac{\partial \Delta c}{\partial r} + \frac{\partial^2 \Delta c}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 (\Delta c + \bar{c})}{\partial z^2} \right] - 2\bar{v} \left(1 - \frac{r^2}{R^2}\right) \frac{\partial (\Delta c + \bar{c})}{\partial z} \\ - D \frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial z^2} + \frac{4v}{R^2} \int_0^R r \frac{\partial (\Delta c + \bar{c})}{\partial z} \left(1 - \frac{r^2}{R^2}\right) dr \end{aligned} \quad (3.25)$$

Bei geringem Unterschied zwischen der aktuellen und der mittleren Konzentration kann $\Delta c + \bar{c}$ näherungsweise durch \bar{c} ersetzt werden.

$$0 = D \left[\frac{1}{r} \frac{\partial \Delta c}{\partial r} + \frac{\partial^2 \Delta c}{\partial r^2} \right] - 2\bar{v} \left(1 - \frac{r^2}{R^2}\right) \frac{\partial \bar{c}}{\partial z} + \frac{4\bar{v}}{R^2} \int_0^R r \frac{\partial \bar{c}}{\partial z} \left(1 - \frac{r^2}{R^2}\right) dr \quad (3.26)$$

Die Gl. 3.26 wird im Folgenden über den Radius r integriert, da die mittlere Konzentration nicht vom Radius abhängig ist.

$$\int_0^R r \left(1 - \frac{r^2}{R^2}\right) dr = \left[\frac{r^2}{2} - \frac{r^4}{4R^2} \right]_0^R = \frac{1}{4} R^2 \quad (3.27)$$

Die Gl. 3.26 kann durch Umformen und Einsetzen von Gl. 3.27 in die folgende Form gebracht werden:

$$0 = \frac{1}{r} \frac{\partial \Delta c}{\partial r} + \frac{\partial^2 \Delta c}{\partial r^2} - \frac{\bar{v}}{D} \left(1 - 2 \frac{r^2}{R^2}\right) \frac{\partial \bar{c}}{\partial z} \quad (3.28)$$

Zur Integration über r wird Gl. 3.28 mit r multipliziert:

$$0 = \int_0^r \frac{\partial \Delta c}{\partial r} dr + \int_0^r r \frac{\partial^2 \Delta c}{\partial r^2} dr - \frac{\bar{v}}{D} \frac{\partial \bar{c}}{\partial z} \int_0^r r \left(1 - 2 \frac{r^2}{R^2}\right) dr \quad (3.29)$$

Unter Verwendung der bereits gezeigten Integrationen Gl. 3.23 und Gl. 3.27 kann die Integrationsgleichung umgeformt und anschließend über r integriert werden:

$$\begin{aligned}
 0 &= r \frac{\partial \Delta c}{\partial r} - \frac{\bar{v}}{D} \frac{\partial \bar{c}}{\partial z} \left(\frac{r^2}{2} - \frac{r^4}{2R^2} \right) \\
 &= \int_0^r \frac{\partial \Delta c}{\partial r} dr - \frac{\bar{v}}{D} \frac{\partial \bar{c}}{\partial z} \int_0^r \left(\frac{r}{2} - \frac{r^3}{2R^2} \right) dr \\
 &= \Delta c(r, z, t) - \Delta c(0, z, t) - \frac{\bar{v}}{D} \frac{\partial \bar{c}(z, t)}{\partial z} \left(\frac{r^2}{4} - \frac{r^4}{8R^2} \right) \quad (3.30)
 \end{aligned}$$

Um die Integrationskonstanten $\Delta c(0, z, t)$ zu erhalten, wird Gl. 3.30 mit r multipliziert und über die Integrationsgrenzen von 0 bis R integriert.

$$\begin{aligned}
 0 &= \int_0^R r \Delta c(r, z, t) dr - \int_0^R r \Delta c(0, z, t) dr - \frac{\bar{v}}{D} \frac{\partial \bar{c}(z, t)}{\partial z} \int_0^R \left(\frac{r^3}{4} - \frac{r^5}{8R^2} \right) dr \\
 &= 0 - \frac{R^2}{2} \Delta c(0, z, t) - \frac{R^4}{24} \frac{\bar{v}}{D} \frac{\partial \bar{c}(z, t)}{\partial z} \\
 \Delta c(0, z, t) &= -\frac{R^2}{12} \frac{\bar{v}}{D} \frac{\partial \bar{c}(z, t)}{\partial z} \quad (3.31)
 \end{aligned}$$

Schließlich wird die Integrationskonstante $\Delta c(0, z, t)$ in Gl. 3.30 eingesetzt und nach $\Delta c(r, z, t)$ umgestellt.

$$\Delta c(r, z, t) = \frac{\bar{v}}{4D} \frac{\partial \bar{c}(z, t)}{\partial z} \left(r^2 - \frac{r^4}{2R^2} - \frac{R^2}{3} \right) \quad (3.32)$$

Im Folgenden soll die Gl. 3.24 gelöst werden. Ziel ist es den Diffusionskoeffizienten anhand von messbaren Größen zu berechnen. Dafür wird eine Gleichung, die die mittlere Konzentration in Abhängigkeit von der Zeit und der Kapillarlänge beschreibt, benötigt.

Dafür wird die erste Ableitung nach z der Definition von $\Delta c(r, z, t) := c(r, z, t) - \bar{c}(z, t)$ gebildet und nach $\partial c(r, z, t)/\partial z$ umgestellt.

$$\frac{\partial c(r, z, t)}{\partial z} = \frac{\partial \Delta c(r, z, t)}{\partial z} + \frac{\partial \bar{c}(z, t)}{\partial z} \quad (3.33)$$

Diese Ableitung wird in Gl. 3.24 eingesetzt und Gl. 3.32 für $\Delta c(r, z, t)$ verwendet. Abschließend wird die Integration ausgeführt.

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{c}}{\partial t} &= D \frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial z^2} - \frac{4\bar{v}}{R^2} \int_0^R r \left(\frac{\partial \Delta c}{\partial z} + \frac{\partial \bar{c}}{\partial z} \right) \left(1 - \frac{r^2}{R^2} \right) dr \\ \frac{\partial \bar{c}}{\partial t} &= D \frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial z^2} - \frac{\bar{v}^2}{R^2 D} \frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial z^2} \int_0^R r \left(r^2 - \frac{r^4}{2R^2} - \frac{R^2}{3} \right) \left(1 - \frac{r^2}{R^2} \right) dr - \frac{4\bar{v}}{R^2} \frac{\partial \bar{c}}{\partial z} \int_0^R r \left(1 - \frac{r^2}{R^2} \right) dr \\ \frac{\partial \bar{c}}{\partial t} &= D \frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial z^2} + \frac{\bar{v}^2 R^2}{48D} \frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial z^2} - \bar{v} \frac{\partial \bar{c}}{\partial z} \\ \frac{\partial \bar{c}}{\partial t} &= \left(D + \frac{\bar{v}^2 R^2}{48D} \right) \frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial z^2} - \bar{v} \frac{\partial \bar{c}}{\partial z} \end{aligned} \quad (3.34)$$

Der Dispersionskoeffizient K ist wie folgt definiert:

$$K := D + \frac{\bar{v}^2 R^2}{48D} \quad (3.35)$$

Zum Erhalt der Lösung der Gl. 3.34 wird die Anfangsbedingung

$$\bar{c}(z, 0) = f(x) \quad (3.36)$$

gewählt und nach dem BERNOULLISCHEN Produktansatz verfahren. Als weitere Randbedingung muss die mittlere Konzentration $\bar{c}(z, t)$ für $z \rightarrow \pm\infty$ für einen Zeitpunkt t gleich Null werden. Der Lösungsansatz sieht damit folgendermaßen aus:

$$\bar{c}(z, t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi K t}} \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) \exp \left[-\frac{(z-x)^2}{4Kt} \right] \quad (3.37)$$

Zu Beginn der Messung bei $t = 0$ ist die Anfangskonzentration $\bar{c}(z, 0)$ ausschließlich auf den Raum bei $z = z_0$ verteilt. Dies lässt sich mathematisch mit einer Deltafunktion beschreiben.

$$\bar{c}(z, t) = f(x) = \frac{N}{\pi R^2} \partial(z_0 - z) \quad (3.38)$$

Einsetzen von $f(x)$ aus Gl. 3.38 in die Gl. 3.37 ergibt unter der Bedingung $z_0 = \bar{v}t$:

$$\bar{c}(z, t) = \frac{N}{\pi R^2 2\sqrt{\pi Kt}} \exp \left[-\frac{(z - \bar{v}t)^2}{4Kt} \right] . \quad (3.39)$$

Die Retentionszeit kann am Ende der Kapillare bei $z = l$ mit $t_{\text{ret}} = l/\bar{v}$ beschrieben werden. Somit ergibt sich aus Gl. 3.40, nach der die mittlere Konzentration des Analyten zum Zeitpunkt t berechnet werden kann.

$$\bar{c}(l, t) = \frac{N}{\pi R^2 2\sqrt{\pi Kt}} \exp \left[-\frac{(t_{\text{ret}} - t)^2 \bar{v}^2}{4Kt} \right] \quad (3.40)$$

3.2. Experimenteller Aufbau der Taylordispersionstechnik

Die in dieser Arbeit verwendete Taylordispersionsapparatur wird in diesem Kapitel ausführlich beschrieben.

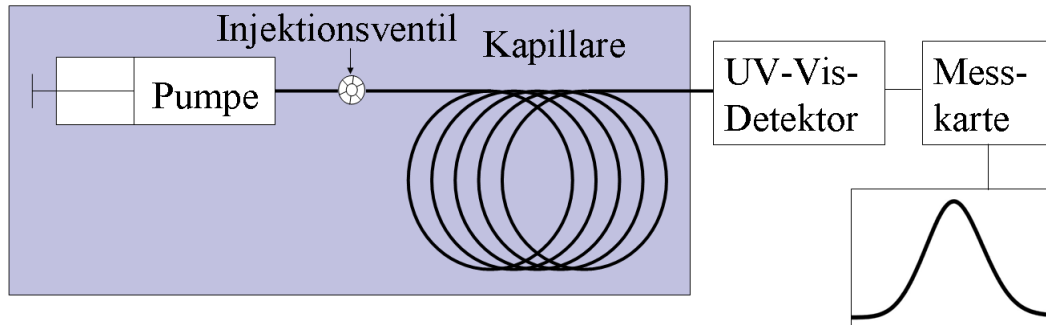


Abbildung 3.2.: Schema der Taylordispersionsapparatur.

Die verwendete Taylordispersionsapparatur arbeitet mit der HPLC-Pumpe (Hubkolbenpumpe Modell 260D, Fa. ISCO), die das Lösungsmittel mit einer Geschwindigkeit von 0,05 mL/min durch die Anlage transportiert. Die Genauigkeit der Pumpe wird vom Hersteller mit $\pm 0,001$ mL/min beziffert. Zu Kontrollzwecken wird der benötigte Druck zur Einstellung der Fließgeschwindigkeit abgelesen. Das Reservoir der Pumpe, in dem

das entgaste Lösungsmittel vorliegt, wird mit einer Genauigkeit von $\pm 0,1$ K vortemperi-
ert. Die Entgasung des Lösungsmittels wird durch Sieden unter Rückfluss realisiert.
Die sich anschließende, etwa 70 m lange Kapillare aus dem Material PEEK (Polyether
Etherketon) mit einem Innendurchmesser von 0,25 mm liegt in einem thermostatisier-
ten zylinderförmigen Bad. Dort ist sie zu einer Spule mit einem Innendurchmesser
von 40 cm aufgewickelt. Die erste Schleife dient der Temperierung des Lösungsmit-
tels mit einem Thermostaten RP1845 der Firma Lauda. Die Präzision wird somit auf
 $\pm 0,01$ K verbessert. Erst dann führt die Kapillare in ein Sechs-Wege-Ventil (Modell
7725i, Fa. Rheodyne), in das die zu untersuchende Lösung injiziert wird. Die Proben-
schleife nimmt ein Volumen von $20 \mu\text{L}$ auf. Die injizierte Lösung fließt durch die Ka-
pillare, und die Spannung bzw. die Extinktion wird mittels UV-Vis-Detektor (Lambda
1010, Fa. Bischoff) zeitabhängig gemessen. Der UV-Vis-Detektor ist über eine Mess-
karte mit einem PC verbunden und überträgt auf diesen die gemessene Spannung und
die entsprechende Extinktion.

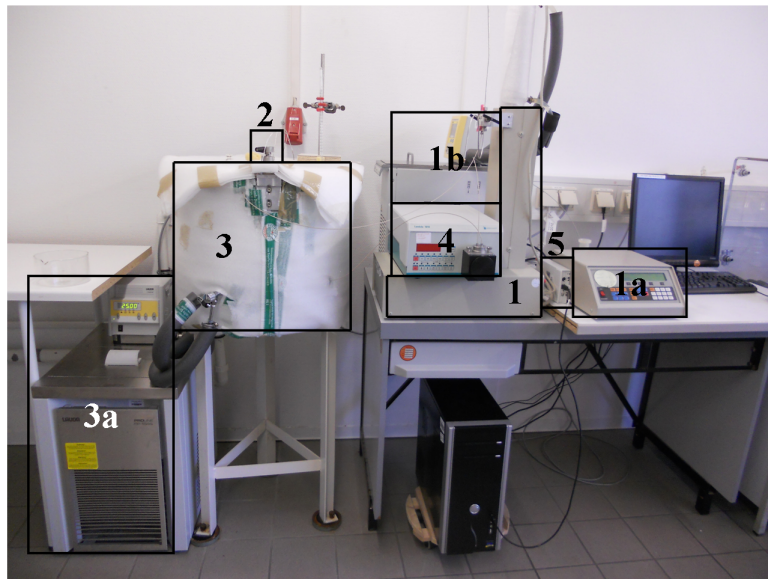


Abbildung 3.3.: Foto der Taylordispersionsapparatur: Pumpe und Reservoir (1) mit Kontrolleinheit (1a) und Reservoirthermostaten (1b), 6-Wege-Injektionsventil (2), Bad mit innenliegender Kapillare (3) und angeschlossenem Thermostaten (3a), UV-Vis-Detektor (4) und die Messkarte (5) sind zu sehen.

Aufgebaut wurde die verwendete Apparatur im Rahmen der Dissertationsarbeit von A. WANDSCHNEIDER [22], wobei im Rahmen der vorliegenden Arbeit einige

Verbesserungen vorgenommen wurden. Im vorhergehenden Aufbau wurde die gemessene Spannung vom UV-Vis-Detektor in die Extinktion umgerechnet und diese im PC gespeichert. Die Extinktion wies durch Rundungsfehler eine bedeutend schlechtere Präzision auf als die gemessene Spannung. Zur Auswertung der gemessenen Spannung wurde diese in eine Messkarte (NI 4065 Digital Multimeter) geleitet und dort in ein digitales Signal umgewandelt. Dieses Spannungssignal kann nun neben der weiterhin ausgelesenen Extinktion zeitabhängig dargestellt werden. Der Fehler des Diffusionskoeffizienten, der auf der Anpassung der Gl. 3.44 an die Messdaten beruht, konnte auf Grund der verbesserten Präzision des Messsignals so weit verringert werden, dass er unter dem statistischen Fehler liegt. Die Kapillare aus Edelstahl wurde gegen ein Exemplar aus PEEK ersetzt. Dies verringerte zum einen die Adsorption des Lösungsmittels an der Kapillarwand, so dass die für die mathematische Herleitung der Auswertung geforderte Bedingung besser umgesetzt wurde. Zum anderen konnte die Aufwicklung der Kapillare im thermostatisierten Bad präziser erfolgen. Edelstahl verformt sich in geringem Maße irreversibel, so dass selbst bei sehr sorgfältiger Handhabung kleinere Abweichungen von der idealerweise kreisförmigen Aufwicklung entstehen. Die Kapillare aus PEEK folgt der kreisförmigen Aufwicklung besser.

Im Zuge dieser Arbeit wurden Teile der Datenauswertung automatisiert. Zur effektiven Gestaltung der Messzeit wird nach einer Wartezeit von 20 min eine neue Probe eingespritzt, so dass die Einzelmessungen simultan durch die Kapillare laufen und als eine Messung am UV-Vis-Detektor aufgenommen werden. Für die Auswertung wird diese Messung in Einzelmessungen getrennt. Diese Trennung erfolgt nun mit Hilfe eines Skriptes und nicht mehr manuell.

3.3. Auswertung des Experiments

Auf Grundlage der in Kap. 3.1 hergeleiteten Gl. 3.40 wird der Diffusionskoeffizient ermittelt. Hierbei ist bei Gültigkeit des LAMBERT-BEERSchen Gesetzes die mittlere Konzentration \bar{c} zur Extinktion E bzw. zur Spannung U proportional. Zur Auswertung wird eine Gleichung benötigt, die die gemessene Extinktion in Abhängigkeit der Zeit beschreibt. Zur analytischen Lösung von Gl. 3.40 werden die Vorfaktoren zusammengefasst.

$$E(t) = \frac{c}{\sqrt{x}} \exp \left[-\frac{\bar{v}^2 (t_{\text{ret}} - t)^2}{4Kt} \right] \quad (3.41)$$

Der Dispersionskoeffizient K wird durch den Diffusionskoeffizienten D ersetzt.

$$K = D + \frac{\bar{v}^2 R^2}{48D} \quad (3.42)$$

Unter der Bedingung, dass $D \ll (\bar{v}^2 R^2)/(48D)$, kann die Gl. 3.42 zu

$$K = \frac{\bar{v}^2 R^2}{48D} \quad (3.43)$$

vereinfacht werden. Außerdem wird eine Konstante a für die Basislinienkorrektur eingeführt.

Zur Ermittlung des Diffusionskoeffizienten D aus einer zeitabhängigen Auftragung der Extinktion E wird die folgende Gleichung analytisch gelöst:

$$E(t) = a + \frac{c}{\sqrt{t}} \exp \left[\frac{-12D (t_{\text{ret}} - t)^2}{R^2 t} \right] \quad (3.44)$$

3.4. Durchführung der Messungen

In dieser Arbeit wurden insgesamt 18 verschiedene Systeme untersucht. Gewählt wurden dabei sechs imidazoliumbasierte ionische Flüssigkeiten und drei verschiedene Lösungsmittel. Es wurden die zwei Kationen $[\text{C}_2\text{MIm}]^+$ und $[\text{C}_4\text{MIm}]^+$ mit den drei Anionen $[\text{NTf}_2]^-$, $[\text{EtSO}_4]^-$ und $[\text{OcSO}_4]^-$ kombiniert. Auf diese Weise konnte die Abhängigkeit der Diffusionskoeffizienten von den Alkylkettenlängen am Kation oder am Anion untersucht werden. Diese ionischen Flüssigkeiten wurden in den Lösungsmitteln Wasser, Methanol und Acetonitril mit einer Konzentration von 0,001 mol/L gelöst. Gewählt wurden diese Lösungsmittel, um sowohl die Auswirkungen von Wasserstoffbrücken zu untersuchen als auch den Einfluss der Dielektrizitätskonstanten der Solvente auf die Diffusion. Die protischen Lösungsmittel Wasser und Methanol weisen einen signifikanten Unterschied in den Dielektrizitätszahlen auf ($\epsilon_{r,\text{H}_2\text{O}} = 78$ [23], $\epsilon_{r,\text{CH}_3\text{OH}} = 33$ [24]). Im Vergleich zu Methanol weist Acetonitril zwar eine ähnliche Dielektrizitätszahl auf ($\epsilon_{r,\text{CH}_3\text{CN}} = 38$ [25]), stellt jedoch ein aprotisches Lösungsmittel

dar. Die Messungen wurden in einem Temperaturbereich von 288 K (15 °C) bis 313 K (40 °C) durchgeführt. Jede Messung wurde 20-mal wiederholt. Es wurde ein Mittelwert über die gewonnenen Diffusionskoeffizienten gebildet.

Tabelle 3.1.: Dielektrizitätskonstanten von Wasser, Methanol und Acetonitril.

Stoff	ε	Quelle
Wasser	78	[23]
Methanol	33	[24]
Acetonitril	38	[25]

4. Molekulardynamische Simulation

Die Struktur einer Lösung zu untersuchen, ist eine sehr komplexe Aufgabe bei der einige Methoden zur Verfügung stehen. Die molekulardynamische Simulation bietet einen direkten Einblick auf molekularer Ebene. Theoretische Methoden sollten jedoch anhand von experimentellen Ergebnissen untermauert werden. Statische Eigenschaften wie die Dichte sind leicht zu messen und aus der Simulation zu berechnen. Dynamische Eigenschaften hingegen werden weniger häufig verwendet. Sie sind jedoch ein empfindlicheres Instrument, um die Güte eines Kraftfeldes zu beurteilen. Neben den Reorientierungszeiten werden auch Diffusionskoeffizienten herangezogen, um die Qualität von Kraftfeldern zu testen und die dynamischen Eigenschaften einer Lösung zu untersuchen.

4.1. Grundlagen der molekulardynamischen Simulation

4.1.1. Prinzip

Bei der molekulardynamischen Simulation werden auf der Grundlage der NEWTONschen Bewegungsgleichungen die Orte und Geschwindigkeiten von Teilchen in Abhängigkeit der Zeit berechnet. Die Kraft \mathbf{f}_i , die auf ein Teilchen wirkt, und dessen Masse m_i bestimmen die Beschleunigung, die sich als zweite Ableitung des Ortes nach der Zeit berechnen lässt.

$$\frac{d^2\mathbf{r}_i}{dt^2} = \frac{\mathbf{f}_i}{m_i} \quad . \quad (4.1)$$

Die Kräfte werden aus den wirkenden Potentialen E_i erhalten.

$$\mathbf{F}_i = -\frac{\partial E_i}{\partial \mathbf{r}_i} \quad . \quad (4.2)$$

Vor Beginn einer Simulation werden die Startpositionen und -geschwindigkeiten der Teilchen benötigt. Die Geschwindigkeit der einzelnen Moleküle wird auf der Grundlage der MAXWELL-BOLTZMANNschen Geschwindigkeitsverteilung $p(\mathbf{v})$ ermittelt

$$p(\mathbf{v}) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{2/3} \exp \left(-\frac{m|\mathbf{v}|^2}{2k_B T} \right) \quad . \quad (4.3)$$

Anschließend werden die Positionen und Geschwindigkeiten für den weiterführenden Zeitschritt anhand der vorherrschenden Kräfte neu berechnet. Dies geschieht mit Hilfe des VERLET-Algorithmus in der leap-frog-Variante. [26] Hierbei werden die Geschwindigkeiten für den Zeitschritt $t + \Delta t/2$ bestimmt

$$\mathbf{v}_i \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right) = \mathbf{v}_i \left(t - \frac{\Delta t}{2} \right) + \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i} \Delta t \quad . \quad (4.4)$$

Die Positionen der Moleküle werden zum Zeitschritt Δt berechnet

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{v}_i \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right) \Delta t \quad . \quad (4.5)$$

Der *leap-frog*-Algorithmus hat sich im Vergleich zu anderen Algorithmen als sehr stabil erwiesen und benötigt im Vergleich eine geringe Rechenzeit. Außerdem ist er reversibel, die Rechnung ist also rückwärts laufend reproduzierbar. Ein Vergleich der unterschiedlichen Rechenalgorithmen wurde von BERENDSEN und VAN GUNSTEREN aufgezeigt. [27]

4.1.2. Wechselwirkungspotentiale

Zur Bestimmung der Kräfte, die auf die Moleküle wirken, muss die potentielle Energie E_i der Teilchen bekannt sein. (siehe Gl. 4.2) Die potentielle Energie der Simulationsbox besteht aus einem bindenden und einem nichtbindenden Anteil

$$E = E_b + E_{nb} \quad . \quad (4.6)$$

Der nichtbindende Anteil der potentiellen Energie kann in PAULI-Repulsion, Dispersionswechselwirkungen und elektrostatische Wechselwirkungen unterteilt werden. Dabei werden die PAULI-Repulsion und die Dispersionswechselwirkungen durch das

LENNARD-JONES-Potential zwischen den Wechselwirkungszentren i und j und die elektrostatischen Wechselwirkung durch das COULOMB-Potential ausgedrückt. Die potentielle Energie hängt vom Betrag des Abstandes r_{ij} zwischen Wechselwirkungszentrum i und j ab

$$E_{\text{nb}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad . \quad (4.7)$$

Bei Wechselwirkungen zwischen zwei identischen Teilchen entsprechen die die Potentialtiefe ϵ_{ii} und der Stoßdurchmesser σ_{ii} denen der einzelnen Teilchen, also ϵ_i und σ_i . Für unterschiedliche Wechselwirkungszentren wird σ_{ij} und ϵ_{ij} mit Hilfe eines Mittelwerts aus den Werten für die einzelnen Wechselwirkungen gebildet wird. In dieser Arbeit wurden dafür die OPLS-Kombinationsregeln verwandt. Als Alternative kann die Mischungsregel nach LORENTZ-BERTHELOT [28] verwendet werden

$$\sigma_{ij} = \sqrt{\sigma_{ii}\sigma_{jj}} \quad (4.8)$$

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_{ii}\epsilon_{jj}} \quad . \quad (4.9)$$

Der bindende Anteil der potentiellen Energie wird durch Bindungslängen- $E_{\text{b,BL}}$, Bindungswinkel- $E_{\text{b,BW}}$ und Diederwinkelpotentiale $E_{\text{b,DW}}$ beschrieben

$$E_{\text{b}} = E_{\text{b,BL}}(r_{ij}) + E_{\text{b,BW}}(\vartheta_{ijk}) + E_{\text{b,DW}}(\xi_{ijkl}) \quad . \quad (4.10)$$

Das harmonische Potential zwischen zwei kovalent gebundenen Atomen i und j wird mit der Kraftkonstante k_{ij}^{BL} und dem Gleichgewichtsabstand b_{ij} beschrieben

$$E_{\text{b,BL}}(r_{ij}) = \frac{1}{2} k_{ij}^{\text{BL}} (r_{ij} - b_{ij}^0)^2 \quad . \quad (4.11)$$

Der Winkel ϑ_{ijk} zwischen den Wechselwirkungszentren i , j und k wird mit der Kraftkonstante k_{ijk}^{ϑ} und dem Gleichgewichtswinkel ϑ_{ijk}^0 berechnet

$$E_{\text{b,BW}}(\vartheta_{ijk}) = \frac{1}{2} k_{ijk}^{\vartheta} (\vartheta_{ijk} - \vartheta_{ijk}^0)^2 \quad . \quad (4.12)$$

Zur Beschreibung der Molekülstruktur wird häufig das Diederwinkelpotential $E_{b,DW}$ zwischen den Atomen i, j, k und l mit der Kraftkonstante k_{ijkl}^ξ und dem Gleichgewichtswinkel ξ_{ijkl}^0 benötigt

$$E_{b,DW}(\xi_{ijkl}) = \frac{1}{2} k_{ijkl}^\xi (\xi_{ijkl} - \xi_{ijkl}^0)^2 \quad . \quad (4.13)$$

Bei den Diederwinkeln unterscheidet man zwischen eigentlichen, die zwischen den Bindungsachsen liegen, und uneigentlichen Diederwinkeln. Uneigentliche Diederwinkel sind geeignet, um planare Strukturen wie aromatische Ringsysteme zu beschreiben und liegen nicht zwischen in Bindungsachsen.

4.1.3. Periodische Randbedingungen

Zu Beginn der Simulation werden den Teilchen Orte zugewiesen in einer sogenannten Simulationsbox zugewiesen, die meist kubisch aufgebaut ist. Zur Vermeidung von Stößen mit den Grenzen der Box werden periodische Randbedingungen eingeführt. Hierbei wird ausgeschlossen, dass Wechselwirkungen zwischen der Boxwand und den Molekülen existieren. Andernfalls würden Randeffekte wie zum Beispiel Nanotröpfchen entstehen, die die Eigenschaften einer simulierten Lösung stark beeinflussen würden. Um eine Kondensation an der Simulationsbox zu verhindern, wird das Molekül auf der gegenüberliegenden Seite wieder eingefügt. Gleiches gilt für die Kräfte zwischen den Molekülen: Sie wirken über die Simulationswand auf der gegenüberliegenden Seite weiter. Damit die Teilchen nicht mit sich selbst wechselwirken, wird ein *Cut-off*-Radius definiert, über den hinaus Wechselwirkungen ausgeschlossen werden.

4.1.4. Thermostate und Barostate

Zur Einstellung und Kontrolle der Temperatur und des Drucks werden Thermostate und Barostate verwendet. Für die Simulationsabschnitte, die der Equilibrierung dienen, wurden das BERENDSEN-Thermostat und -Barostat gewählt. [29] Diese zeichnen sich durch eine schnelle Temperatur- und Druckeinstellung aus, jedoch wird das kanonische Ensemble nicht exakt wiedergegeben. Die aktuelle Temperatur T wird im zeitlichen Verlauf abhängig von der Zeitkonstante τ in Richtung der gewünschten Temperatur T_0 korrigiert

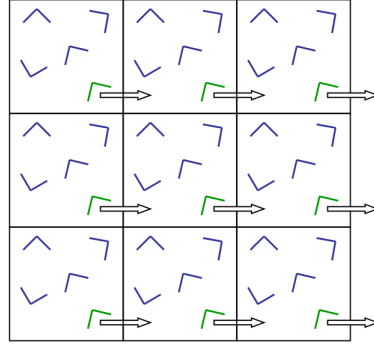


Abbildung 4.1.: 3x3 identische Simulationsboxen mit periodischen Randbedingungen.

$$\frac{dT}{dt} = \frac{T_0 - T}{\tau} \quad . \quad (4.14)$$

Zur Änderung der Systemtemperatur wird die Geschwindigkeit eines jeden Moleküls jeden n_{TC} -ten Zeitschritt mit dem Faktor λ skaliert

$$\lambda = \left\{ 1 + \frac{n_{TC}\Delta t}{\tau_T} \left[\frac{T_0}{T(t - \frac{1}{2}\Delta t)} - 1 \right] \right\}^{\frac{1}{2}} \quad . \quad (4.15)$$

Der Kopplungsparameter τ_T wird mit Hilfe der Zeitkonstante τ bestimmt. Er hängt von der Wärmekapazität C_V und der Zahl der Freiheitsgrade f des Systems ab.

$$\tau = \frac{2C_V\tau_T}{fk_B} \quad (4.16)$$

Die Druckkopplung nach BERENDSEN funktioniert in ähnlicher Weise. Hier wird der Druck bei jedem n_{PC} -ten Zeitschritt mit der von der isothermen Kompressibilität β abhängenden Matrix $\boldsymbol{\mu}$ skaliert

$$\boldsymbol{\mu} = 1 - \frac{n_{PC}\Delta t}{3\tau p} \beta [p_0 - p(t)] \quad . \quad (4.17)$$

Zur Erhaltung eines korrekten kanonischen Ensembles für die Produktionsläufe, die der Auswertung dienen, werden der NOSÉ-HOOVER-Thermostat [30, 31] und der PARRINELLO-RAHMAN-Barostat [32, 33] verwendet. Bei dem NOSÉ-HOOVER-

Thermostat wird die Bewegungsgleichung 4.1 durch einen Temperaturbadparameter p_ξ und einen Massenparameter des Reservoirs Q erweitert

$$\frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \frac{\mathbf{F}_i}{m_i} - \frac{p_\xi}{Q} \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} \quad . \quad (4.18)$$

Der Temperaturbadparameter bestimmt, mit welcher Geschwindigkeit die Zieltemperatur T_0 erreicht wird. Die Korrektur erfolgt ausgehend von der Systemtemperatur T

$$\frac{dp_\xi}{dt} = T - T_0 \quad . \quad (4.19)$$

Der Massenparameter des Reservoirs Q ist durch die Periode, mit der die kinetische Energie zwischen dem Reservoir und dem System oszilliert, τ_T , und der Zieltemperatur T_0 gekennzeichnet

$$Q = \frac{\tau_T^2 T_0}{4\pi^2} \quad . \quad (4.20)$$

Die Druckeinstellung erfolgt durch den PARRINELLO-RAHMAN-Barostaten. Zusammen mit dem NOSÉ-HOOVER-Thermostaten kann damit ein korrektes kanonisches Ensemble berechnet werden. Der Korrekturfaktor \mathbf{b}' , welcher die Matrix der Raumvektoren repräsentiert, verändert den aktuellen Druck \mathbf{p} in Richtung des gewünschten \mathbf{p}_0

$$\frac{d\mathbf{b}^2}{dt^2} = VW^{-1}\mathbf{b}'^{-1}(\mathbf{p} - \mathbf{p}_0) \quad . \quad (4.21)$$

Die Änderung des Boxvolumens V fällt je nach Stärke der Druckkopplung W größer oder kleiner aus. Die Matrix des Korrekturfaktors \mathbf{b}' lautet:

$$\mathbf{b}' = \begin{pmatrix} b_{xx} b_{xy} + b_{yx} b_{xz} + b_{zx} \\ 0 & b_{yy} & b_{yz} + b_{zy} \\ 0 & 0 & b_{zz} \end{pmatrix} \quad . \quad (4.22)$$

Die Stärke der Druckkopplung wird mit Hilfe der isothermen Kompressibilität β , der Zeitkonstante τ_p und dem größten Matrixelement L beschrieben

$$(W^{-1})_{ij} = \frac{4\pi^2 \beta_{ij}}{3\tau_p^2 L} \quad . \quad (4.23)$$

4.2. Kraftfelder

In der molekulardynamischen Simulation beschreiben Kraftfelder die Wechselwirkungen zwischen den Teilchen. Zur Beschreibung eines Wechselwirkungszentrums gehört seine Masse m , seine Ladung q und die Lennard-Jones-Parameter, der Stoßdurchmesser σ und die Potentialtiefe ε . Außerdem beschreiben die Bindungs- und Winkelpotentiale die Geometrie eines Moleküls, das aus mehreren Wechselwirkungszentren besteht.

4.2.1. Lösungsmittel

Wasser

Auf Grund der Anomalien des Wassers, gehört es sowohl zu den meist untersuchten als auch zu den am schwierigsten zu parametrisierenden Substanzen in der molekulardynamischen Simulation. Daraus folgend existiert eine Vielzahl an Kraftfeldern, die je nach Anzahl der Wechselwirkungszentren in Gruppen eingeteilt werden. Eine dieser Gruppe stellen die TIP-Modelle (Transferable intermolecular potential) dar. Das erste (TIPS) wurde 1981 von JORGENSEN et al. entwickelt und enthält drei Wechselwirkungszentren. [34] Dieses wurde dann zwei Jahre später verbessert. Es resultierte das bekannte TIP3P-Modell. [35]

In dieser Arbeit wurde auf das TIP4P-Ew-Modell [36] zurückgegriffen. Dieses Kraftfeld weist vier Wechselwirkungszentren auf und besitzt damit ein virtuelles Zentrum, ein Zentrum ohne Masse. Dieses Modell zeichnet sich durch eine gute Wiedergabe der thermodynamischen und dynamischen Eigenschaften in der flüssigen Phase aus. Darüber hinaus ist der Rechenaufwand bei vier Wechselwirkungszentren auch für relativ große Systeme vertretbar.

Tabelle 4.1.: Kraftfeldparameter für TIP4P-Ew-Modell.

	q/e	$m/\text{g/mol}$	$\varepsilon/k_B/\text{K}$	$\sigma/\text{\AA}$
O	0	16,0	81,96	3,16435
H	0,52422	1,0079	0	0
V	-1,04844	0	0	0

Der Abstand zwischen den Wasserstoffatomen und dem Sauerstoffatom beträgt $0,9572 \text{ \AA}$,

dazwischen spannt sich ein Winkel von $104,53^\circ$ auf. Das virtuelle Zentrum ragt in die HOH-Ebene mit einem Abstand zum Sauerstoffatom von $0,125 \text{ \AA}$ hinein.



Abbildung 4.2.: Skizze des Wassermodells, O - rot, H - weiß, virtuelles Zentrum - grau.

Methanol

Im Gegensatz zum TIP4P-Ew-Modell des Wassers, ein All-Atom-Kraftfeld, wurde für Methanol ein United-atom-Modell gewählt. Es handelt sich um das bekannte TraPPE-UA-Kraftfeld (Transferable Potentials for Phase Equilibria, United-Atom), welches von CHEN et al. entwickelt wurde. [37] Die Stärke dieses Modells liegt zum einen darin begründet, dass eine ganze Klasse von Alkoholen damit beschrieben wurde und zum anderen, dass über einen weiten Temperatur- und Druckbereich sowohl die Dichte der flüssigen Phase und der Gasphase als auch die Verdampfungsenthalpie gut wiedergegeben wird.

Tabelle 4.2.: Parameter für TraPPE-UA-Kraftfeld.

	q/e	$m/\text{g/mol}$	$\varepsilon/k_B/\text{K}$	$\sigma/\text{\AA}$
O	-0,7	16,0	3,02	93,0
H	0,435	1,008	0	0
CH ₃	0,265	15,036	3,75	98,0

Der Winkel zwischen der Methylgruppe, dem Sauerstoff- und dem Wasserstoffatom beträgt $108,5^\circ$. Die Sauerstoff-Wasserstoff-Bindungslänge beträgt $0,945 \text{ \AA}$, der Abstand zwischen der Methylgruppe und dem Sauerstoff ist mit $1,43 \text{ \AA}$ entsprechend länger. (siehe Abb. 4.3)

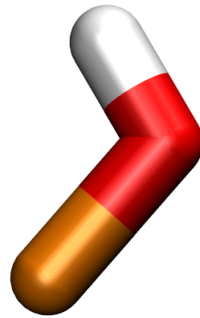


Abbildung 4.3.: Skizze des Methanolmodells, O - rot, H - weiß, Methylgruppe - orange.

Acetonitril

1983 entwickelte und veröffentlichte BÖHM et al. ein Kraftfeld für Acetonitril, das für diese Arbeit verwendet wurde. [38] Aktuellere *All-Atom*-Modelle können bis jetzt die dynamischen Eigenschaften, insbesondere den Selbstdiffusionskoeffizienten, nicht in derselben Qualität wiedergeben. [39–42] Für das lineare Molekül wurde das Konzept des *All-Atom*-Modells gewählt, so dass insgesamt sechs Wechselwirkungszentren berücksichtigt werden.

Tabelle 4.3.: Kraftfeldparameter für Acetonitril von BÖHM et al.. [38]

	q/e	$m/\text{g/mol}$	$\varepsilon/k_B/\text{K}$	$\sigma/\text{\AA}$
C (CN)	0,488	12,011	3,4	50,2377
N	-0,514	14,007	3,3	50,2377
C (CH ₃)	-0,577	12,011	3,0	50,2377
H	0,201	1,008	2,2	10,0427

Im Zentrum des Moleküls beträgt der Abstand zwischen der Cyanid- und der Methylgruppe 1,4 Å. Der Kohlenstoff und der Stickstoff in der funktionelle Gruppe sind 1,17 Å voneinander entfernt. Die kürzeste Bindung stellt mit 1,087 Å die CH-Bindung dar. Der Winkel zwischen Wasserstoff und den zwei Kohlenstoffatomen beträgt 109,8°. (siehe Abb. 4.4)

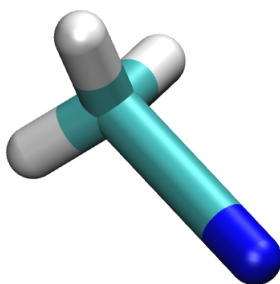


Abbildung 4.4.: Skizze des Acetonitrilmodells, C - hellblau, H - weiß, N - blau.

4.2.2. Ionische Flüssigkeiten

1-n-Alkyl-3-methylimidazoliumbis(trifluoromethylsulfonyl)imid

Das in dieser Arbeit verwendete Kraftfeld wurde 2004 von LOPES et al. [43] veröffentlicht und später von KÖDDERMANN et al. 2007 [44] variiert. Die geometrischen Parameter wurden mit Hilfe von quantenchemischen Berechnungen auf der Grundlage eines HF/6-31G* Basissatzes von LOPES et al. bestimmt. Anschließend wurde die Ladungsdichteverteilung der einzelnen Atome bzw. Atomgruppen ebenfalls quantenmechanisch bestimmt. Das Besondere an diesem Kraftfeld sind die ganzzahligen Ladungen von Kation und Anion. Zwar wurde bestätigt, dass ein Ladungstransfer zwischen den Ionen stattfindet. [45] Bei diesem Kraftfeld wird jedoch den Auswirkungen des Ladungstransfers in den LENNARD-JONES-Parametern Rechnung getragen. Die LENNARD-JONES-Parameter erfuhren in der verbesserten Parametrisierung von KÖDDERMANN et al. hingegen eine weitreichende Veränderung. Auf der Grundlage von Selbstdiffusionskoeffizienten von Kation und Anion, temperaturabhängigen Dichtedaten und Umorientierungszeiten des Kations sowie von Wasser in einer ionischen-Flüssigkeit-Wasser-Lösung wurden die LENNARD-JONES-Parameter angepasst und eine Verbesserung der Übereinstimmung mit experimentellen Werten erreicht. Die Bindungs- und Winkelpotentiale von LOPES et al. wiederum wurden übernommen. Die Diederwinkelpotentiale des Kations blieben in der Arbeit von KÖDDERMANN et al. ebenfalls unverändert. Durch die Änderungen der LENNARD-JONES-Wechselwirkungen wurden die Diederwinkelpotentiale des Anions neu berechnet.

Das hier verwendete Kraftfeld hat sich bereits in einigen Arbeiten bewährt. So wurden thermodynamische Eigenschaften wie die Dichte, die Verdampfungsenthalpie und die Löslichkeit von molekularen Gasen untersucht. [46–48] Die Selbstdiffusionskoeffizien-

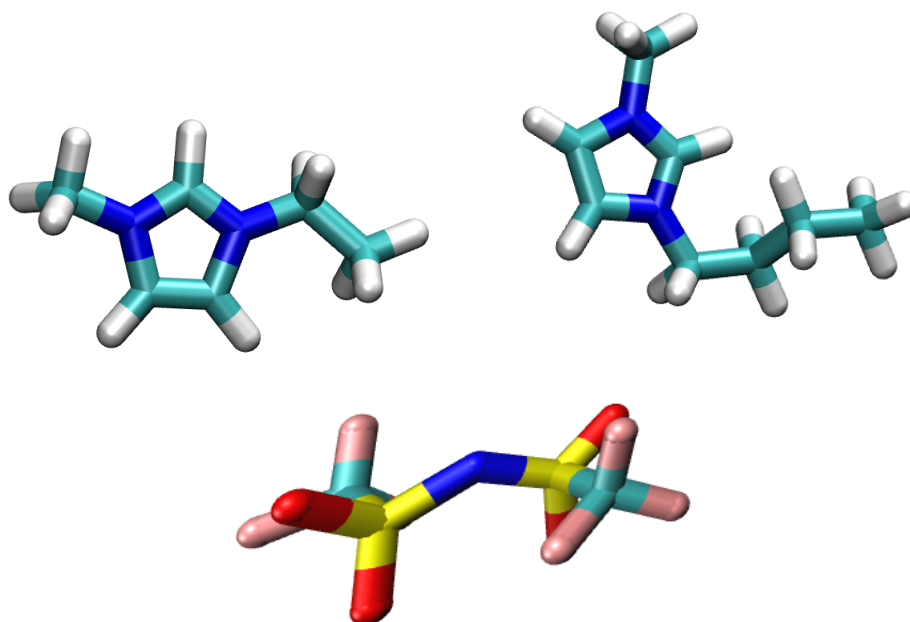


Abbildung 4.5.: Skizze der ionischen Flüssigkeiten $[\text{C}_{2/4}\text{Mim}][\text{NTf}_2]$, C - hellblau, H - weiß, N - blau, S - gelb, O - rot, F - pink.

ten wurden sowohl für die Reinstoffe als auch für Mischungen mit Chloroform [49], Methanol, Wasser und Acetonitril temperaturabhängig berechnet. [50] Als weitere dynamische Eigenschaften wurden Reorientierungszeit und der Scherviskosität [49] untersucht. In anderen Studien wurde festgestellt, dass Mischungen aus ionischer Flüssigkeit und Methanol dynamische Heterogenitäten ausbilden. [51] Außerdem wurden die Gültigkeit der STOKES-EINSTEIN- bzw. STOKES-EINSTEIN-DEBYE-Beziehung in chloroformhaltigen ionische-Flüssigkeit-Lösungen untersucht. [52]

1-Ethyl-3-methylimidazoliummethysulfat

Das $[\text{C}_2\text{Mim}][\text{EtSO}_4]$ -Kraftfeld von KÖDDERMANN et al. [53] wurde auf ähnliche Weise wie das vorangegangene Kraftfeld von $[\text{C}_2\text{Mim}][\text{NTf}_2]$ parametrisiert. Zunächst wurden die Parameter für das Kation ohne weitere Anpassung übernommen. Die Geometrie des Ethylsulfatanions wurde mit Gaussian [54] auf der Grundlage eines MP2/6-31+G*-Basissatzes berechnet. Das elektrostatische Potential der Atome bzw. Atomgruppen wurde anhand der optimierten Geometrie mit Hilfe des MP2/cc-pVTZ-Basissatzes ermittelt. Für die Winkelpotentiale und das Diederwinkelpotential zwischen den Atomen COSO wurde auf das Kraftfeld von LOPES et al. [43] zurückgegriffen, während das

Diederwinkelpotential von CCOS durch quantenmechanische Berechnungen parametrisiert wurde. Die LENNARD-JONES-Parameter für Sauerstoff und Stickstoff wurden dem $[\text{C}_2\text{MIm}][\text{NTf}_2]$ -Kraftfeld, wie die Stoßdurchmesser σ der Alkylkette dem von LOPES et al. [43] entwickelten Kraftfeld entnommen. Abschließend wurden die Potentialtiefen ε für die CH_2 - bzw. CH_3 -Einheit der Alkylkette skaliert, bis sie die experimentellen Daten gut wiedergaben. Angepasst wurde das Kraftfeld an die Verdampfungsenthalpie bei 298 K, dynamische Eigenschaften wie Selbstdiffusionskoeffizienten und Scherviskositäten des Reinstoffs und die Rotationskorrelationszeiten des Wassers in einer ionische-Flüssigkeit-Wasser-Mischung von 1 w%. [53]

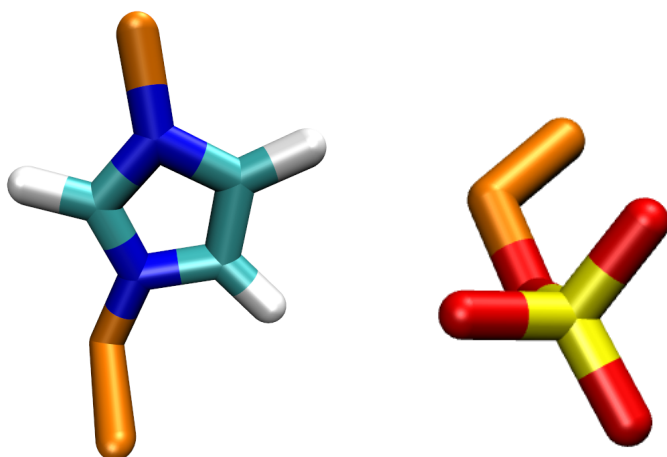


Abbildung 4.6.: Skizze der ionischen Flüssigkeit $[\text{C}_2\text{MIm}][\text{EtSO}_4]$, C - hellblau, H - weiß, N - blau, Alkyleinheit - orange, S - gelb, O - rot.

4.3. Auswertung der Eigenschaften

Im folgenden Abschnitt werden die aus den Simulationen gewonnenen Daten vorgestellt. Untersucht wurden sowohl dynamische als auch strukturelle Eigenschaften der Lösungen. Ausführlich vorgestellt werden hier die Diffusionskoeffizienten, die Paarkorrelationsfunktionen und die Ionenpaarkonzentration in den Lösungen.

4.3.1. Berechnung der Diffusionskoeffizienten

Aus den molekulardynamischen Simulationen lassen sich Selbstdiffusionskoeffizienten sowohl mit der GREEN-KUBO-Gleichung [55,56] als auch mit der EINSTEIN-Gleichung [2] berechnen. In dieser Arbeit wurde die EINSTEIN-Gleichung verwandt, die im folgenden Abschnitt erläutert wird. Außerdem kann unter bestimmten Voraussetzungen der binäre Diffusionskoeffizient aus den Selbstdiffusionskoeffizienten berechnet werden.

Berechnung der Selbstdiffusionskoeffizienten

Der Selbstdiffusionskoeffizient ist ein Maß für die translatorische Bewegung einer Spezies i im Reinstoff oder in einer Mischung. Aus dem 2. FICKschen Gesetz, das die Änderung der Teilchenzahldichte N_i mit der Zeit beschreibt, wird der Selbstdiffusionskoeffizient berechnet

$$\frac{\partial N_i(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = D_i \nabla^2 N_i(\mathbf{r}, t) \quad . \quad (4.24)$$

Hieraus wurde 1905 von EINSTEIN eine Beziehung zwischen dem Selbstdiffusionskoeffizienten und der zeitlichen Änderung des Ortes gefunden [57]

$$\int_0^\infty 4\pi \mathbf{r}^4 N(r, t) d\mathbf{r} = \langle \mathbf{r}^2(t) \rangle = 6Dt \quad . \quad (4.25)$$

Bei Auftragung des sogenannten mittleren Verschiebungsquadrates $\langle \mathbf{r}^2(t) \rangle$ gegen die Zeit kann anhand des Anstiegs der Selbstdiffusionskoeffizient abgelesen werden. (siehe Abb. 4.7) Zu beachten ist, dass der erste, nichtlineare Teil des Anstiegs verworfen wird, da hier Librationsbewegungen eine große Rolle spielen.

Berechnung der binären Diffusionskoeffizienten

Aus den Selbstdiffusionskoeffizienten des Kations D_+ und des Anions D_- kann der binäre Diffusionskoeffizient D_{12} berechnet werden. [58] Angewendet wird die NERNST-PLANCK-Gleichung, bei der kein elektrischer Strom fließt, sondern die Bewegung auf Diffusion zurückzuführen ist

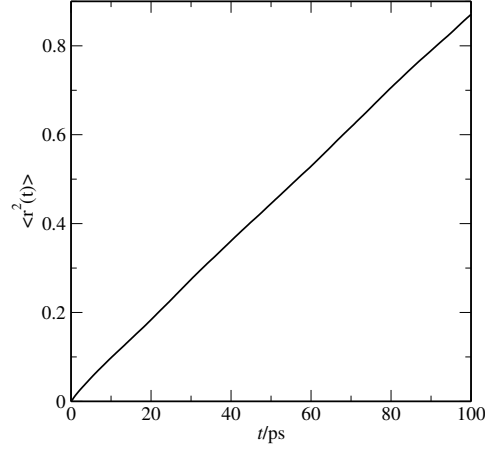


Abbildung 4.7.: Mittleres Verschiebungsqadrat.

$$D_{12} = \frac{2D_+D_-}{D_+ + D_-} \frac{\partial \ln a}{\partial \ln c} \quad . \quad (4.26)$$

Die Gleichung kann mit Hilfe der DEBYE-HÜCKEL-Theorie gelöst werden. Es folgt dann für die binäre Diffusion

$$D_{12} = \frac{2D_+D_-}{D_+ + D_-} \left(1 - \frac{A}{2} \sqrt{c} \right) \quad , \quad (4.27)$$

mit

$$A = \left(\frac{e^2}{4\epsilon_0\epsilon_r k_B T} \right)^{3/2} \left(\frac{2N_A}{\pi^2} \right)^{1/2} \quad . \quad (4.28)$$

A wird durch die Elementarladung e , die elektrische Feldstärke ϵ_0 , die relative Permittivität ϵ_r , die Temperatur T und die AVOGADROZahl N_A berechnet.

Bei unendlicher Verdünnung und ausschließlich solvatisiert vorkommenden Ionen, kann angenommen werden, dass: $(\partial \ln a)/(\partial \ln c) \rightarrow 1$, weshalb sich der binäre Diffusionskoeffizient aus den Selbstdiffusionskoeffizienten des Kations und des Anions berechnen lässt

$$D_{12} = \frac{2D_+D_-}{D_+ + D_-} \quad . \quad (4.29)$$

Näherungsweise kann die Gleichung für Lösungen eingesetzt werden, die nur eine geringe Konzentration an nicht solvatisierten Ionen aufweist.

4.3.2. Berechnung von Paarverteilungsfunktionen

Die Paarverteilungsfunktion oder radiale Verteilungsfunktion stellt das Verhältnis zwischen der lokalen Dichte eines Teilchens j im Abstand r um ein Teilchen i $\varrho_{ij,\text{lokal}}$ und Dichte des Teilchens i in der gesamten Lösung $\varrho_{ij,\text{global}}$ dar. Da es sich um eine radiale Verteilungsfunktion handelt wird der Betrag des Abstandes betrachtet.

$$g_{ij}(r) = \left\langle \frac{\varrho_{ij,\text{lokal}}}{\varrho_{ij,\text{global}}} \right\rangle = \frac{1}{N_i \varrho_j} \sum_{k=1}^{N_i} \sum_{l=1}^{N_j} \delta(r - r_{kl}) \quad (4.30)$$

Mit dieser Funktion kann viel über die Strukturen in einem System ausgesagt werden. Der Aggregatzustand lässt sich zum Beispiel anhand von Paarverteilungsfunktionen zwischen den Schwerpunkten der Moleküle feststellen. Außerdem lassen sich die Anordnung zwischen Molekülen durch die Auswertung der Gl. 4.30 und des Diagramms in Abb. 4.8 zwischen Atomen bzw. Atomgruppen untersuchen.

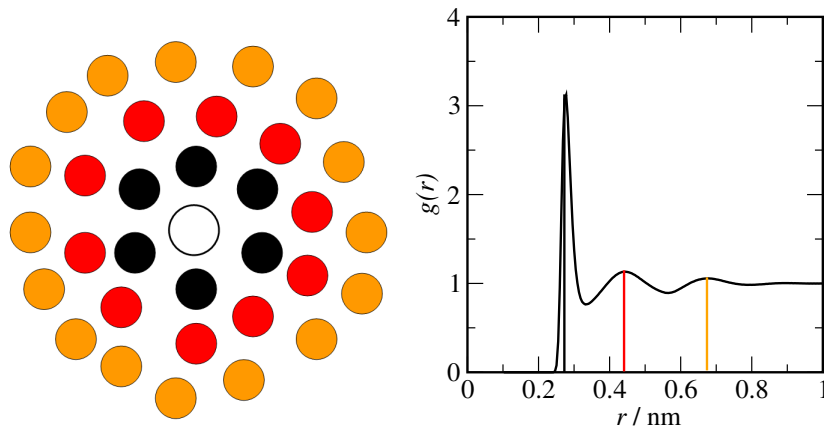


Abbildung 4.8.: Schema der Paarverteilungsfunktion.

Die Abb. 4.8 zeigt schematisch, wie auf Grund der Paarverteilungsfunktion auf die räumliche Anordnung in einer Lösung geschlossen werden kann. Bei diesem zweidimensionalen Schema lässt sich zunächst der Abstand zwischen zwei Molekülen ermitteln, denn an dieser Stelle ist die Funktion gleich Null. Es folgt die erste Solvathülle, die hier in schwarz abgebildet ist. Nach dem ersten Minimum folgt die zweite und dritte Solvathülle in rot bzw. orange. Es ist somit sowohl eine überproportionale Häufung von Molekülen oder Atomgruppen, um ein definiertes Zentrum als auch deren relative Abwesenheit erkennbar.

In dieser Arbeit werden die berechneten Paarverteilungsfunktionen genutzt, um die Frage nach Ionenpaaren in den Lösungen zu beantworten.

4.3.3. Berechnung der Ionenpaarkonzentration

Zur Bestimmung der Ionenpaarkonzentration wird zunächst definiert, welche Eigenschaften ein Ionenpaar aufweisen. Das Abstandskriterium, das entscheidet, ob eine Konfiguration ein Ionenpaar darstellt, wird der Paarverteilungsfunktion zwischen Kation und Anion entnommen. Anschließend werden anhand von Abstands- und Winkelkriterien die simulierten Trajektorien auf die so definierten Ionenpaare hin untersucht. Die Idee und Umsetzung dieser Berechnung erfolgte von A. APPELHAGEN. [59] In dieser Arbeit dienen Paarverteilungsfunktionen zwischen dem aciden Wasserstoff des Imidazoliumkations und den endständigen Sauerstoffatomen des Anions der Identifizierung von Ionenpaaren. Dabei wird der Abstand zwischen den Atomen, bei dem die Paarverteilungsfunktion das erste Minimum aufweist, als Kriterium gewählt.

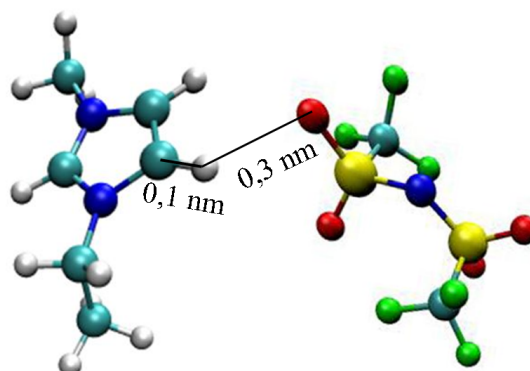


Abbildung 4.9.: Schema der Definition eines Ionenpaars.

Anschließend wird die Anordnung der bei der Ionenpaarbildung beteiligten Atome beschrieben. Der maximale Abstand zwischen dem Wasserstoff des Kations und den Sauerstoffatomen des Anions liegt nach der Analyse der Paarverteilungsfunktionen bei ca. 0,3 nm. Da sich die Ionen relativ frei in der Lösung bewegen können, wurde mit 180° der größtmögliche Winkel zwischen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff gewählt. Die Ionenpaarkonzentration wird nun anhand einer Analyse der simulierten Trajektorien berechnet. Bei dieser Auswertung wird keine Aussage über die Lebenszeit der Ionenpaare getroffen.

4.4. Durchführung der molekulardynamischen Simulationen

Es wurden Systeme mit zehn Kationen und zehn Anionen der ionischen Flüssigkeit und 9000 Molekülen Lösungsmittel simuliert. In der Equilibrierungsphase wurde die Temperatur und der Druck eingestellt. Erst wenn diese präzise eingehalten wurden, folgte ein 15 ns langer Produktionslauf, bei dem die Orte, Geschwindigkeiten und Energien der Moleküle alle 0,002 ps neu berechnet und dabei jeder 100ste Schritt abgespeichert wurde. Der Temperaturbereich reichte von 288 K (15 °C) bis 313 K (40 °C); der Druck wurde bei 1 bar konstant gehalten. Die langreichweitigen COULOMBwechselwirkungen, begrenzt durch einen *Cut-off*-Radius von 1,2 nm, wurden durch die Particle-Mesh-EWALD-Summation berücksichtigt. [60, 61]

Tabelle 4.4.: Simulationsparameter.

Zeitschritt	2 fs
Gesamtzeit	15 ns
Speicherschritt	200 fs
Cut-off-Radius der Nachbarschaftsliste	1,2 nm
Cut-off-Radius der VAN-DER-WAALS-Kräfte	1,2 nm
Cut-off-Radius der COULOMBkräfte	1,2 nm
Fixierung der Bindungslänge	LINCS-Algorithmus
Thermostat	NOSE-HOOVER
τ_T	0,5 ps
Barostat	PARRINELLO-RAHMAN
τ_P	0,5 ps

5. Binäre Diffusionskoeffizienten von Lösungen mit ionischen Flüssigkeiten

In diesem Kapitel werden die mit der Taylordispersionstechnik gemessenen und die aus den molekulardynamischen Simulationen berechneten Diffusionskoeffizienten mit Literaturwerten verglichen. Außerdem wird untersucht, wie sich die Diffusionskoeffizienten des Gelösten und des Lösungsmittels in Abhängigkeit von der Temperatur ändern. Dazu wurden Taylordispersionsmessungen in einem Temperaturbereich von 288 K bis 313 K durchgeführt. Als Solut dienten sechs unterschiedliche ionische Flüssigkeiten, die aus den Kationen $[\text{C}_2\text{MIm}]^+$ und $[\text{C}_4\text{MIm}]^+$ und den Anionen $[\text{NTf}_2]^-$, $[\text{EtSO}_4]^-$ und $[\text{OcSO}_4]^-$ bestanden. Gewählt wurden diese Stoffe, um die Alkylkettenlängenabhängigkeit am Kation und am Anion zu analysieren. Die genannten Solute wurden in den Lösungsmitteln Wasser, Methanol und Acetonitril gelöst.

Simuliert wurden Lösungen mit $[\text{C}_n\text{MIm}][\text{NTf}_2]$ ($n = 2, 4$) und $[\text{C}_2\text{MIm}][\text{EtSO}_4]$ in Wasser, Methanol und Acetonitril bei den gleichen Temperaturen wie im Experiment. Für die verbleibenden ionischen Flüssigkeiten konnten auf Grund fehlender Kraftfelder keine Simulationen durchgeführt werden. Aus der molekulardynamischen Simulation wurden die binären Diffusionskoeffizienten aus den Selbstdiffusionskoeffizienten des jeweiligen Kations und Anions mit Hilfe der NERNST-HARTLEY-Gleichung berechnet. (vgl. Kap. 4.3.1) ARRHENIUS-Kurven wurden durch die Werte gelegt, um den Trend der Messwerte besser nachvollziehen zu können.

5.1. Binäre Diffusionskoeffizienten von wässrigen Lösungen

In diesem Abschnitt wird zunächst ein Vergleich der in dieser Arbeit gewonnenen Diffusionskoeffizienten mit Daten aus der Literatur und aus der molekulardynamischen Simulation vorgenommen. Anschließend wird die Kettenlängenabhängigkeit der Alkylkette am Imidazoliumkation und am Alkylsulfat analysiert.

In Abbildung 5.1 sind die mit Hilfe der Taylordispersionsapparatur ermittelten, die

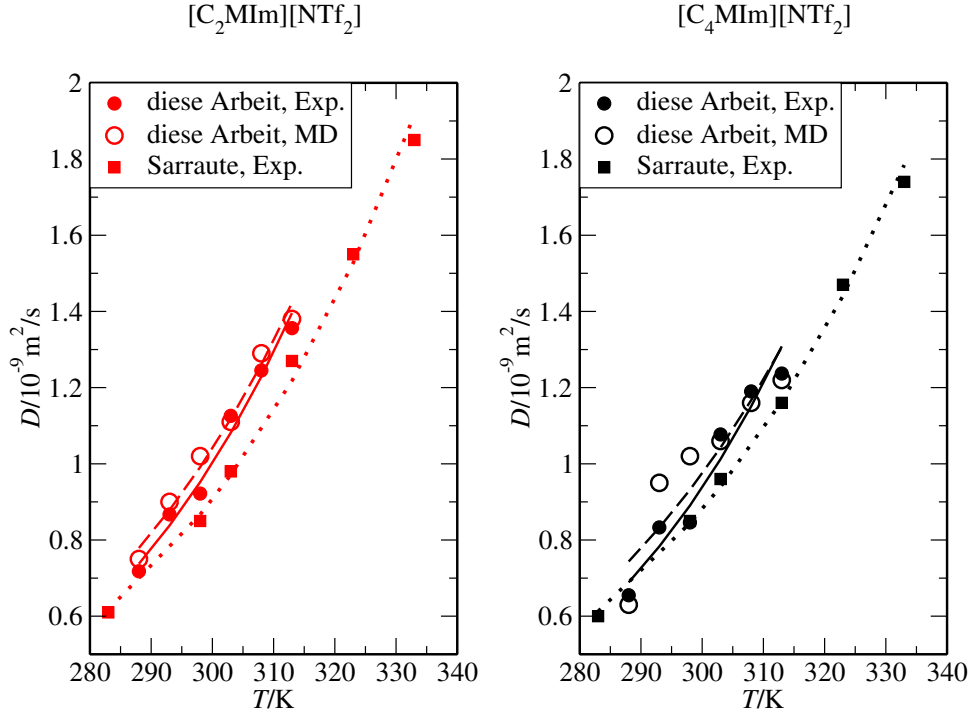


Abbildung 5.1.: Binäre Diffusionskoeffizienten von $[C_2MIm][NTf_2]$ und $[C_4MIm][NTf_2]$ in Wasser.

aus der molekulardynamischen Simulation berechneten und von SARRAUTE et al. [19] gemessenen binären Diffusionskoeffizienten aufgetragen.

Zu erkennen ist, dass die in dieser Arbeit ermittelten binären Diffusionskoeffizienten unabhängig von der Methode quantitativ übereinstimmen, während die Diffusionskoeffizienten von SARRAUTE et al. etwas niedriger liegen. Diese systematische Differenz, die sich in weiteren Systemen wiederfindet, lässt sich mit der Kalibrierung der verwendeten Taylordispersionsapparaturen erklären. Die hier verwendete Apparatur wurde wegen des UV/Vis-Detektors mit einer 0,001 mol/L Harnstoff-Wasser-Lösung kalibriert. Sowohl die imidazoliumbasierten ionischen Flüssigkeiten als auch Harnstoff sind UV/Vis-aktiv. SARRAUTE et al. haben sich für eine Kalibrierung mit einer Natriumchloridlösung entschieden, da deren Apparatur mit einem Leitfähigkeitsdetektor und einem Refraktometer arbeitet. Die Abweichungen zwischen gemessenen Diffusionskoeffizienten liegen zwischen 5,3% und 10%, während sich die prozentuale Differenz bei den in dieser Arbeit ermittelten Datensätze zwischen 2,2% und 5,4% bewegt. Berechnet wurden die Abweichungen wie folgt:

$$x = \frac{D_x - D_{\text{diese Arbeit, Taylor}}}{D_{\text{diese Arbeit, Taylor}}} \cdot 100\% \quad . \quad (5.1)$$

Die gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen und aus der molekulardynamischen Simulation gewonnenen Diffusionskoeffizienten ist in der Parametrisierung des Kraftfeldes für die ionischen Flüssigkeiten zu suchen, denn die LENNARD-JONES-Parameter wurden unter anderem an Reorientierungszeiten von Wasser in der ionischen Flüssigkeit angepasst. [44,62] Bei der Parametrisierung wurde das gleiche Kraftfeld für Wasser, das TIP4P-Ew-Modell, verwendet.

Ein Vergleich der Diffusionskoeffizienten von $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{NTf}_2]$ und Wasser zeigt eine gute Übereinstimmung. (siehe Abb. 5.1) Die Abweichungen zwischen den experimentell bestimmten Diffusionskoeffizienten dieser Arbeit und von SARRAUTE et al. liegen zwischen 1,2% und 9,0%. Mit 0,2% bis 8,2% fällt die Differenz zwischen den aus der molekulardynamischen Simulation und den per Taylordispersionstechnik gewonnenen Daten etwas geringer aus.

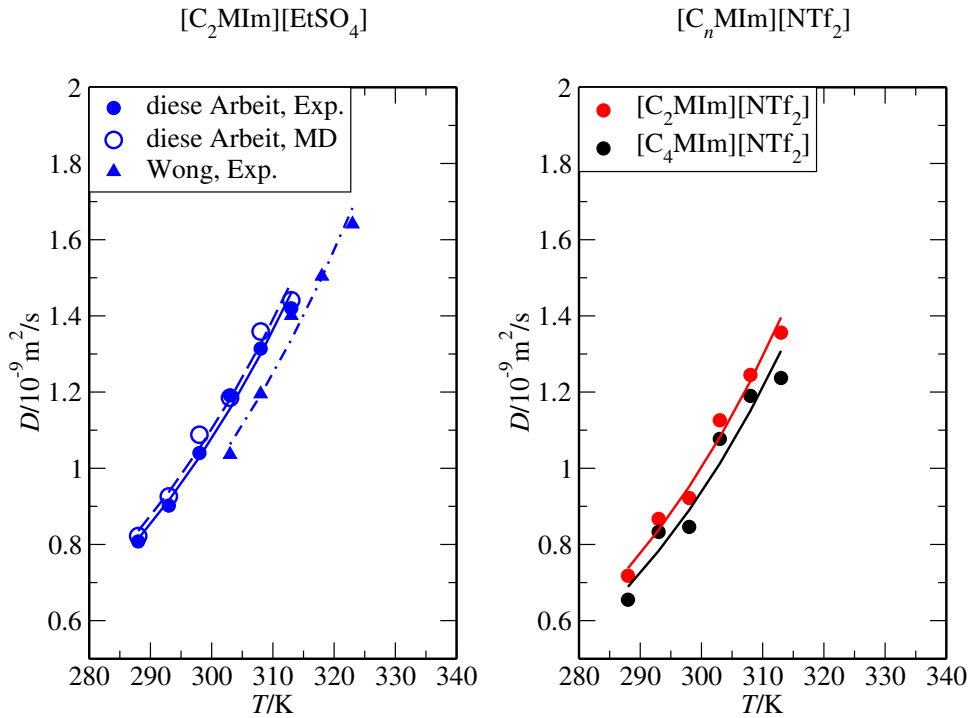


Abbildung 5.2.: Binäre Diffusionskoeffizienten von $[\text{C}_2\text{MIm}][\text{EtSO}_4]$ in Wasser und experimentell ermittelte binäre Diffusionskoeffizienten der $[\text{C}_n\text{MIm}][\text{NTf}_2]/\text{Wasser}$ -Systeme.

In Abb. 5.2 sind die Diffusionskoeffizienten der $[\text{C}_2\text{MIm}][\text{EtSO}_4]$ -Wasser-Lösungen gegen die Temperatur aufgetragen. Zwischen den in dieser Arbeit gemessenen und berechneten Werten liegt nur eine geringe Diskrepanz von 0,7% bis 3,1%, während die von WONG et al. [18] mit Hilfe der Taylordispersionstechnik gewonnenen Diffusionskoeffizienten systematisch um 7,4% bis 11% vom Temperaturverlauf der in dieser Arbeit gemessenen Diffusionskoeffizienten abweichen. Der Grund für diese Differenz liegt wiederum in der Kalibrierung der Apparaturen. WONG et al. haben sich für eine absolute Messung entschieden und den für die Auswertung nötigen Innenradius der Kapillare vermessen. In dieser Arbeit wurde davon abgesehen, da durch eventuell vorhandene Adsorption an der Kapillarwand der gemessene nicht dem effektiven Innenradius der Kapillare entspricht. Dieser kann außerdem nur an einem Probestück der Kapillare gemessen werden kann, da bei seiner Messungen die Kapillare in mehrere Teile zerteilt wird.

Bei dem System $[\text{C}_2\text{MIm}][\text{EtSO}_4]$ und Wasser ist zu beachten, dass das Anion langsam hydrolysiert und eine saure Lösung entsteht. Systematische Messungen an dieser Lösung ergaben jedoch keinen messbaren Unterschied zwischen den binären Diffusionskoeffizienten der neutralen, nicht hydrolysierten und der sauren, hydrolysierten Mischung. [63]

Insgesamt zeigt der Vergleich der Daten eine zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen den unterschiedlichen Methoden und Arbeiten. Die Kraftfelder beschreiben die Lösungen so gut, dass davon ausgegangen werden kann, dass auch andere Eigenschaften des Systems richtig wiedergegeben werden. Dies gilt insbesondere für strukturelle Größen, die experimentell schwer zugänglich sind.

In Abb. 5.2 sind die in dieser Arbeit gemessenen Diffusionskoeffizienten der ionischen Flüssigkeiten des Typs $[\text{C}_n\text{MIm}][\text{NTf}_2]$ in einem Temperaturintervall von 288 K bis 313 K aufgetragen. Die Alkylkettenlängenabhängigkeit am Imidazoliumkation ist zwischen $[\text{C}_2\text{MIm}][\text{NTf}_2]$ und $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{NTf}_2]$ deutlich zu erkennen. Der Diffusionskoeffizient sinkt mit steigender Kohlenstoffanzahl der Alkylkette. Zu erklären ist dies mit dem größeren Volumen des Moleküls. Der Zusammenhang zwischen dem Volumen eines diffundierenden Teilchens und seinem Diffusionskoeffizienten wird mit der STOKES-EINSTEIN-Gleichung [2] beschrieben

$$D = \frac{k_{\text{B}}T}{6\pi\eta r} \quad . \quad (5.2)$$

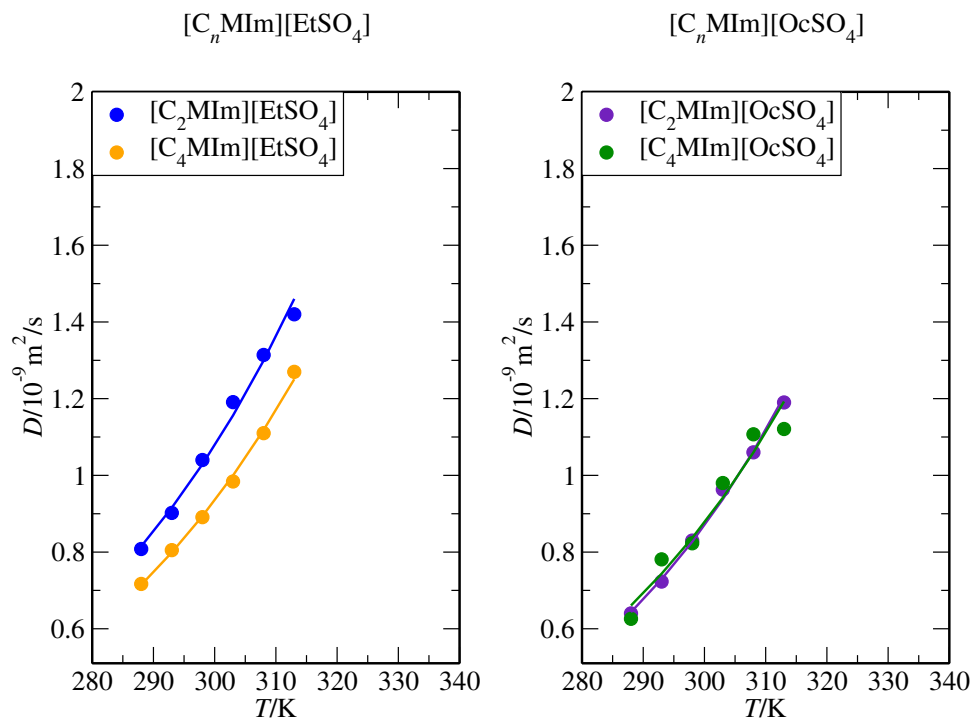


Abbildung 5.3.: Experimentell ermittelte binäre Diffusionskoeffizienten der $[\text{C}_n\text{MIm}][\text{AlkSO}_4]/\text{Wasser}$ -Systeme.

Diese Gleichung beschreibt, wie sich der Diffusionskoeffizient eines kugelförmigen Teilchens mit dem hydrodynamischen Radius r in einem Medium der Viskosität η mit der Temperatur ändert. Der Radius verhält sich umgekehrt proportional zum Diffusionskoeffizienten D , woraus folgt, dass mit größerem Volumen des diffundierenden Teilchens dessen Diffusionskoeffizient sinkt.

Der Vergleich der Diffusionskoeffizienten der unterschiedlichen Ethylsulfatsalze spiegelt die Kettenlängen- und damit die Volumenabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten wider. (siehe Abb. 5.3)

Bei den Octylsulfatsalzen ist dieser Effekt nicht sichtbar, die binären Diffusionskoeffizienten von $[\text{C}_2\text{MIm}][\text{OcSO}_4]$ und $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{OcSO}_4]$ sind nahezu identisch. Dies liegt daran, dass diese ionischen Flüssigkeiten durch die Octylkette am Anion insgesamt deutlich größere Molekylvolumina als die bereits diskutierten Substanzen aufweisen. Eine um zwei Kohlenstoffatome längere Alkylkette am Kation zeigte keine messbare Änderung.

5.2. Binäre Diffusionskoeffizienten von methanolischen Lösungen

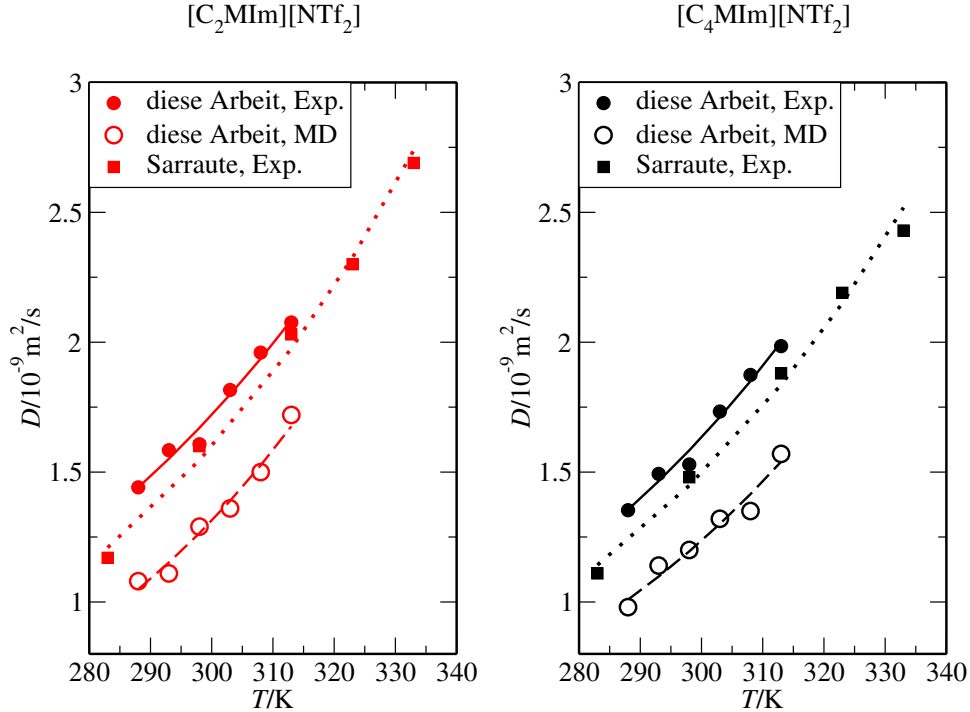


Abbildung 5.4.: Binäre Diffusionskoeffizienten von $[C_2MIm][NTf_2]$ und $[C_4MIm][NTf_2]$ in Methanol.

In Abb. 5.4 sind die binären Diffusionskoeffizienten von $[C_2MIm][NTf_2]$ bzw. $[C_4MIm][NTf_2]$ in Methanol aus den Messungen mit der Taylordispersionstechnik dieser Arbeit und der Arbeit von SARRAUTE et al. [19] aufgetragen. Zum Vergleich sind die Ergebnisse aus den Berechnungen der molekulardynamischen Simulationen den experimentellen Werten gegenüber gestellt. Die Übereinstimmung zwischen beiden experimentell ermittelten Datensätzen für $[C_2MIm][NTf_2]$ ist mit Abweichungen zwischen 2,8% und 7,7% hinreichend gut. Die aus den molekulardynamischen Simulationen berechneten binären Diffusionskoeffizienten weisen eine systematische und signifikante Abweichung von 20% bis 27% auf. Diese ist hauptsächlich mit der fehlenden Abstimmung der Kraftfelder untereinander erklärbar. Der Temperaturverlauf wird gut wiedergegeben; die Daten stimmen also qualitativ überein.

Beim Vergleich der Diffusionskoeffizienten von $[C_4MIm][NTf_2]$ in Methanol fällt auf, dass die Abweichungen zwischen gemessenen und simulierten Werten ähnlich denen des Systems $[C_2MIm][NTf_2]$ in Methanol sind. Die prozentuale Differenz zwischen den

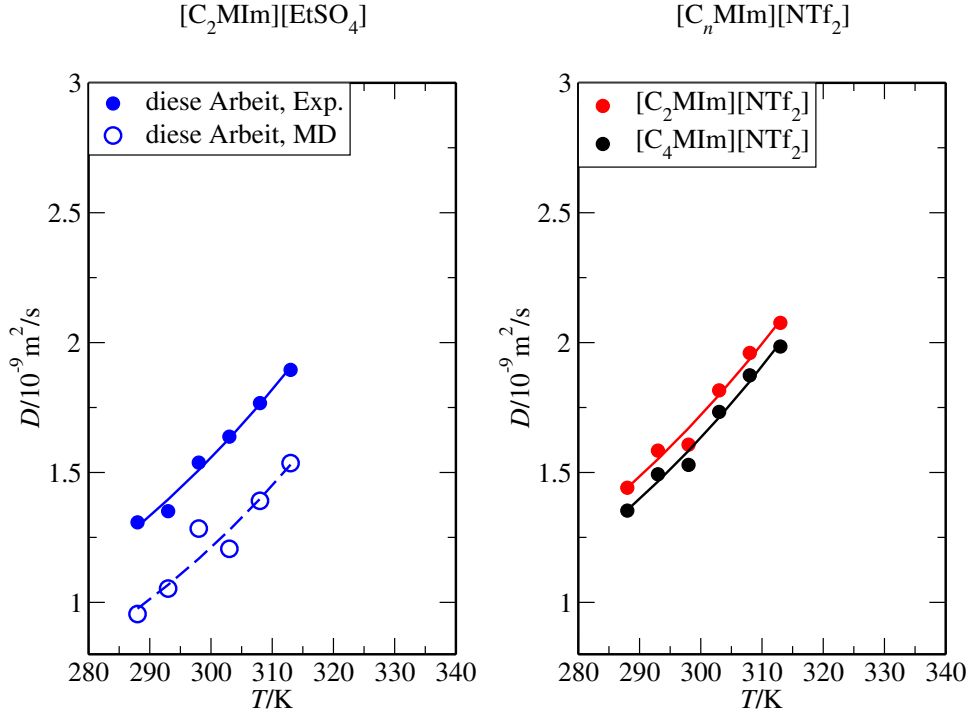


Abbildung 5.5.: Binäre Diffusionskoeffizienten von $[\text{C}_2\text{MIm}][\text{EtSO}_4]$ in Methanol und experimentell ermittelte binäre Diffusionskoeffizienten der $[\text{C}_n\text{MIm}][\text{NTf}_2]/\text{Methanol}$ -Systeme.

experimentellen Werten beträgt 6,2% bis 7,5%, während die Abweichungen zwischen den aus der Simulation gewonnenen Diffusionskoeffizienten und den in dieser Arbeit gemessenen bei 23% bis 25% liegen.

In Abb. 5.5 sind die in dieser Arbeit gemessenen binären Diffusionskoeffizienten des Systems $[\text{C}_2\text{MIm}][\text{EtSO}_4]$ -Methanol und die aus der molekulardynamischen Simulation berechneten Werte gegenüber gestellt. Der Unterschied zwischen den beiden Datensätzen beträgt analog der anderen ionischen-Flüssigkeit-Methanol-Systeme zwischen 20% und 25%.

Die Ergebnisse sind ebenfalls in Abb. 5.5 zusammengefasst. Diese Auftragung verdeutlicht die Kettenlängenabhängigkeit der Diffusion bei den beiden $[\text{C}_n\text{MIm}][\text{NTf}_2]$ -Salzen, das heißt, nach dem STOKES-EINSTEIN-Gesetz weist das Teilchen mit geringerem Molekülvolumen den größeren Diffusionskoeffizienten auf.

Die Ergebnisse der Alkylsulfatsalze sind in Abb. 5.6 abgebildet. Wie nach der STOKES-EINSTEIN-Relation (siehe Gl. 5.2) zu erwarten ist, sind die Diffusionskoeffizienten von $[\text{C}_2\text{MIm}][\text{EtSO}_4]$ größer als die von $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{EtSO}_4]$.

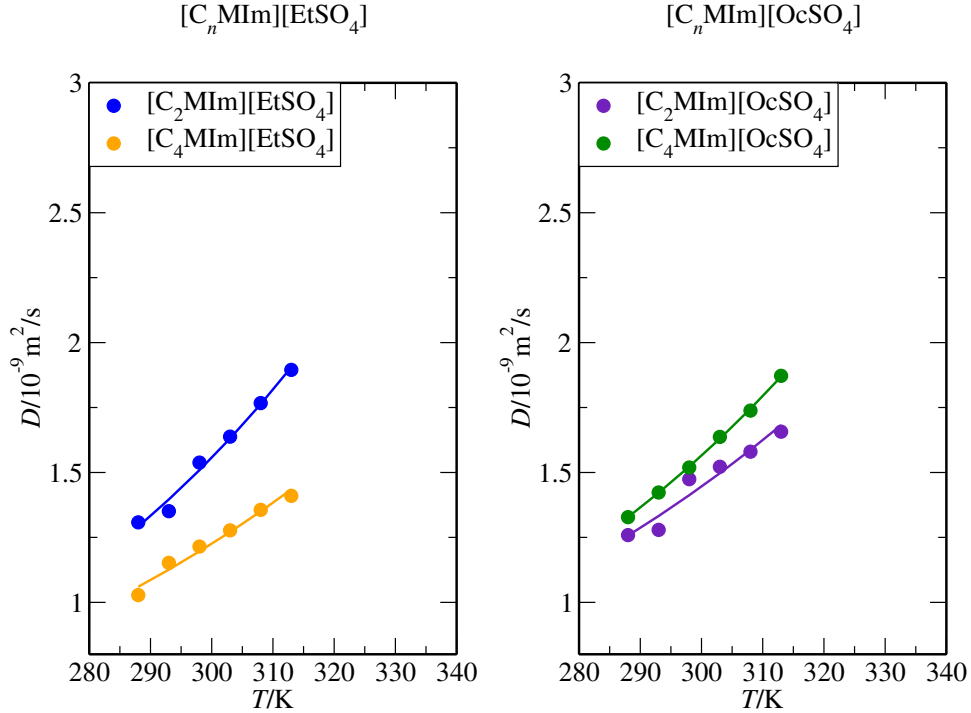


Abbildung 5.6.: Experimentell ermittelte binäre Diffusionskoeffizienten der $[\text{C}_n\text{MIm}][\text{AlkSO}_4]/\text{Methanol}$ -Systeme.

Bei den Octylsulfatsalzen sind die Verhältnisse genau umgekehrt, wobei der Unterschied zwischen den Diffusionskoeffizienten minimal ist. Dieses Verhalten kann nicht mit der STOKES-EINSTEIN-Theorie in Einklang gebracht werden. Im Rahmen dieser Arbeit konnten dazu keine weiterführenden Experimente durchgeführt werden.

5.3. Binäre Diffusionskoeffizienten von Lösungen in Acetonitril

Zur Abschätzung der Auswirkung der wasserstoffbrückenbildenden Lösungsmittel Wasser und Methanol auf die Diffusionskoeffizienten der ionischen Flüssigkeiten wurden Messungen und Simulationen mit dem aprotischen Solvent Acetonitril durchgeführt.

In Abb. 5.7 sind die binären Diffusionskoeffizienten von $[\text{C}_2\text{MIm}][\text{NTf}_2]$ bzw. $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{NTf}_2]$ in Acetonitril temperaturabhängig aufgetragen. Die experimentell ermittelten Daten dieser Arbeit und die von SARRAUTE et al. [19] stimmen mit einer Differenz von 0,4% bis 3,3% für das System $[\text{C}_2\text{MIm}][\text{NTf}_2]$ -Acetonitril bzw. mit einer Abweichung von 0,9% bis 7,4% für das System $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{NTf}_2]$ -Acetonitril gut überein. Der Unterschied zwischen den mit Hilfe der Taylordispersionstechnik gemessenen und

den aus der molekulardynamischen Simulation berechneten Werten für das System $[\text{C}_2\text{MIm}][\text{NTf}_2]$ -Acetonitril beträgt 14% bis 15% und für $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{NTf}_2]$ -Acetonitril 13%. Die Vereinbarkeit der Kraftfelder für die ionischen Flüssigkeiten und für das Lösungsmittel Acetonitril ist etwas besser als dies bei den ionische-Flüssigkeit-Methanol-Systemen der Fall ist.

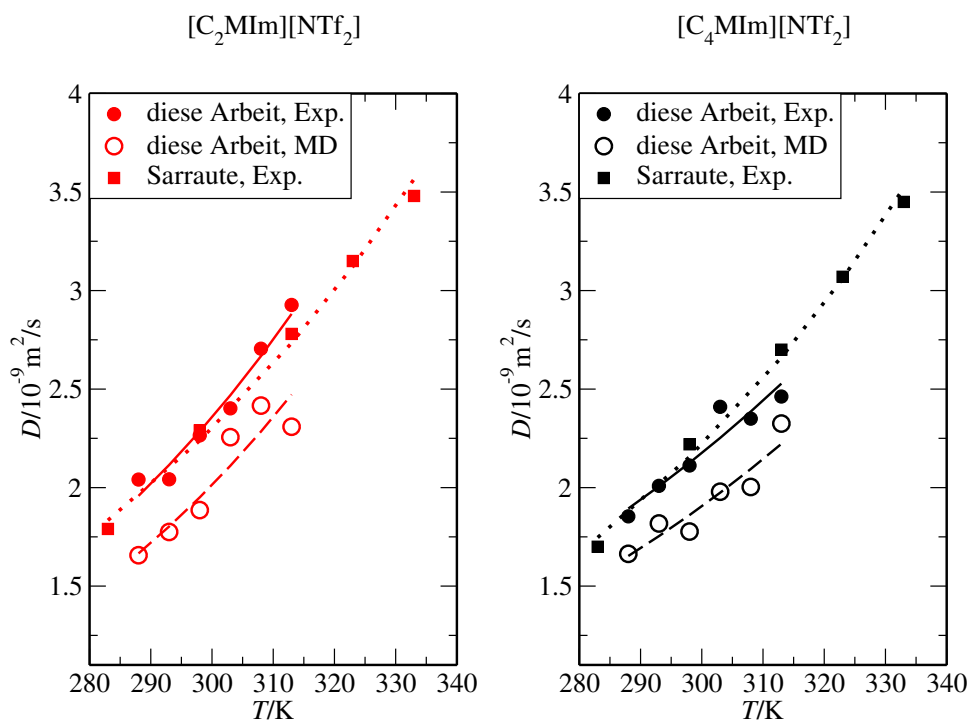


Abbildung 5.7.: Binäre Diffusionskoeffizienten von $[\text{C}_2\text{MIm}][\text{NTf}_2]$ und $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{NTf}_2]$ in Acetonitril.

In Abb. 5.8 sind die Diffusionskoeffizienten von $[\text{C}_2\text{MIm}][\text{EtSO}_4]$ in Acetonitril für die in dieser Arbeit verwendeten Methoden abgebildet. Die Abweichung zwischen den beiden Datensätzen beträgt 1,3% bis 17%. Die Ursache dieser Unstimmigkeit liegt in den schwierigen Messungen von Systemen mit Acetonitril. Reines Acetonitril kann polymerisieren und damit die Kapillare verstopfen. Zur Verhinderung dieses Effekts wurde die Kapillare dauerhaft gespült. Trotzdem kann deren schleichende Verengung nicht vollständig ausgeschlossen werden. Dies spiegelt sich auch in einer merkbaren Abweichung der absoluten Werte der $[\text{C}_2\text{MIm}][\text{EtSO}_4]$ -Acetonitril-Mischung von der ARRHENIUSkurve wider, die die Temperaturabhängigkeit beschreibt.

Abb. 5.8 zeigt die in dieser Arbeit gemessenen Systeme mit dem Anion $[\text{NTf}_2]^-$ in Acetonitril. Wieder ist die Kettenlängenabhängigkeit der Diffusion bei den ionischen

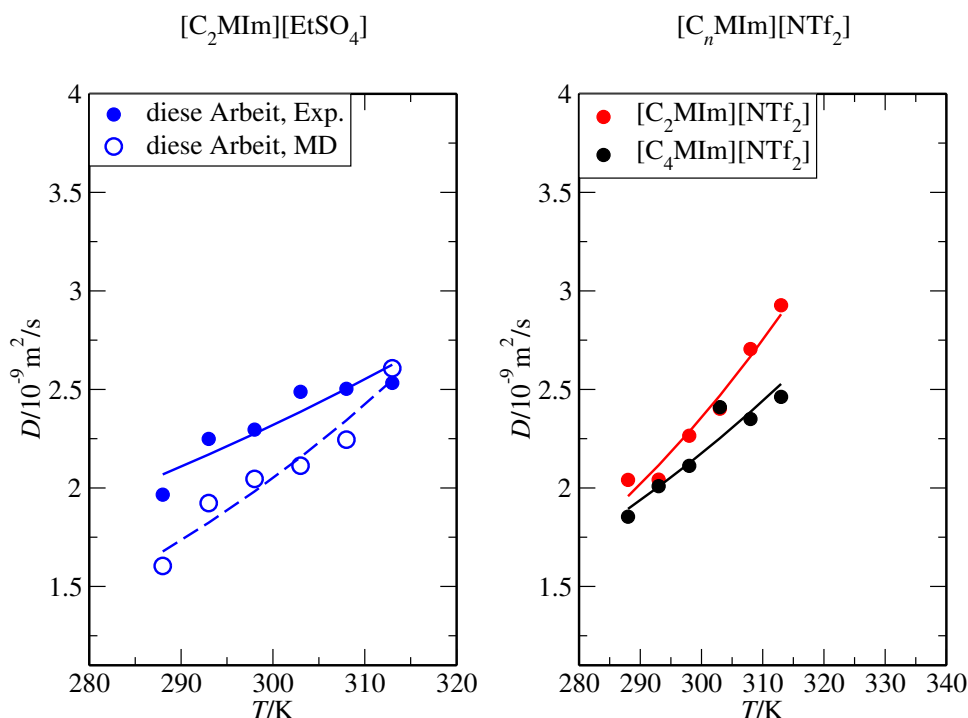


Abbildung 5.8.: Binäre Diffusionskoeffizienten von $[\text{C}_2\text{MIm}][\text{EtSO}_4]$ in Acetonitril und experimentell ermittelte binäre Diffusionskoeffizienten der $[\text{C}_n\text{MIm}][\text{NTf}_2]/\text{Acetonitril}$ -Systeme.

Flüssigkeiten des Typs $[\text{C}_n\text{MIm}][\text{NTf}_2]$ deutlich zu sehen.

Die binären Diffusionskoeffizienten der Alkylsulfatsalze sind in Abb. 5.9 aufgetragen. Sowohl die Ethylsulfatsalze als auch die ionischen Flüssigkeiten mit dem Anion $[\text{OcsO}_4]^-$ zeigen die nach der STOKES-EINSTEIN-Relation zu erwartende Alkylkettenlängenabhängigkeit des Imidazoliumkations.

5.4. Vergleich der binären Diffusionskoeffizienten von ionischen Flüssigkeiten mit gleichem Kation

In diesem Abschnitt wird die Abhängigkeit der Diffusionskoeffizienten von den unterschiedlichen Anionentypen $[\text{NTf}_2]^-$ und $[\text{AlkSO}_4]^-$ untersucht. Außerdem wird die Auswirkung der Änderung der Alkylkettenlänge am Alkylsulfatanion auf die Diffusion der ionischen Flüssigkeiten in den Lösungsmitteln gezeigt. Die Temperaturabhängigkeit der Diffusion in Abhängigkeit von den Lösungsmitteln wird an dieser Stelle durch eine gemeinsame Auftragung in den Diagrammen verdeutlicht und interpretiert.

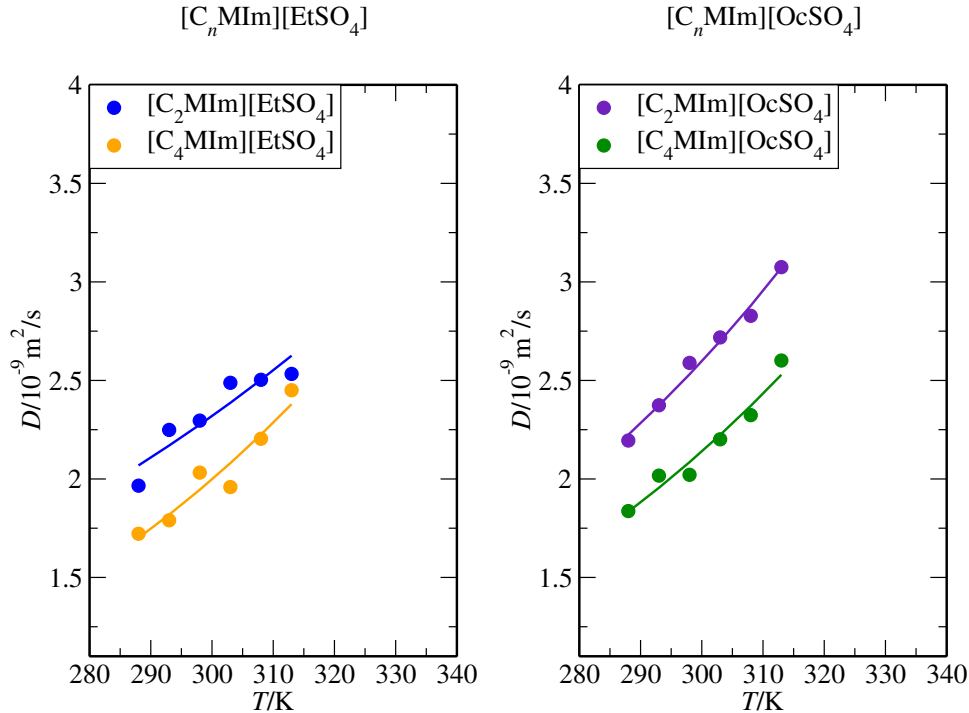


Abbildung 5.9.: Experimentell ermittelte binäre Diffusionskoeffizienten der $[\text{C}_n\text{MIm}][\text{AlkSO}_4]/\text{Acetonitril}$ -Systeme.

In Abb. 5.10 sind die binären Diffusionskoeffizienten der ionischen Flüssigkeiten mit dem Kation $[\text{C}_2\text{MIm}]^+$ in den in dieser Arbeit untersuchten Lösungsmitteln temperaturabhängig dargestellt. Die Reihenfolge, in der die Diffusionskoeffizienten der Lösungen steigen, entspricht der Reihenfolge der Selbstdiffusionskoeffizienten der reinen Lösungsmittel. So liegt der von reinem Wasser bei $2,29 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ (298 K) [64], der von Methanol ist mit $2,42 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ (298 K) [65] geringfügig höher, während Acetonitril in diesem Vergleich mit $4,31 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ (298 K) [66] den mit Abstand größten Diffusionskoeffizienten aufweist. Diese Reihenfolge spiegelt sich ebenfalls in den binären Diffusionskoeffizienten der Lösungen mit ionischen Flüssigkeiten wider.

Weiterhin zeigt sich in dieser Darstellung die unterschiedlich ausgeprägte Temperaturabhängigkeit der Systeme. Bei geringer Aktivierungsenergie steigt der Diffusionskoeffizient stärker mit zunehmender Temperatur. (siehe Kap. 6) Die Reihenfolge der Diffusionskoeffizienten der unterschiedlichen ionischen Flüssigkeiten ändert sich in den Lösungsmitteln. Dies liegt hauptsächlich an den Wechselwirkungen der Anionen mit den Lösungsmitteln. Die Sulfatsalze folgen in Wasser und Methanol der Vorhersage der STOKES-EINSTEIN-Relation. Die ionische Flüssigkeit mit der längeren Alkylkette

(hier das $[\text{OcSO}_4]^-$) und dem damit größeren Molekylvolumen weist die geringeren Diffusionskoeffizienten auf. Eine Ausnahme stellen die Ergebnisse in Acetonitril dar. Die Ursache könnte in den schwierigen Messbedingungen liegen. Da jedoch insbesondere bei dieser Messreihe Kontrollmessungen durchgeführt wurden, um Fehler auszuschließen, können auch Wechselwirkungen zwischen den ionischen Flüssigkeiten und Acetonitril die besondere Reihenfolge verursachen. Auch die Temperaturabhängigkeit dieses Systems weicht deutlich von der zu erwartenden ab.

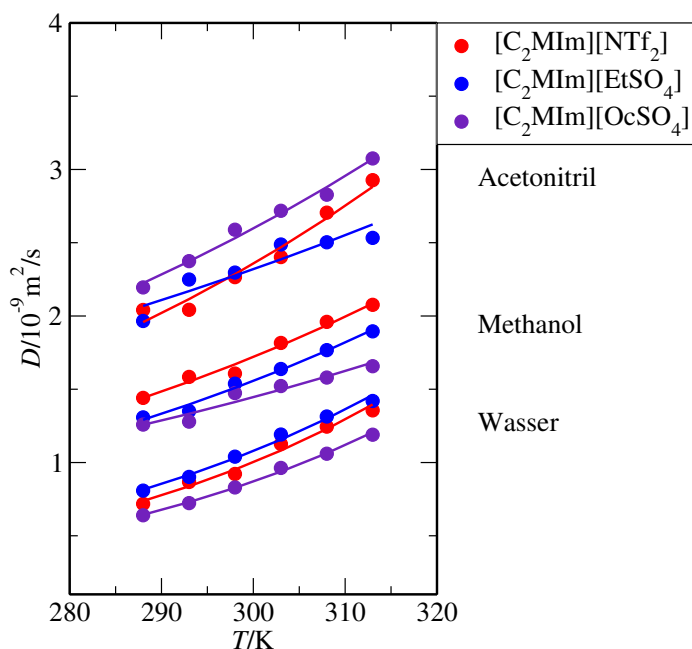


Abbildung 5.10.: Experimentell ermittelte binäre Diffusionskoeffizienten von $[\text{C}_2\text{MIm}][\text{X}]$ in Wasser, Methanol und Acetonitril.

Ein Vergleich des Diffusionsverhaltens der ionischen Flüssigkeiten mit dem Kation $[\text{C}_4\text{MIm}]^+$ in Wasser, Methanol und Acetonitril ist in Abb. 5.11 aufgetragen. Analog zur Situation mit dem Kation $[\text{C}_2\text{MIm}]^+$ weisen die Lösungen mit Acetonitril als Hauptkomponente die größten Diffusionskoeffizienten auf; es folgen die methanolhaltigen Systeme, und die geringsten Diffusionskoeffizienten wurden bei den wässrigen Lösungen gemessen.

Die Reihenfolge der Diffusionskoeffizienten der ionischen Flüssigkeiten ändert sich von Wasser über Methanol zu Acetonitril. Die größten Diffusionskoeffizienten wurden in allen Lösungsmitteln bei $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{NTf}_2]$ gemessen. Der Vergleich zwischen $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{EtSO}_4]$ und $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{OcSO}_4]$ zeigt, dass in den Lösungsmitteln Methanol

und Acetonitril die STOKES-EINSTEIN-Relation nicht wiedergegeben wird. Ein möglicher Grund für dieses Verhalten könnte in der eventuell größeren Solvathülle des Ethylsulfatanions liegen. Außerdem könnte es stärker mit dem Lösungsmittel wechselwirken als das Octylsulfat. Mit weiterführenden molekulardynamischen Simulationen kann diese Hypothese untermauert werden.

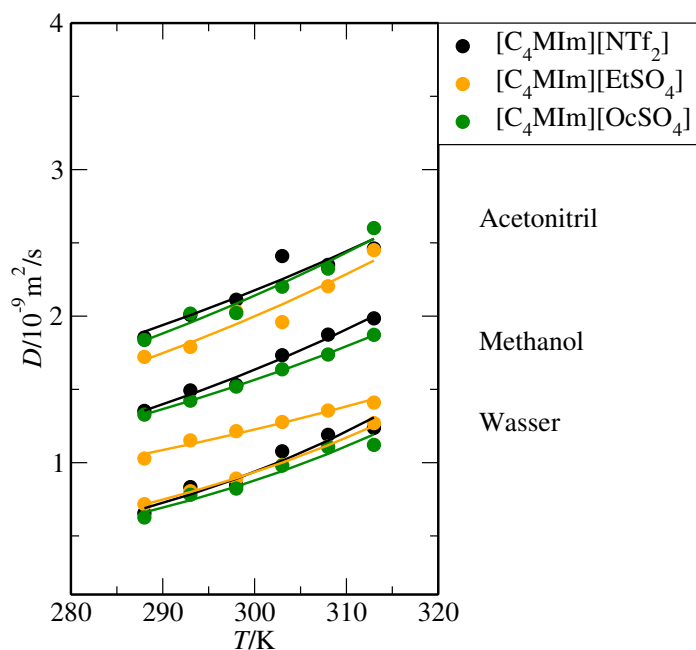


Abbildung 5.11.: Experimentell ermittelte binäre Diffusionskoeffizienten von $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{X}]$ in Wasser, Methanol und Acetonitril.

6. Aktivierungsenergien der Diffusion nach Arrhenius

Zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Diffusion wird häufig die ARRHENIUS-Gleichung verwendet. [67–69]

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (6.1)$$

Dabei entspricht E_A der Aktivierungsenergie in J/mol und der Vorfaktor D_0 hat die Dimension der Diffusion m^2/s .

Die Aktivierungsenergie beschreibt, wie stark die Diffusion in einer Lösung von der Temperatur abhängt. Je geringer der Wert ist, desto stärker steigt der Diffusionskoeffizient mit steigender Temperatur. Die ARRHENIUS-Gleichung beschreibt in einem kleinen Temperaturintervall den Zusammenhang zwischen Diffusion und Temperatur sehr gut. Die Aktivierungsenergie ist jene Energie, welche aufgewendet werden muss, damit ein Molekül seine Umgebung verlässt. Aus diesem Grund wird die ARRHENIUS-Gleichung außerdem für die Beschreibung der temperaturabhängigen Diffusion in Festkörpern verwendet. Die Aktivierungsenergie ist dann die Energie, die ein Teilchen aufbringen muss, um seinen Gitterplatz zu verlassen. Da bei der ARRHENIUS-Gleichung von einer temperaturunabhängigen Aktivierungsenergie ausgegangen wird, ist sie nur für ein bestimmtes Temperaturintervall gültig.

6.1. Aktivierungsenergien der Diffusion von wässrigen Lösungen

Die Aktivierungsenergien der Diffusion für die wässrigen Lösungen mit ionischer Flüssigkeit wurden mit Hilfe der linearisierten Form der ARRHENIUS-Gleichung (siehe Gl. 6.1) berechnet. Die Ergebnisse sind in Tab. 6.1 zusammengefasst.

Die Aktivierungsenergien sind unabhängig vom Gelösten, sondern hängen nur vom Lösungsmittel ab. Der Mittelwert der Aktivierungsenergien, welche aus den gemessenen Diffusionskoeffizienten berechnet wird, beträgt $18,2 \text{ m}^2/\text{s}$ und liegt damit um

Tabelle 6.1.: Aktivierungsenergien nach ARRHENIUS der IL-Wasser-Systeme.

Methode	Taylor dispersion	MD
IL	E_A / kJ/mol	E_A / kJ/mol
[C ₂ MIm][NTf ₂]	19,1	18,2
[C ₄ MIm][NTf ₂]	19,3	18,7
[C ₂ MIm][EtSO ₄]	17,5	17,2
[C ₄ MIm][EtSO ₄]	16,8	-
[C ₂ MIm][OcSO ₄]	18,9	-
[C ₄ MIm][OcSO ₄]	17,8	-

0,2 m²/s höher als das Mittel der Aktivierungsenergien der Daten aus der molekulardynamischen Simulation. Die Hauptkomponente der untersuchten Lösungen ist das Lösungsmittel Wasser. Simulationen von reinem Wasser zeigen bei Temperaturen zwischen 288 K und 313 K eine Aktivierungsenergie der Selbstdiffusion von Wasser bei 16,5 kJ/mol. Dieser Wert ist fast identisch mit der Aktivierungsenergie der Viskosität von Wasser (16,7 kJ/mol). [70] Die Viskosität ist wie die Diffusion eine Transporteigenschaft. Die Berechnung der Aktivierungsenergie von Viskositäten nach ARRHENIUS-ANDRADE [71, 72] erfolgt auf der Grundlage der Gleichung 6.2:

$$\eta = \eta_0 \exp \left(\frac{E_A}{RT} \right) . \quad (6.2)$$

Da die Aktivierungsenergien der Diffusion in allen Fällen in etwa gleich sind, wird die Temperaturabhängigkeit der Diffusion bei hochverdünnten Systemen vom Lösungsmittel bestimmt. Die absoluten Werte hängen von der Natur des Soluten und des Solvents ab.

6.2. Aktivierungsenergien der Diffusion von methanolischen Lösungen

Während die Aktivierungsenergien für die Systeme mit Wasser bei ca. 18 kJ/mol liegen, sinkt der Wert für die gemessenen Methanolsysteme auf ca. 10,4 kJ/mol. Die Aktivierungsenergie nach ARRHENIUS-ANDRADE für die Viskosität des reinen Methanols ist mit 10,6 kJ/mol [73] nur geringfügig größer als die Aktivierungsenergien der ionische

Flüssigkeit-Methanol-Systeme. Die durchschnittliche Aktivierungsenergie der simulierten Lösungen liegt bei 14,5 kJ/mol. Auch der Wert für das reine Methanol ist bei der molekulardynamischen Simulation mit 14,8 kJ/mol höher. Wahrscheinlich überschätzt das Kraftfeld die Wechselwirkungen zwischen den Methanolkolekülen mit steigender Temperatur, so dass der Diffusionskoeffizient nicht schnell genug ansteigt. Insgesamt sind die Diffusionskoeffizienten der simulierten methanolischen Systeme zu gering, was auf eine etwas zu attraktive Wechselwirkung zwischen den Molekülen hinweist.

Tabelle 6.2.: Aktivierungsenergien nach *ARRHENIUS* der IL-Methanol-Systeme.

Methode	Taylor dispersion	MD
IL	E_A / kJ/mol	E_A / kJ/mol
[C ₂ MIm][NTf ₂]	11,1	14,0
[C ₄ MIm][NTf ₂]	10,7	12,6
[C ₂ MIm][EtSO ₄]	11,7	16,8
[C ₄ MIm][EtSO ₄]	9,1	-
[C ₂ MIm][OcSO ₄]	8,8	-
[C ₄ MIm][OcSO ₄]	10,9	-

6.3. Aktivierungsenergien der Diffusion von Lösungen in Acetonitril

Durchschnittlich liegt die Aktivierungsenergie für die ionische Flüssigkeit-Acetonitril-Systeme bei 9,5 kJ/mol, was auch der Aktivierungsenergie für die Viskosität des reinen Lösungsmittels von 8,5 kJ/mol entspricht. [74] Auch die Aktivierungsenergie des reinen simulierten Acetonitrils liegt mit 9,7 kJ/mol in diesem Bereich. Die durchschnittliche Aktivierungsenergie der simulierten ionische-Flüssigkeit-Acetonitril-Systeme fällt mit 11 kJ/mol etwas höher aus.

6.4. Vergleich der Aktivierungsenergien

Die Aktivierungsenergie der Diffusion stellt eine Energiebarriere für ein Teilchen dar, das sich aus seiner Umgebung entfernen und diffundieren möchte. In Abhängigkeit der Wechselwirkungen mit den Umgebungsteilchen ist die Energie, welche für einen

Tabelle 6.3.: Aktivierungsenergien nach ARRHENIUS der IL-Acetonitril-Systeme.

Methode	Taylordispersion	MD
IL	E_A / kJ/mol	E_A / kJ/mol
[C ₂ MIm][NTf ₂]	11,6	11,2
[C ₄ MIm][NTf ₂]	8,7	9,2
[C ₂ MIm][EtSO ₄]	7,2	12,5
[C ₄ MIm][EtSO ₄]	10,0	-
[C ₂ MIm][OcSO ₄]	9,7	-
[C ₄ MIm][OcSO ₄]	9,6	-

Tabelle 6.4.: Vergleich der nach ARRHENIUS berechneten Aktivierungsenergien # [75],
* [76].

System	E_A / kJ/mol
Wasser mit IL	18,0
Wasser	16,5
Methanol mit IL	10,4
Methanol	14,8
Acetonitril mit IL	9,5
Acetonitril	9,7
[C ₂ MIm][NTf ₂]	26 [#]
[C ₄ MIm][NTf ₂]	32 [*]

Ortswechsel aufgewandt wird, größer oder kleiner. Dieses Modell wird normalerweise zur Beschreibung der Diffusion in Festkörpern angewandt, die eine sehr geringe Temperaturabhängigkeit zeigt. Für Flüssigkeiten kann es nur bedingt angewendet werden. Die berechneten Aktivierungsenergien sind in diesem Fall Durchschnittswerte für den Temperaturbereich, über den sie ermittelt wurden. Zum Verlassen der Umgebung sinkt die aufgewendete Energie mit steigender Temperatur.

Die Aktivierungsenergien der reinen ionischen Flüssigkeiten sind im Vergleich zu klassischen Lösungsmitteln außergewöhnlich hoch. (siehe Tab. 6.4) Die Diffusionskoeffizienten der ionischen Flüssigkeiten steigen mit zunehmender Temperatur nur langsam an. Dies spiegelt sich in den hohen Siede- bzw. Zersetzungstemperaturen der ionischen Flüssigkeiten wider.

Die Aktivierungsenergien der ionischen Flüssigkeit-Lösungsmittel-Systeme nehmen in der Reihenfolge Wasser > Methanol > Acetonitril ab. Wasser baut ein Wasserstoff-

brückennetzwerk auf, das von der ionischen Flüssigkeit zwar beeinflusst, aber bei einer Konzentration von 10^{-3} mol/L nicht nennenswert geändert wird. Die Energie, die aufgewendet werden muss, um ein Molekül aus seiner Umgebung zu bewegen, ist in diesem Netzwerk sehr hoch. Methanol dagegen kann kein solches Netzwerk aufbauen, weshalb die Aktivierungsenergie der Diffusion in Methanol geringer ist als in Wasser. Die Wechselwirkungen im Alkohol bestehen im Wesentlichen aus Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Wasserstoff und dem Sauerstoff der Hydroxylgruppe. Wird diese durch eine CN-Gruppe ausgetauscht, sinkt die intermolekulare Wechselwirkungsenergie durch die Verringerung der elektrostatischen Anziehungskraft. Die Aktivierungsenergie der Diffusion verringert sich für Acetonitril im Vergleich zu Methanol.

7. Selbstdiffusionskoeffizienten der Lösungsmittel und der ionischen Flüssigkeiten

In diesem Abschnitt werden die aus den molekulardynamischen Simulationen berechneten Selbstdiffusionskoeffizienten der Kationen und Anionen der ionischen Flüssigkeit und der Lösungsmittel diskutiert. Simuliert wurden Systeme mit den ionischen Flüssigkeiten $[\text{C}_2\text{MIm}][\text{NTf}_2]$, $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{NTf}_2]$ und $[\text{C}_2\text{MIm}][\text{EtSO}_4]$ in Wasser, Methanol und Acetonitril. Da das Lösungsmittel immer die Majoritätskomponente darstellt, ändern sich seine Selbstdiffusionskoeffizienten unabhängig von der im Solvent gelösten ionischen Flüssigkeit nicht. Desweiteren unterscheiden sich die Selbstdiffusionskoeffizienten der Lösungsmittel in den Lösungen kaum von denen in den reinen Komponenten, die deshalb als Vergleichswerte herangezogen werden können.

Außerdem wird das temperaturabhängige Diffusionsverhalten der Kationen $[\text{C}_2\text{MIm}]^+$ und $[\text{C}_4\text{MIm}]^+$ und der Anionen $[\text{NTf}_2]^-$ und $[\text{EtSO}_4]^-$ in den unterschiedlichen Lösungen näher betrachtet.

7.1. Selbstdiffusionskoeffizienten der Lösungsmittel

Abb. 7.1 zeigt die Selbstdiffusionskoeffizienten von Wasser in Abhängigkeit der Temperatur. Die mit Hilfe der molekulardynamischen Simulation berechneten Werte liegen um 9% bis 12% höher als die experimentell ermittelten Werte von HOLZ et al. [64], MILLS et al. [77] und EASTEAL et al. [78]; die Temperaturabhängigkeit wird aber gut wiedergegeben. Wasser ist wegen seines Wasserstoffbrückennetzwerk eine schwierig zu simulierende Substanz und die hier gezeigte Abweichung ist im Vergleich zu ähnlichen Kraftfeldern eher klein. Für 298 K liegt der in dieser Arbeit ermittelte Selbstdiffusionskoeffizient von Wasser (TIP4P-Ew-Modell) bei $2,58 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. Noch stärker wird der Selbstdiffusionskoeffizient vom TIP5P-Modell [79] ($2,6 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$) und vom TIP4P-Modell [35] ($3,9 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$) überschätzt. Das derzeit realistischste Wassermodell für die flüssige Phase, das TIP4P/2005 [80], zeigt mit $2,08 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ einen geringeren Diffusionskoeffizienten als das Experiment.

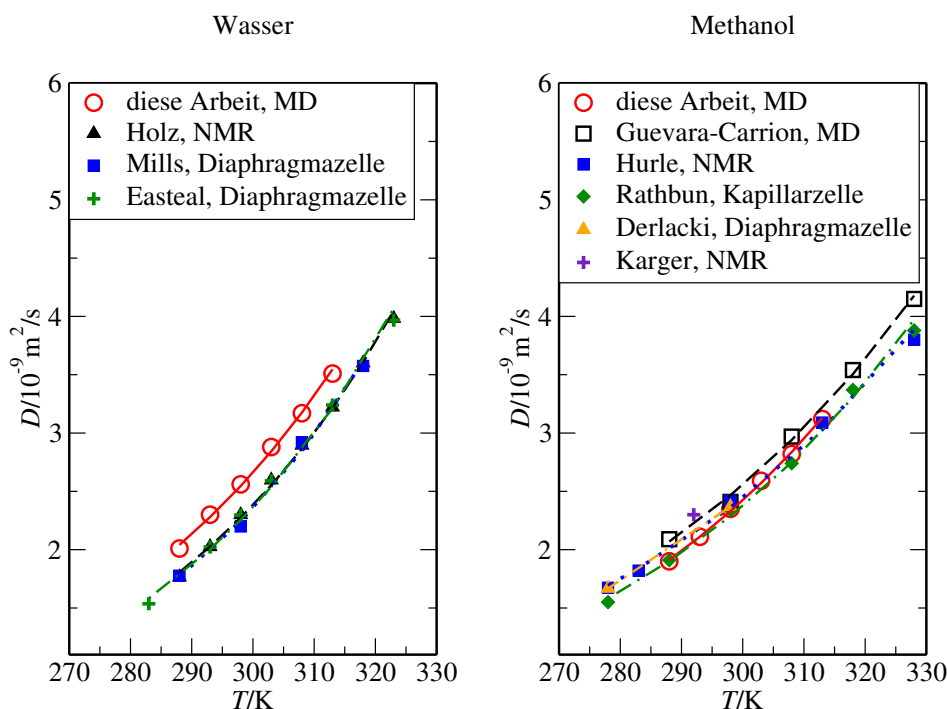


Abbildung 7.1.: Selbstdiffusionskoeffizienten von Wasser und Methanol.

Die Selbstdiffusionskoeffizienten von Methanol in Abb. 7.1 stimmen mit den zahlreichen experimentell gemessenen Werten gut überein. [65, 81–83] Die von GUEVARA-CARRION et al. [84] simulierten Selbstdiffusionskoeffizienten fallen im Vergleich zu den experimentellen Daten ein wenig zu groß aus.

Selbstdiffusionskoeffizienten von Acetonitril wurden von HURLE et al. [66] mit Hilfe der NMR vermessen in einem Temperaturintervall von 270 K bis 310 K. (siehe Abb. 7.2) Die in der vorliegenden Arbeit berechneten Selbstdiffusionskoeffizienten für Acetonitril stimmen mit diesen in sehr guter Weise überein und bestätigen die Wahl des Kraftfeldes von BÖHM et al.. [38] Einzelne Messpunkte bei Raumtemperatur [85, 86] untermauern die gute Qualität der durchgeführten Simulationen mit Acetonitril.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass die aus den Simulationen berechneten Selbstdiffusionskoeffizienten der Lösungsmittel gut bis sehr gut mit den Literaturdaten übereinstimmen.

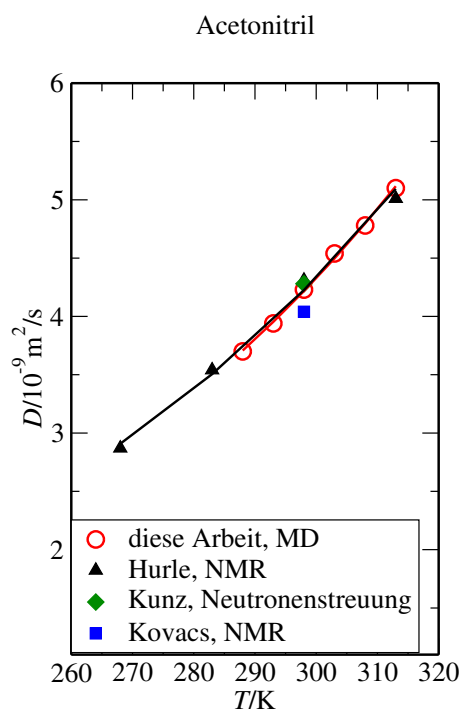


Abbildung 7.2.: Selbstdiffusionskoeffizienten von Acetonitril.

7.2. Selbstdiffusionskoeffizienten der Kationen und Anionen der ionischen Flüssigkeiten

In Abb. 7.3 sind die Selbstdiffusionskoeffizienten der Kationen und Anionen der $[\text{C}_2\text{MIm}]^+$ -haltigen ionischen Flüssigkeiten in Wasser, Methanol und Acetonitril temperaturabhängig aufgetragen. Abb. 7.4 zeigt die Diffusionskoeffizienten von $[\text{C}_2\text{MIm}]$ - und $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{NTf}_2]$ in den untersuchten Lösungsmitteln. Zunächst werden die Selbstdiffusionskoeffizienten von Kationen und Anionen derselben ionischen Flüssigkeit miteinander verglichen, anschließend erfolgt eine Analyse der Diffusion der gleichen Ionen in unterschiedlichen ionischen Flüssigkeiten.

Bei der ionischen Flüssigkeit $[\text{C}_2\text{MIm}][\text{NTf}_2]$ weisen das Kation und das Anion in allen drei Lösungsmitteln in etwa die gleichen Selbstdiffusionskoeffizienten auf. (siehe Abb. 7.4) Die Werte für das Kation von $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{NTf}_2]$ fallen deutlich geringer aus als die des dazugehörigen Anions. Bei $[\text{C}_2\text{MIm}][\text{EtSO}_4]$ unterscheiden sich die Selbstdiffusionskoeffizienten von Kation und Anion in den Lösungsmitteln Wasser und Acetonitril sehr. (siehe Abb. 7.3) Im Gegensatz dazu ist die Lage der ARRHENIUSKURVEN der Selbstdiffusion für das Kation und das Anion im Lösungsmittel Methanol in etwa

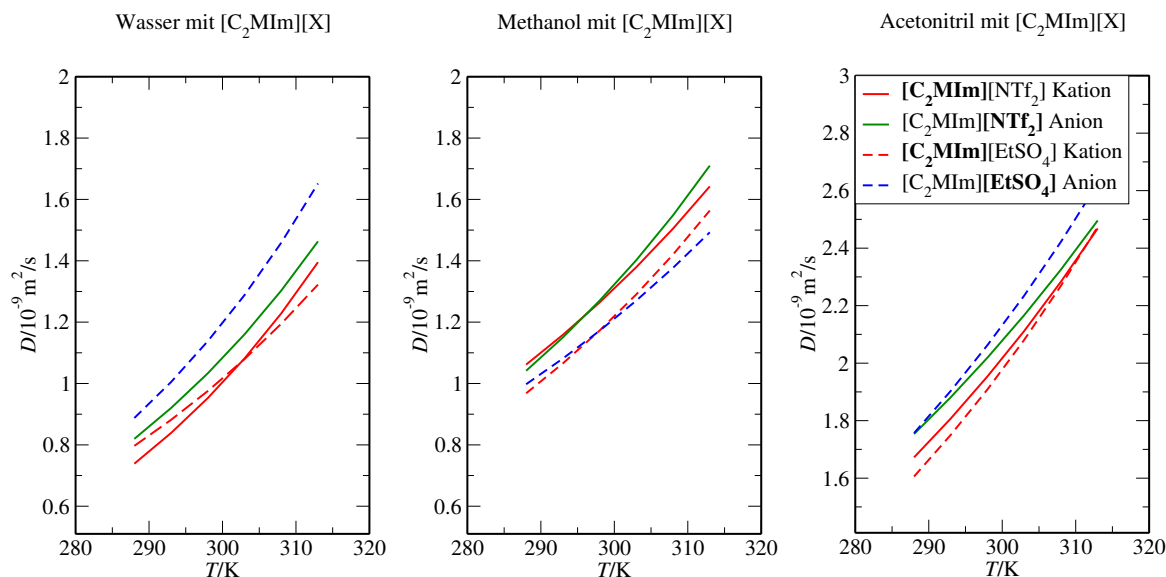


Abbildung 7.3.: Selbstdiffusionskoeffizienten der Kationen und Anionen der ionischen Flüssigkeiten.

äquivalent.

Wenn sich, wie im Fall von $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{NTf}_2]$, die Selbstdiffusionskoeffizienten von Kation und Anion deutlich unterscheiden, so ist anzunehmen, dass sie sich getrennt durch die Lösung bewegen. Würden Kation und Anion als Ionenpaar diffundieren, so wären die Selbstdiffusionskoeffizienten beider Spezies gleich. In den Lösungen mit der ionischen Flüssigkeit $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{NTf}_2]$ liegen also hauptsächlich solvatisierte Ionen vor.

Im Fall von $[\text{C}_2\text{MIm}][\text{NTf}_2]$ liegen die Graphen der Selbstdiffusionskoeffizienten des Kations und des Anions dicht beieinander. (siehe Abb. 7.4) Ein Vergleich der Kurvenverläufe für das $[\text{NTf}_2]^-$ -Anion der unterschiedlichen ionischen Flüssigkeiten zeigt, dass die Selbstdiffusionskoeffizienten des Anions gleich sind und in beiden Fällen solvatisierte Ionen vorliegen. Die Diffusionskoeffizienten des $[\text{C}_2\text{MIm}]^+$ -Kations sind größer als die des Kations mit der Butylseitenkette und sind damit ein Beispiel für die Abhängigkeit der Diffusion von der Größe des diffundierenden Teilchens. Insgesamt zeigt die Analyse der Selbstdiffusionskoeffizienten der Kationen und Anionen der $[\text{C}_n\text{MIm}][\text{NTf}_2]$ -Salze den ersten Hinweis, dass die Lösungen hauptsächlich aus solvatisierten Ionen bestehen.

Die ionische Flüssigkeit $[\text{C}_2\text{MIm}][\text{EtSO}_4]$ stellt bei der Diskussion der Selbstdiffusionskoeffizienten von Kation und Anion eine Besonderheit dar. Während sich die Selbstdiffusionskoeffizienten von $[\text{C}_2\text{MIm}]^+$ und $[\text{EtSO}_4]^-$ in Wasser deutlich unterscheiden, so sind die Kurvenverläufe für die methanolische Lösung fast äquivalent. Die Diffu-

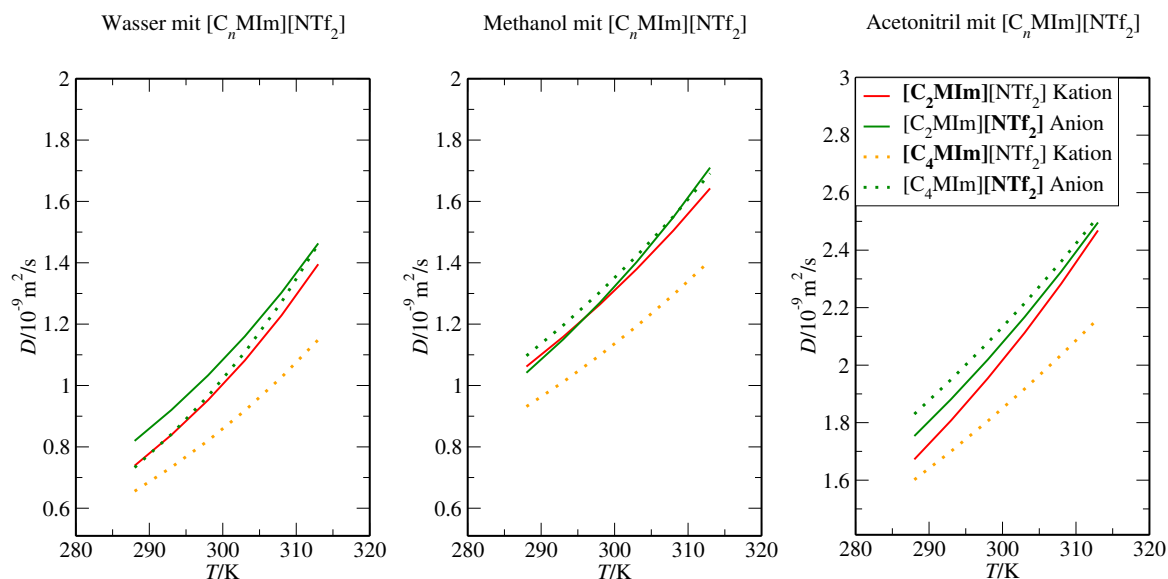


Abbildung 7.4.: Selbstdiffusionskoeffizienten der Kationen und Anionen der ionischen Flüssigkeiten.

sionskoeffizienten des $[\text{C}_2\text{MIm}]^+$ -Kations von $[\text{C}_2\text{MIm}][\text{EtSO}_4]$ und $[\text{C}_2\text{MIm}][\text{NTf}_2]$ in Wasser sind gleich, es diffundieren also solvatisierte Ionen durch die Lösung.

Im Unterschied dazu sind in Methanol die Selbstdiffusionskoeffizienten des Kations von $[\text{C}_2\text{MIm}][\text{NTf}_2]$ deutlich größer als die des Kations von $[\text{C}_2\text{MIm}][\text{EtSO}_4]$. Außerdem liegen hier die Selbstdiffusionskoeffizienten des Kations und des Anions dicht beieinander, so dass der Anteil der Ionenpaare hier signifikant höher sein muss als in den vorher diskutierten Systemen.

Das Verhalten dieser ionischen Flüssigkeit in Acetonitril ähnelt dem Bild im Wasser. $[\text{C}_2\text{MIm}]^+$ hat in beiden ionischen Flüssigkeiten die gleichen Diffusionskoeffizienten. Die Diffusionskoeffizienten zwischen Kation und Anion sind unterschiedlich. Allerdings hat sich die Lage des ARRHENIUSplots von $[\text{EtSO}_4]^-$ in Acetonitril im Vergleich zum ionische-Flüssigkeit-Wasser-System etwas verschoben. Während im Wasser das Ethylsulfat die deutlich größeren Diffusionskoeffizienten als $[\text{NTf}_2]^-$ aufweist, so ist der Unterschied in Acetonitril geringer. Ethylsulfat scheint mit den Lösungsmitteln unterschiedlich starke Wechselwirkungen einzugehen. Je geringer der Diffusionskoeffizient, desto größer ist die diffundierende Spezies. Die Größe kann sich durch die Hydratschale ändern, oder das Kation und Anion bilden eine Einheit und diffundieren als Verband durch die Lösung.

Der Vergleich der Selbstdiffusionskoeffizienten der Kationen und Anionen hat gezeigt,

dass sich in den untersuchten Lösungen hauptsächlich solvatisierte Ionen befinden. Die genaue Analyse der Daten hat außerdem gezeigt, dass sich das Verhalten der ionischen Flüssigkeiten mit Variation des Lösungsmittels ändert.

8. Radien der diffundierenden Spezies

Eine weitere Möglichkeit, die simulierten Systeme hinsichtlich ihrer Zusammensetzung auf solvatisierte Ionen und Ionenpaare zu untersuchen, ist die Berechnung der hydrodynamischen Radien der diffundierenden Spezies. Dazu wird das STOKES-EINSTEIN-Gesetz [2] verwendet, das den temperaturabhängigen Zusammenhang zwischen dem Diffusionskoeffizienten D und der Viskosität η beschreibt (siehe Gl. 5.2)

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r} \quad .$$

Im Proportionalitätsfaktor befindet sich der hydrodynamische Radius der diffundierenden Spezies r . Dieses Gesetz gilt für kugelförmige Solute in einem Kontinuum als Lösungsmittel. Ein ähnliches Gesetz, das STOKES-EINSTEIN-DEBYE-Gesetz [87], beschreibt den Zusammenhang zwischen der Reorientierungszeit und der Viskosität. Aus diesem Zusammenhang kann das effektive Molvolumen berechnet werden.

Für die Berechnungen der hydrodynamischen Radien wurden die Viskositäten der reinen Lösungsmittel verwendet, da die geringe Konzentration der ionischen Flüssigkeit im Lösungsmittel die Viskosität der Lösung kaum beeinflusst. Ein Vergleich zeigt, dass der statistische Fehler der Temperaturabhängigkeit der hydrodynamischen Radien größer ist als der sich eventuell abzeichnende Trend zu steigenden oder sinkenden Radien bei Temperaturänderung. Es wurde deshalb über das gesamte Temperaturintervall gemittelt.

Hydrodynamische Radien von ionischen Flüssigkeiten wurden auf diese Weise bereits von KÖDDERMANN et al. berechnet. [52] Diese führten Simulationen von $[\text{C}_2\text{MIm}][\text{NTf}_2]$ mit Chloroform bei 298 K mit unterschiedlichen Konzentrationen durch. Die hydrodynamischen Radien berechneten sie ebenfalls mit Hilfe des STOKES-EINSTEIN-Gesetzes, wobei die Selbstdiffusionskoeffizienten des Kations bzw. des Anions verwendet wurden. Diese Werte entsprechen denen bei hoher Konzentration ionischer Flüssigkeit, das heißt, die Radien gelten für das Ion ohne Solvathülle. In der vorliegenden Arbeit ist die Konzentration in der Lösung so gering, dass hauptsächlich solvatisierte Ionen

und keine Aggregate, welche sich bei höherer Konzentration bilden, vorhanden sind. Die Arbeit von KÖDDERMANN et al. bietet damit die Möglichkeit die Radien der diffundierenden Spezies in hoch verdünnten Lösungen mit den Radien der Ionen ohne Solvathülle zu vergleichen.

Tabelle 8.1.: Vergleich der Radien der diffundierenden Spezies, *SARRAUTE et al. [19], # WONG et al. [18], ° KÖDDERMANN et al. [52].

Lösungsmittel	IL	$r(\text{eigene Arbeit}) / \text{nm}$	$r(\text{Literatur}) / \text{nm}$
Wasser	$[\text{C}_2\text{MIm}][\text{NTf}_2]$	0,255	0,276*
	$[\text{C}_4\text{MIm}][\text{NTf}_2]$	0,273	0,290*
	$[\text{C}_2\text{MIm}][\text{EtSO}_4]$	0,237	0,261#
Methanol	$[\text{C}_2\text{MIm}][\text{NTf}_2]$	0,239	0,428*
	$[\text{C}_4\text{MIm}][\text{NTf}_2]$	0,255	0,445*
Acetonitril	$[\text{C}_2\text{MIm}][\text{NTf}_2]$	0,277	0,284*
	$[\text{C}_4\text{MIm}][\text{NTf}_2]$	0,301	0,293*
–	$[\text{C}_2\text{MIm}]^+$	-	0,2°
	$[\text{NTf}_2]^-$	-	0,3°

In Tabelle 8.1 sind die aus den binären Diffusionskoeffizienten berechneten hydrodynamischen Radien denen aus Literaturarbeiten gegenüber gestellt. [18, 19, 52] Größtenteils stimmen die Werte gut bis sehr gut miteinander überein; die Ergebnisse für die Methanolsysteme weichen jedoch voneinander ab. Zu erkennen ist außerdem, dass mit steigender Alkylkettenlänge am Imidazoliumring der hydrodynamische Radius zunimmt. Die Radien der Ionen ohne Solvathülle sind erwartungsgemäß etwas geringer als jene mit Solvathülle. Sie liegen jedoch in der gleichen Größenordnung. In der Arbeit von Köddermann et al. wurden auch Radien von Ionenpaaren berechnet, welche mit 0,45 nm bedeutend größer waren.

Mit Hilfe der gemessenen binären Diffusionskoeffizienten D_{12} kann der hydrodynamische Radius der diffundierenden Spezies berechnet werden. Dieser lässt im Vergleich mit den simulierten Selbstdiffusionskoeffizienten des Kations D_+ und des Anions D_- Rückschlüsse auf Größe und Art der diffundierenden Spezies zu.

Radien der Ionen in wässrigen Lösungen

Die Radien der unterschiedlichen Spezies in wässrigen Lösungen liegen in einem Bereich von ca. 0,2 nm bis 0,3 nm. (siehe Tab. 8.2) Bewegten sich Kation und Anion als

Tabelle 8.2.: Radien der diffundierenden Spezies der IL-Wasser-Systeme nach dem STOKES-EINSTEIN-Gesetz.

IL	r aus D_{12}/nm	r berechnet aus D_+/nm	r berechnet aus D_-/nm
$[\text{C}_2\text{MIm}][\text{NTf}_2]$	$0,255 \pm 0,008$	$0,255 \pm 0,007$	$0,236 \pm 0,008$
$[\text{C}_4\text{MIm}][\text{NTf}_2]$	$0,273 \pm 0,015$	$0,299 \pm 0,017$	$0,250 \pm 0,015$
$[\text{C}_2\text{MIm}][\text{EtSO}_4]$	$0,237 \pm 0,006$	$0,252 \pm 0,017$	$0,214 \pm 0,007$

Verband in der wässrigen Lösung, so addierten sich die aus D_+ und D_- berechneten Radien und ergäben so in etwa den aus D_{12} berechneten Radius. Diese Überlegung setzt voraus, dass sich die Radien der Ionen oder Ionenpaare aus einer Solvathülle und der betrachteten Spezies zusammensetzen und damit nur in grober Näherung addiert werden können. Tatsächlich sind die hydrodynamischen Radien der diffundierenden Spezies nicht signifikant größer als die durch D_+ und D_- berechneten, sondern entsprechen in etwa deren Mittelwert. Dies bedeutet, dass sich die Kationen und Anionen der ionischen Flüssigkeit mehrheitlich unabhängig voneinander durch die Lösung bewegen und kein Ionenpaar bilden. Desweiteren zeigt sich der Einfluss der unterschiedlichen Kettenlängen auf die Größe des Kations $[\text{C}_2\text{MIm}]^+$ und $[\text{C}_4\text{MIm}]^+$. Der Radius steigt mit zunehmender Kettenlänge. Außerdem ist der Radius des $[\text{EtSO}_4]^-$ -Anions ist kleiner als der des $[\text{NTf}_2]^-$ -Anions.

Radien der Ionen in methanolischen Lösungen

Tabelle 8.3.: Radien der diffundierenden Spezies der IL-Methanol-Systeme nach dem STOKES-EINSTEIN-Gesetz.

IL	r aus D_{12}/nm	r berechnet aus D_+/nm	r berechnet aus D_-/nm
$[\text{C}_2\text{MIm}][\text{NTf}_2]$	$0,239 \pm 0,008$	$0,313 \pm 0,012$	$0,310 \pm 0,013$
$[\text{C}_4\text{MIm}][\text{NTf}_2]$	$0,255 \pm 0,011$	$0,361 \pm 0,014$	$0,303 \pm 0,016$
$[\text{C}_2\text{MIm}][\text{EtSO}_4]$	$0,264 \pm 0,007$	$0,40 \pm 0,03$	$0,34 \pm 0,03$

In den methanolischen Lösungen ist der Vergleich zwischen den aus den gemessenen binären Diffusionskoeffizienten und den aus den molekulardynamischen Simulationen berechneten Radien schwieriger. Die Übereinstimmung zwischen den binären Diffusionskoeffizienten ist nicht quantitativ, sondern qualitativ. (siehe Kapitel 5.2) Die Radien liegen in der gleichen Größenordnung, was darauf schließen lässt, dass die diffundie-

renden Spezies wie im Lösungsmittel Wasser hauptsächlich aus solvatisierten Ionen bestehen. Die Auswirkung der längeren Alkylkette am Kation von $[\text{C}_2\text{MIm}][\text{NTf}_2]$ auf den aus D_+ berechneten Radius kann im Vergleich zu $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{NTf}_2]$ gut nachvollzogen werden. Der Radius berechnet aus D_+ von $[\text{C}_2\text{MIm}][\text{EtSO}_4]$ ist größer als der von $[\text{C}_2\text{MIm}][\text{NTf}_2]$. Dies liegt an der höheren Ionenpaarkonzentration, die sich ebenfalls beim Vergleich der Paarkorrelationsfunktionen zwischen dem aciden Wasserstoff am Kation und den Sauerstoffatomen des Anions zeigt. (siehe Kap. 9)

Radien der Ionen in Lösungen mit Acetonitril

Tabelle 8.4.: Radien der diffundierenden Spezies der IL-Acetonitril-Systeme nach dem STOKES-EINSTEIN-Gesetz.

IL	r aus D_{12}/nm	r berechnet aus D_+/nm	r berechnet aus D_-/nm
$[\text{C}_2\text{MIm}][\text{NTf}_2]$	$0,277 \pm 0,010$	$0,324 \pm 0,015$	$0,32 \pm 0,02$
$[\text{C}_4\text{MIm}][\text{NTf}_2]$	$0,301 \pm 0,013$	$0,354 \pm 0,016$	$0,307 \pm 0,014$
$[\text{C}_2\text{MIm}][\text{EtSO}_4]$	$0,283 \pm 0,017$	$0,33 \pm 0,02$	$0,307 \pm 0,012$

In Acetonitril zeigt sich, dass die aus der molekulardynamischen Simulation berechneten Radien qualitativ mit denen aus den Taylordispersionsmessungen erhalten übereinstimmen und somit wiederum die Mehrzahl der Ionen nicht in Form von Ionenpaaren oder anderen Aggregaten in der Lösung vorliegt. Der Radius des $[\text{C}_4\text{MIm}]^+$ ist auf Grund der längeren Alkylkette größer als der vom $[\text{C}_2\text{MIm}]^+$ des $[\text{NTf}_2]^-$ -Salzes.

Insgesamt zeigt ein Vergleich der aus der STOKES-EINSTEIN-Relation berechneten Radien der unterschiedlichen Methoden, dass in allen hier diskutierten Lösungsmitteln hauptsächlich solvatisierte Ionen vorliegen.

9. Paarverteilungsfunktionen zwischen den Kationen und den Anionen

Mit Hilfe von Paarverteilungsfunktionen können die Abstände zwischen Atomen, Atomgruppen oder ganzen Molekülen bestimmt werden. Zur Untersuchung, ob Ionenpaare oder solvatisierte Ionen in den Lösungen vorliegen, wurden die Paarverteilungsfunktionen zwischen den Wechselwirkungszentren des Kations und des Anions berechnet. Für das Anion $[\text{NTf}_2]^-$ wurden die Sauerstoffatome als Zentrum gewählt, da hier die größte negative Ladungsdichte herrscht und die partiell positiv geladenen Wasserstoffatome am Imidazoliumring vorzugsweise mit diesen Atomen interagieren. (siehe Abb. 9.1)

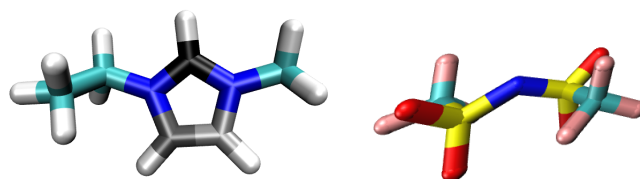


Abbildung 9.1.: Schema der ionischen Flüssigkeit $[\text{C}_2\text{MIm}][\text{NTf}_2]$ mit nummerierten Kohlenstoffatomen, C(2) - schwarz, C(4) - hellgrau, C(5) - grau.

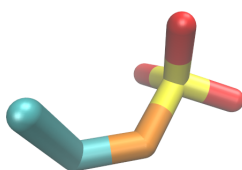


Abbildung 9.2.: Schema des Anions $[\text{EtSO}_4]^-$ mit gekennzeichneten Sauerstoffatomen.

Das Ethylsulfatanion besteht aus der geladenen Sulfatgruppe und der unpolaren Ethylkette. Wechselwirkungen mit dem positiv geladenen Kation sind hauptsächlich über die Sauerstoffatome der Sulfatgruppe (rot) zu erwarten. Das Sauerstoffatom, das das Schwefelatom mit der Ethylkette verbindet (orange), wird nicht verwendet, da zum einen auf Grund der sterischen Hinderung Wechselwirkungen mit dem Kation un-

wahrscheinlicher werden und zum anderen an diesem Sauerstoff die geringste partielle negative Ladung zu erwarten ist. (siehe Abb. 9.2)

Bei den Imidazoliumkationen interagieren die Ringwasserstoffatome mit den Anionen. Hier werden drei verschiedene Wechselwirkungszentren unterschieden: Zum einen der Wasserstoff, der an das C(2)-Atom und weiterhin die beiden H-Atome, die an das C(4)- bzw. C(5)-Atom geknüpft sind. Wie bereits KÖDDERMANN et al. [44] festgestellt haben, ist das acidere Wasserstoffatom am C(2)-Atom das bevorzugte Wechselwirkungszentrum.

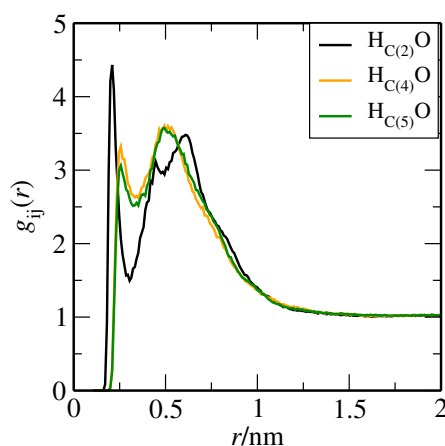


Abbildung 9.3.: Paarverteilungsfunktion zwischen den unterschiedlichen Ringwasserstoffatomen des Kations und den Sauerstoffatomen des Anions.

In Abb. 9.3 werden die unterschiedlichen Paarverteilungsfunktionen für das System $[C_2MIm][NTf_2]$ in Wasser bei 298 K gezeigt. Es ist deutlich zu sehen, dass die Paarverteilungsfunktion zwischen dem aciden Wasserstoff und den Sauerstoffatomen ein höheres Maximum als die Paarverteilungsfunktionen zwischen den anderen Ringwasserstoffatomen und den Sauerstoffatomen aufweist. Dies bedeutet, dass sich in der Umgebung des C(2)-Wasserstoffs mehr Sauerstoffatome des Anions aufhalten und damit diese Wechselwirkung den anderen gegenüber bevorzugt ist. Ein weiteres Indiz für eine stärkere Anziehung zwischen dem aciden Wasserstoff und den Sauerstoffatomen ist deren geringerer Abstand. Das erste Minimum dieser Paarverteilungsfunktion liegt bei 0,3 nm, während sich das Minimum der Funktion zwischen dem Wasserstoffatom am C(4)- bzw. C(5)-Atom und den Sauerstoffen bei 0,34 nm befindet. Der Kurvenverlauf unterscheidet sich deutlich. Die Paarverteilungsfunktion zwischen dem Wasserstoffatom am C(2)-Kohlenstoff und den Sauerstoffatomen weist ein hohes erstes Maximum auf, bei ca. 0,5 nm ein deutlich tieferes zweites und direkt dahinter ein drittes

Maximum. Im Unterschied dazu ist das erste Maximum der Paarverteilungsfunktion zwischen den Wasserstoffatomen am C(4)- bzw. C(5)-Kohlenstoff und den Sauerstoffatomen deutlich kleiner, das zweite Maximum hingegen ausgeprägter. Die schwarze Kurve ($H_{C(2)O}$) zeigt, dass sich in unmittelbarer Nachbarschaft des aciden Wasserstoffs ein Sauerstoffatom des Anions aufhält und sich im größeren Abstand weitere befinden. Bei der orange- und grünfarbigen Kurve finden sich zwei Sauerstoffatome in unmittelbarer Nachbarschaft zu den Wasserstoffatomen. Da beide Kurven äquivalent sind, ist auch die Situation an beiden Wasserstoffatomen die gleiche. Die Situation ist damit spiegelsymmetrisch. Möglich sind zwei Konstellationen. Beide Wasserstoffatome wechselwirken mit dem gleichen Sauerstoffatom oder es existieren zwei Wasserstoffbrücken, wobei die Sauerstoffatome am selben Schwefel gebunden sind. Verdeutlicht wird dies in Abb. 9.4:

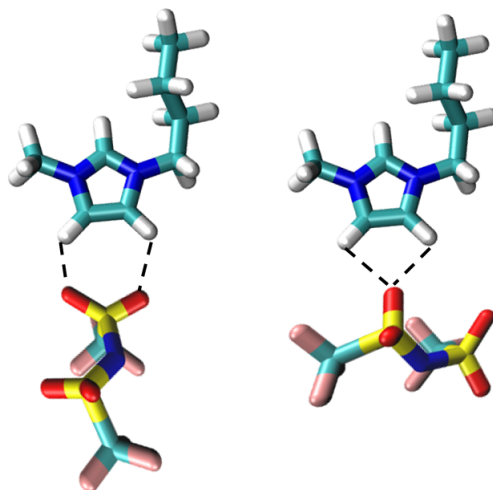


Abbildung 9.4.: Mögliche Wechselwirkungen zwischen Kation und Anion.

9.1. Paarverteilungsfunktionen von Bis(trifluoromethylsulfonyl)imidsalzen

Gezeigt werden im Folgenden die Paarverteilungsfunktionen zwischen dem am C(2)-Atom des Imidazoliumkations gebundenen Wasserstoffatom sowie den Sauerstoffatomen des Anions bei 298 K.

Abb. 9.5 zeigt die Paarverteilungsfunktionen von $[C_2MIm][NTf_2]$ bzw. $[C_4MIm][NTf_2]$ in Wasser und Methanol. Das erste Maximum ist jeweils bei 0,21 nm deutlich ausge-

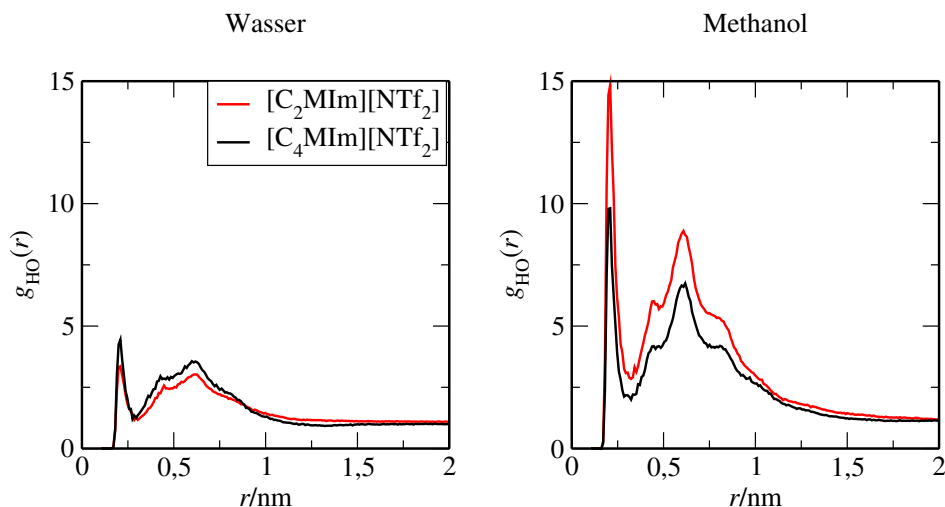


Abbildung 9.5.: Paarverteilungsfunktionen der $[C_n\text{MIm}][\text{NTf}_2]$ -Salze in Wasser und Methanol.

prägt, was die Existenz von Ionenpaaren in der Lösung nahelegt. Das erste Minimum liegt bei 0,3 nm. Dieser Abstand dient als Kriterium für die später folgende Definition von Ionenpaaren. Das zweite und dritte Maximum der Paarverteilungsfunktionen der wässrigen Systeme rühren von den restlichen drei Sauerstoffatomen des $[\text{NTf}_2]^-$ -Anions her. Da das Anion, wenn es mit einem Sauerstoffatom am Kation wechselwirkt, noch relativ viel Bewegungsspielraum hat, sind die zweiten und dritten Maxima normalerweise kaum voneinander zu unterscheiden. Im Lösungsmittel Methanol jedoch ist auch das vierte Maximum noch gut zu erkennen.

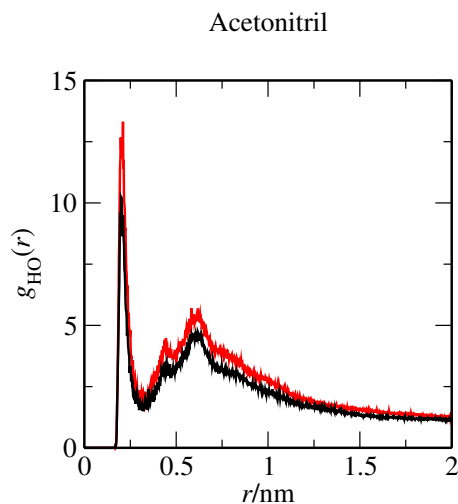


Abbildung 9.6.: Paarverteilungsfunktionen der $[C_n\text{MIm}][\text{NTf}_2]$ -Salze in Acetonitril.

Abb. 9.6 zeigt die Paarverteilungsfunktion der $[C_n\text{MIm}][\text{NTf}_2]$ -Salze in Acetonitril bei 298 K. Wie in den Systemen mit den protischen Lösungsmitteln Wasser und Methanol ist das erste Maximum deutlich ausgeprägt und belegt, dass auch in diesem System Ionenpaare existieren. Das breitere nachgelagerte Maximum zeigt die restlichen Sauerstoffatome, welche an dem $[\text{NTf}_2]^-$ -Anion gebunden sind. Das erste Minimum liegt bei 0,3 nm.

Die Unterschiede der Paarverteilungsfunktionen zwischen $[C_2\text{MIm}][\text{NTf}_2]$ und $[C_4\text{MIm}][\text{NTf}_2]$ können nicht diskutiert werden, da die Statistik mit zehn Ionenpaaren in 9000 Lösungsmittelmolekülen hierfür nicht ausreichend ist. Dies ist auch die Ursache für das Rauschen in den Kurven.

9.2. Paarverteilungsfunktionen von 1-Ethyl-3-methylimidazoliumethylsulfat

Die folgenden Diagramme zeigen die Paarverteilungsfunktionen bei 298 K zwischen dem am C(2)-Atom gebundenen Wasserstoff des Kations und den endständigen drei Sauerstoffatomen des Ethylsulfatanions.

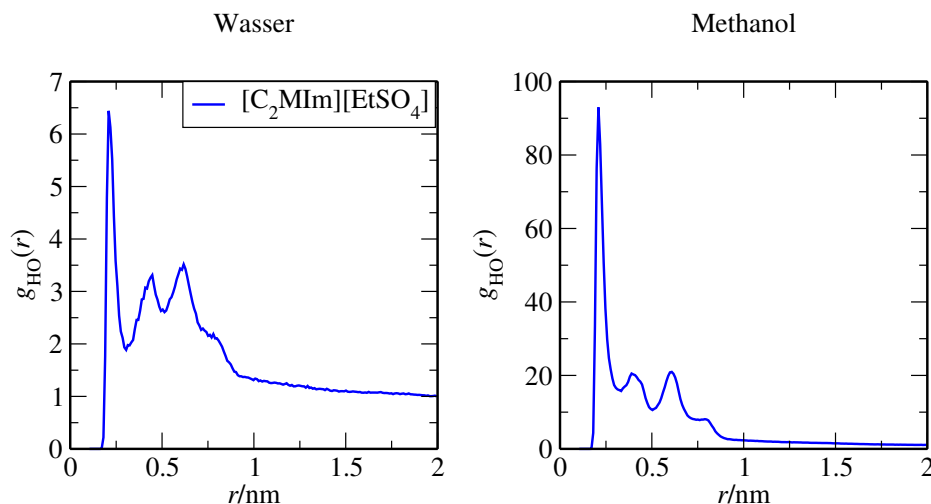


Abbildung 9.7.: Paarverteilungsfunktionen von $[C_2\text{MIm}][\text{EtSO}_4]$ in Wasser und Methanol.

Die Paarverteilungsfunktionen zeigen die Existenz von Ionenpaaren durch das erste ausgeprägte Maximum bei 0,21 nm deutlich an. Das Maximum der Paarverteilungsfunktion für das methanolische System ist mit 93 deutlich höher als das für das wässrige

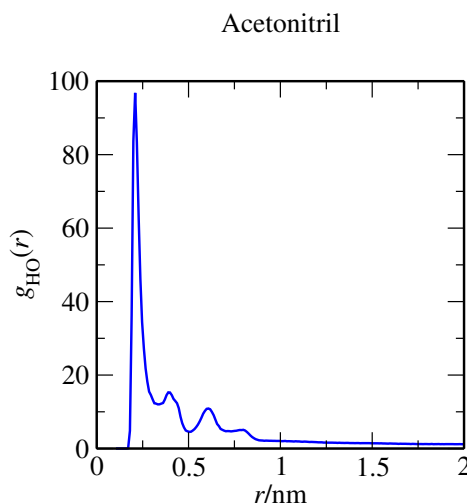


Abbildung 9.8.: Paarverteilungsfunktion von $[\text{C}_2\text{MIm}][\text{EtSO}_4]$ in Acetonitril.

System (6,4). Dies zeigt, dass der Anteil der Ionenpaare im Vergleich zu den anderen Lösungen hier deutlich größer ist.

Die Paarverteilungsfunktion für das System $[\text{C}_2\text{MIm}][\text{EtSO}_4]$ -Acetonitril ist derjenigen für das Lösungsmittel Methanol auffallend ähnlich. (siehe Abb. 9.8) Die Wasserstoffbrückenbindungen bei einem Abstand von 0,21 nm sind deutlich erkennbar. Das zweite und dritte Sauerstoffatom desselben Moleküls werden durch die Maxima bei 0,4 nm und 0,6 nm abgebildet. Das vergleichsweise hohe erste Maximum bei ca. 96 deutet wiederum eine hohe Konzentration an Ionenpaaren an.

In allen drei Abbildungen sind hinter den drei Maxima, die von den betrachteten drei Sauerstoffatomen des Anions herrühren, noch eine Schulter bzw. ein viertes Maximum zu erkennen. Dies spiegelt die Anwesenheit eines zweiten Anions wider und zeigt, dass die Wechselwirkungen zwischen Kation und Anion bei dieser ionischen Flüssigkeit sehr stark sind. Insbesondere bei den Lösungsmitteln mit geringen Dielektrizitätskonstanten (siehe Tab. 3.1) sind die ersten Maxima sehr hoch und das vierte Maximum deutlich ausgeprägt. Die Ionen befinden sich in räumlicher Nähe und nicht gleichmäßig in der Lösung verteilt. Dies zeigt sich auch im Löslichkeitsverhalten von $[\text{C}_2\text{MIm}][\text{EtSO}_4]$ in unpolaren Lösungsmitteln. Während diese ionische Flüssigkeit in Wasser unbegrenzt löslich ist, nimmt die Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln ab. [88, 89]

10. Clusteranalyse

In den vorangegangenen Kapiteln wurde gezeigt, dass die untersuchten Lösungen von ionischen Flüssigkeiten in Wasser, Methanol und Acetonitril hauptsächlich aus solvatisierten Ionen bestehen, nichtsdestotrotz auch Ionenpaare vorhanden sind. Im Folgenden wird die prozentuale Verteilung der jeweiligen Spezies in den verschiedenen Lösungen mittels molekulardynamischen Auswertungen eingehend untersucht.

Abb. 10.1 zeigt die ionische Flüssigkeit $[\text{C}_2\text{MIm}][\text{EtSO}_4]$ in Acetonitril im Verhältnis 10:9000 unter periodischen Randbedingungen. Dieser Simulationsausschnitt vermittelt eine Vorstellung von der Wahrscheinlichkeit, dass sich ein Ionenpaar bildet. Die anziehenden Kräfte zwischen Kation und Anion müssen relativ groß sein, um in solch hoher Verdünnung einen Verband entstehen zu lassen.

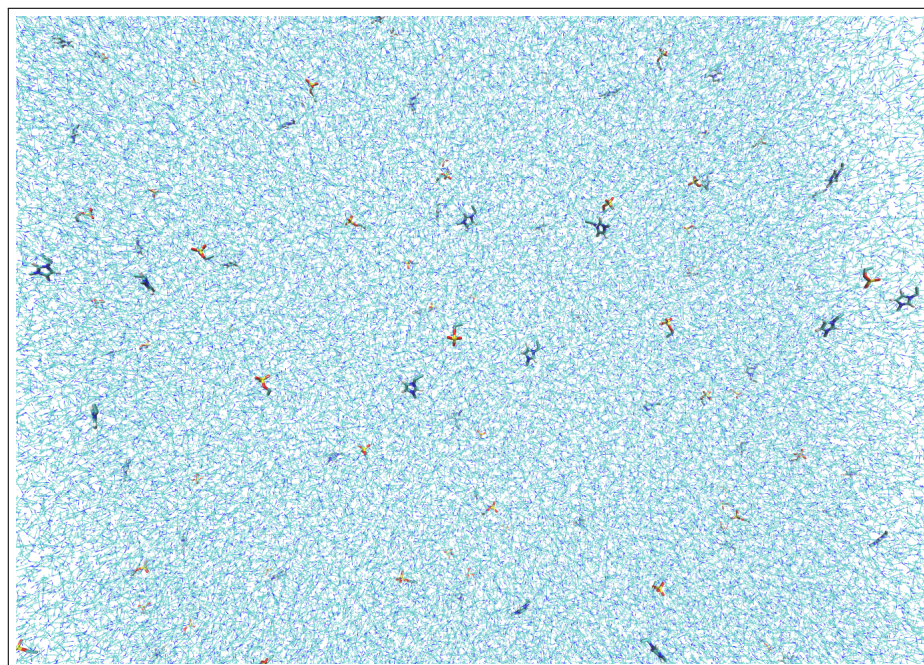


Abbildung 10.1.: Simulierte Lösung von $[\text{C}_2\text{MIm}][\text{EtSO}_4]$ in Acetonitril.

10.1. Beschreibung des Ionenpaares einer ionischen Flüssigkeit

Die Paarverteilungsfunktionen zwischen dem aciden Wasserstoff am C(2)-Atom des Kations ($[\text{C}_2\text{MIm}]^+$ oder $[\text{C}_4\text{MIm}]^+$) und den Sauerstoffatomen des Anions ($[\text{NTf}_2]^-$ oder $[\text{AlkSO}_4]^-$) wurden in Kap. 9 analysiert. Das Minimum der entsprechenden Paarverteilungsfunktion liegt bei ca. 0,3 nm. Bei Abständen bis zu diesem Wert wechselwirken die Ionen stark miteinander; es ist davon auszugehen, dass sie sich als Ionenpaar in der Lösung fortbewegen. Zur besseren Vergleichbarkeit wurde dieser Wert auch als Kriterium für die Wasserstoffatome am C(4)- und C(5)-Kohlenstoffatom verwendet. Mit drei Ringwasserstoffatomen des Kations und vier Sauerstoffatomen des Anions $[\text{NTf}_2]^-$ bzw. drei Sauerstoffatomen des Anions $[\text{EtSO}_4]^-$ ergeben sich zwölf bzw. neun mögliche Konstellationen, die geprüft werden.

10.2. Anteil der Ionenpaare in den Lösungen

Der ermittelte Anteil der Ionenpaare in den unterschiedlichen Lösungen ist in Tabelle 10.1 aufgelistet. Der Vergleich zwischen den ionischen Flüssigkeiten zeigt, dass die Salze mit dem $[\text{NTf}_2]^-$ -Anion in etwa die gleiche Ionenpaarkonzentration aufweisen. Eine Kettenlängenabhängigkeit konnte in dieser Arbeit nicht festgestellt werden, allerdings wurden nur Ketten von zwei und vier Kohlenstoffatomen untersucht. Bei längeren Alkylketten setzt bei imidazoliumbasierten ionischen Flüssigkeiten Mizellbildung ein. [90, 91]

Die ionische Flüssigkeit $[\text{C}_2\text{MIm}][\text{EtSO}_4]$ unterscheidet sich von den vorher diskutierten Soluten durch einen höheren Anteil an Ionenpaaren in Methanol und Acetonitril. Das Ethylsulfatanion ist kleiner als $[\text{NTf}_2]^-$, und die Ladungsdichte an den endständigen Sauerstoffatomen ist größer. Die COULOMBkräfte zwischen den Ringwasserstoffatomen des Kations und den endständigen Sauerstoffen des Anions steigen von $[\text{C}_2\text{MIm}][\text{NTf}_2]$ zu $[\text{C}_2\text{MIm}][\text{EtSO}_4]$. (siehe Kap. 4.1.2)

In Wasser befinden sich in allen drei Lösungen etwa gleich viele Aggregate, die aus einem Kation und einem Anion bestehen. Entscheidend ist damit die Fähigkeit des Solvents, imidazoliumbasierte ionische Flüssigkeiten zu lösen und nicht der unterschiedliche Charakter der Anionen, aus denen die Solute bestehen. Wasser ist in dieser Arbeit das einzige Lösungsmittel, das ein Wasserstoffbrückennetzwerk aufbaut und in der Lage ist, die Raumstruktur um ein Störteilchen herum aufrecht zu erhalten. Diese

Tabelle 10.1.: Anteil der Ionenpaare in den untersuchten Lösungen.

	$[\text{C}_2\text{MIm}][\text{NTf}_2]$	$[\text{C}_4\text{MIm}][\text{NTf}_2]$	$[\text{C}_2\text{MIm}][\text{EtSO}_4]$
Wasser	8%	7%	8%
Methanol	12%	11%	28%
Acetonitril	5%	5%	20%

Anomalie des Wassers wurde unter anderem für Edelgasmoleküle untersucht [92–94], ist aber auch zum Beispiel für Methan bekannt. [95, 96]

Die ionischen Flüssigkeiten weisen zwar eine bedeutend raumgreifendere Struktur als Edelgase oder Methan auf, jedoch begünstigen die partiell geladenen Ringwasserstoffatome am Kation und die Sauerstoffatome am Anion die Einbindung in die Struktur des Wassers.

Methanol ist ein Lösungsmittel, das ebenso wie Wasser Wasserstoffbrücken ausbilden kann. Ein komplettes Netzwerk entsteht aber nicht, stattdessen existieren stabile Ketten- und Ringstrukturen. [97–99] Im Vergleich zu Wasser ist der Anteil der Ionenpaare der untersuchten ionischen Flüssigkeiten in den methanolischen Lösungen größer. Einzelne Ionen kann Methanol demzufolge nicht so gut wie Wasser solvatisieren. Andererseits ist bekannt, dass Methanol für die imidazolium basierten ionischen Flüssigkeiten ein relativ gutes Lösungsmittel ist. Die nach außen unpolaren Ionenpaare sollten von Methanol demnach gut stabilisiert werden. Die Konzentration der Ionenpaare ist im System mit $[\text{C}_2\text{MIm}][\text{EtSO}_4]$ besonders hoch. Dies liegt an der hohen Ladungsdichte des Ethylsulfatanions im Vergleich zu $[\text{NTf}_2]^-$. Die attraktive Wechselwirkung zwischen Kation und Anion ist stärker als die Wechselwirkung zwischen $[\text{C}_2\text{MIm}]^+$ und $[\text{NTf}_2]^-$, wo die negative Ladung stark delokalisiert ist.

Im Gegensatz zu den zuvor diskutierten Lösungsmitteln kann Acetonitril keine Wasserstoffbrücken aufbauen. Es ist ein aprotisches Solvent. Das Dipolmoment ($\epsilon_{r,\text{CH}_3\text{CN}} = 38$ [25]) ist dem des Methanols ($\epsilon_{r,\text{CH}_3\text{OH}} = 33$ [24]) jedoch sehr ähnlich. Somit ist der polare Charakter der beiden Lösungsmittel vergleichbar. Bei den $[\text{NTf}_2]^-$ -haltigen ionischen Flüssigkeiten sinkt der Anteil der Ionenpaare in den acetonitrilhaltigen Lösungen im Vergleich zu den Methanolmischungen. Die Tatsache, dass die Löslichkeit ionischer Flüssigkeiten stark von der Polarität und der Art des Lösungsmittels abhängt, wurde hinreichend untersucht. [100, 101]

Bei den $[\text{NTf}_2]^-$ -haltigen ionischen Flüssigkeiten ist der Anteil der Ionenpaare in den

Mischungen mit Acetonitril am geringsten. Die Wechselwirkungen zwischen den wenig polaren ionischen Flüssigkeiten und dem Acetonitril sind stark genug, um mit der Solvent-Solvent-Wechselwirkung in Konkurrenz zu treten. $[\text{C}_2\text{MIm}][\text{EtSO}_4]$ ist mit einer attraktiven Kation-Anion-Wechselwirkung hingegen stark polar.

Zur Bindungsenergie zwischen Kation und Anion kann diese Untersuchungsmethode keine Aussage treffen. Stattdessen kann auf Grundlage der Clusteranalyse die Lebenszeit dieser Ionenpaare berechnen werden. [102–105] Eine andere Herangehensweise wählten Katsyuba et al. [106]: Hier wurde die Enthalpie der Wasserstoffbrücke zwischen dem aciden Wasserstoff und dem Anion mit Hilfe der IR-Spektroskopie auf 13 bis 26 kJ/mol abgeschätzt.

10.3. Bindungskonstellationen für ein Ionenpaar

Da die Ringwasserstoffatome am Kation nicht äquivalent sind, lohnt sich der Vergleich der Anteile der Ionenpaare, die über das acidere Wasserstoffatom am C(2)-Atom (Abb. 10.2, links) oder über die Wasserstoffatome am C(4)- (Abb. 10.2, mittig) und C(5)-Atom (Abb. 10.2, rechts) gebildet werden. Die folgenden Untersuchungen beziehen sich auf die Simulationen bei 298 K.

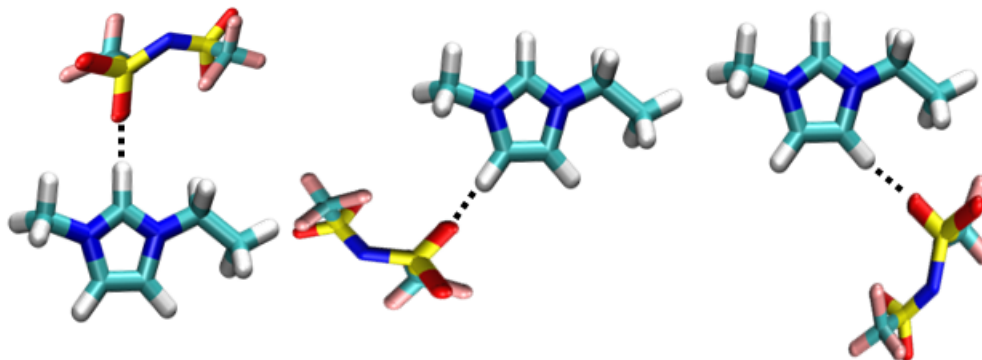


Abbildung 10.2.: Mögliche Wechselwirkungskonstellationen zwischen Kation und Anion.

Auf Grund der räumliche Nähe der C(4)- und C(5)-Wasserstoffatome sind gleichzeitig existierende Wasserstoffbrückenbindungen möglich. Dabei kann eine H-O-H-Wechselwirkung möglich sein, oder die Wasserstoffatome wechselwirken mit jeweils

einem der zwei Sauerstoffatome am Schwefel des Anions $[\text{NTf}_2]^-$. In Abb. 10.3 sind die Möglichkeiten schematisch dargestellt.

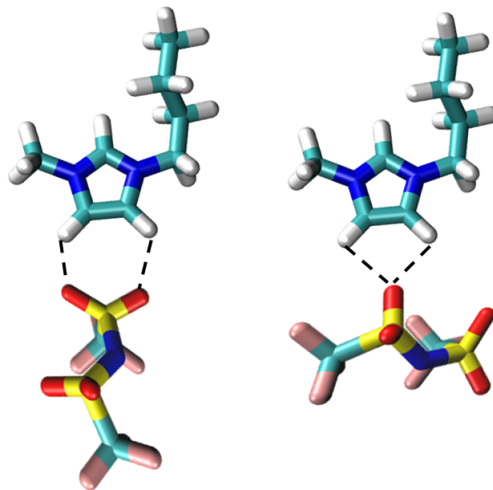


Abbildung 10.3.: Mögliche Wechselwirkungen zwischen Kation und Anion.

In Tab. 10.2 sind die prozentualen Anteile der Ionenpaare, die über den Wasserstoff des C(2)-Atoms ausgebildet werden, aufgelistet. Die verbleibenden Ionenpaare werden über die C(4)- und C(5)-Atome gebundenen Wasserstoffatome gebildet. Wenn die Wechselwirkungen der Ringwasserstoffatome mit dem Anion äquivalent wären, so betrüge der Anteil der Ionenpaare über jedes einzelne Wasserstoffatom 33%. Die Anteile der über die Wasserstoffatome des C(4)- und C(5)-Atoms gebildeten Ionenpaare werden nicht einzeln aufgeführt, da auch Ionenpaare mit Wechselwirkungen über beide Wasserstoffe existieren und diese damit doppelt gezählt würden.

Tabelle 10.2.: Anteil der Ionenpaare in den untersuchten Lösungen, die über den Wasserstoff des C(2)-Atoms gebunden sind.

	$[\text{C}_2\text{MIm}][\text{NTf}_2]$	$[\text{C}_4\text{MIm}][\text{NTf}_2]$	$[\text{C}_2\text{MIm}][\text{EtSO}_4]$
Wasser	40%	37%	35%
Methanol	32%	26%	38%
Acetonitril	39%	38%	51%

In den wässrigen Systemen liegt der Anteil der Wasserstoffbrücken, die über das C(2)-Atom gebildet werden, über 33%. Diese Wechselwirkung ist demnach bevorzugt. Zu erklären ist dies mit dem acideren Wasserstoff, der durch die Nähe der beiden Stickstoffatome und den Alkylketten entsteht. Untersucht wurde dieses Phänomen bereits

2010 mit Hilfe der IR-Spektroskopie. [107] Zu beachten ist an dieser Stelle, dass die Kraftfelder für die ionischen Flüssigkeiten [44] an den Reorientierungszeiten von ionischer-Flüssigkeit-Wasser-Mischungen parametrisiert wurden, weshalb die Eigenschaften dieses Zwei-Komponenten-Systems besonders realitätsnah untersucht werden können. Wie im Wasser findet auch im aprotischen Lösungsmittel Acetonitril die Ionenpaarbildung hauptsächlich über die Bindung $\text{C}(2)\text{-H}\cdots\text{O}$ statt.

Tabelle 10.3.: Anteil der Ionenpaare, die über zwei Wasserstoffbrückenbindungen verfügen.

	$[\text{C}_2\text{MIm}][\text{NTf}_2]$	$[\text{C}_4\text{MIm}][\text{NTf}_2]$	$[\text{C}_2\text{MIm}][\text{EtSO}_4]$
Wasser	7,2%	6,0%	15%
Methanol	12%	13%	16%
Acetonitril	11%	12%	13%

Für die methanolischen Systeme ist dieser Zusammenhang nicht mehr eindeutig festzustellen. Ein Grund dafür könnte in der Kombination der Kraftfelder liegen. Die Kraftfelder der ionischen Flüssigkeiten und Methanol sind nicht aufeinander abgestimmt, so dass Eigenschaften der Mischungen nur qualitativ, nicht jedoch quantitativ wiedergegeben werden können. Der Anteil der Wasserstoffbrücken, die über das $\text{C}(2)$ -Atom entstehen, ist geringfügig größer als die über das $\text{C}(4)$ - oder $\text{C}(5)$ -Atom gebundenen. Die Möglichkeit zwei Wechselwirkungen mit dem Anion über die Wasserstoffatome am $\text{C}(4)$ - und $\text{C}(5)$ -Kohlenstoff auszubilden, könnte dafür die Ursache sein. Deshalb wurde dieser Anteil ausgerechnet und in Tab. 10.3 aufgelistet.

Im Allgemeinen liegt der Anteil der zweifachen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Kation und Anion an der Gesamtzahl der Ionenpaare bei ca. 12%. Unter dem Gesichtspunkt, dass etwas mehr als ein Drittel der Wasserstoffbrücken vom bevorzugten $\text{C}(2)$ -Atom ausgehen, zeigt ein Anteil von 12% an zweifachen Wasserstoffbrücken die Stabilität dieser Konfiguration.

Trotz der geringen Gesamtzahl an Ionenpaaren werden im Ansatz auch Cluster ausgebildet. Etwa 1,6% aller Ionenpaarkonstellationen, gemittelt über alle Systeme, beinhalten ein Kation und zwei Anionen. (siehe Tab. 10.4) Die Bindungen erfolgen wahrscheinlich zum einen über das Wasserstoffatom am $\text{C}(2)$ -Kohlenstoff und zum anderen über eines der Wasserstoffatome, die an den $\text{C}(4)$ - und $\text{C}(5)$ -Atomen gebundenen sind. Der Anteil eines Clusters, bestehend aus einem Anion und zwei Kationen, ist mit 1,5% ähnlich hoch. (siehe Tab. 10.5)

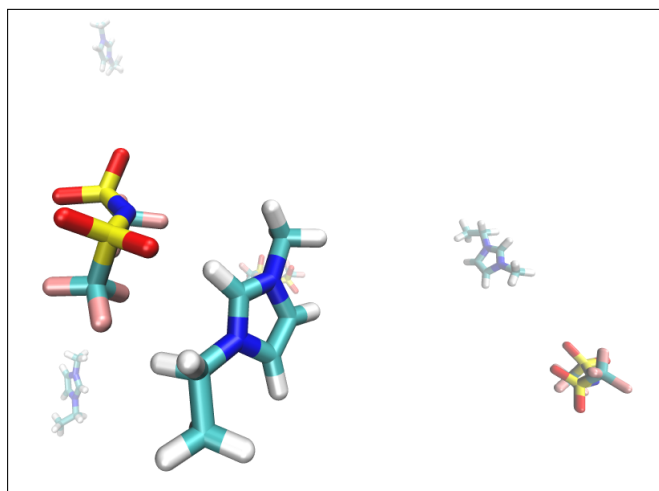
Tabelle 10.4.: Anteil der Ionenpaarkonstellationen, die aus einem Kation und zwei Anionen bestehen.

	$[\text{C}_2\text{MIm}][\text{NTf}_2]$	$[\text{C}_4\text{MIm}][\text{NTf}_2]$	$[\text{C}_2\text{MIm}][\text{EtSO}_4]$
Wasser	2,5%	1,6%	1,7%
Methanol	0,9%	1,0%	4,9%
Acetonitril	0,5%	0,02%	0,8%

Tabelle 10.5.: Anteil der Ionenpaarkonstellationen, die aus zwei Kationen und einem Anion bestehen.

	$[\text{C}_2\text{MIm}][\text{NTf}_2]$	$[\text{C}_4\text{MIm}][\text{NTf}_2]$	$[\text{C}_2\text{MIm}][\text{EtSO}_4]$
Wasser	1,2%	1,0%	2,0%
Methanol	1,4%	1,3%	4,1%
Acetonitril	1,0%	0,3%	1,1%

10.4. Darstellung der Ionenpaarkonstellationen

Abbildung 10.4.: Über das C(2)-Atom gebildetes Ionenpaar in einer methanolischen $[\text{C}_2\text{MIm}][\text{NTf}_2]$ -Lösung.

Ein Ionenpaar, das über die im Allgemeinen bevorzugte C(2)-Position gebildet wird, ist in Abb. 10.4 dargestellt. Diese Konstellation stellt über 1/3 aller Ionenpaare. Es ist im Vergleich zu den solvatisierten Ionen deutlich zu erkennen, und der Abstand zwischen Kation und Anion ist mit 0,3 nm minimal.

Durch die besondere Situation am Imidazoliumkation stehen drei Wechselwirkungszen-

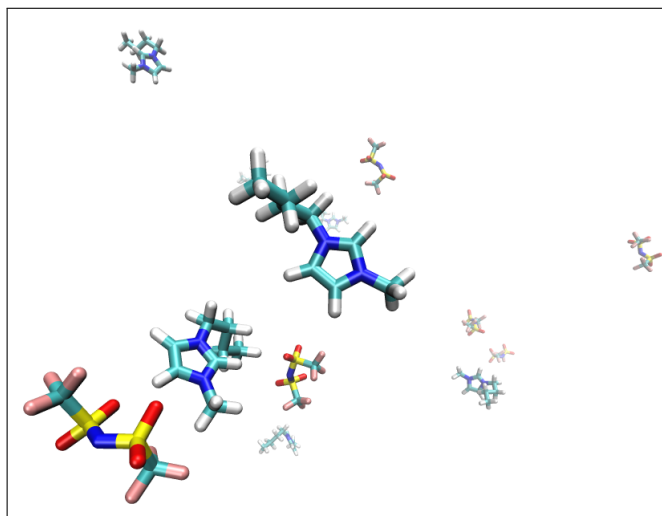


Abbildung 10.5.: Über das C(5)-Atom gebildetes Ionenpaar in einer methanolischen $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{NTf}_2]$ -Lösung.

tren für die Bildung einer Wasserstoffbrücke zur Verfügung. Neben der bevorzugten Bindung über das C(2)-Kohlenstoffatom sind auch Ionenpaare, die über die C(4)- und C(5)-Kohlenstoffatome entstehen, möglich. Eine solche ist in Abb. 10.5 gezeigt, wo über das Sauerstoffatom des $[\text{NTf}_2]^-$ -Anions und das Wasserstoffatom am C(5)-Atom ein Ionenpaar gebildet wird.

Abb. 10.6 zeigt eine Konstellation aus zwei Wasserstoffbrücken zwischen Kation und Anion. Ein solches Ionenpaar entsteht, wenn sowohl der Wasserstoff am C(4)-Atom als auch der benachbarte am C(5)-Atom jeweils eine Bindung zu den drei möglichen Sauerstoffatomen des Ethylsulfatanions aufbauen. Desweiteren verstärkt sich die Wechselwirkung über das aromatische Ringsystem des Imidazoliumkations. Diese Sandwichstruktur wurde bereits von SPICKERMANN et al. [108] beschrieben. Mit Hilfe der Dichte-Funktional-Theorie wurde berechnet, dass sowohl Ionenpaare als auch Wechselwirkungen über die aromatische Ringstruktur des Imidazoliumkations energetisch günstig sind. Untersucht wurde hier die ionische Flüssigkeit $[\text{C}_2\text{MIm}][\text{Cl}]$.

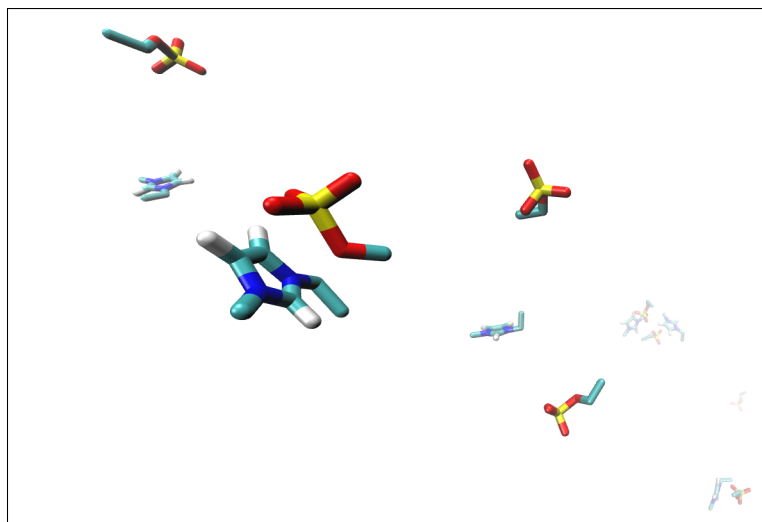


Abbildung 10.6.: Über das C(4)- und C(5)-Atom gebildetes Ionenpaar in einer methanolischen $[\text{C}_2\text{MIm}][\text{EtSO}_4]$ -Lösung.

11. Zusammenfassung und Ausblick

11.1. Experimentelle Arbeiten

In dieser Arbeit wurden mit Hilfe der Taylordispersionstechnik die binären Diffusionskoeffizienten von sechs verschiedenen ionischen Flüssigkeiten in Wasser, Methanol und Acetonitril in einem Temperaturintervall von 288 K bis 313 K gemessen. Die Lösungen waren mit einer Konzentration von 10^{-3} mol/L hoch verdünnt. Die ionischen Flüssigkeiten bestanden aus den Kationen $[\text{C}_2\text{MIm}]^+$ oder $[\text{C}_4\text{MIm}]^+$ und den Anionen $[\text{NTf}_2]^-$, $[\text{EtSO}_4]^-$ oder $[\text{OcSO}_4]^-$. Es konnte gezeigt werden, dass die Diffusionskoeffizienten in der Reihenfolge der Lösungsmittel Acetonitril, Methanol und Wasser abnehmen. Dies entspricht der gleichen Folge der abnehmenden Selbstdiffusionskoeffizienten der reinen Lösungsmittel. Bei gleichem Solvent hängt der Diffusionskoeffizient von der effektiven Größe der verschiedenen Ionen ab, insbesondere von der Alkylkettenlänge. Je länger die Alkylkette, desto geringer ist der Diffusionskoeffizient.

Weiterhin wurden die Aktivierungsenergien der Diffusion nach ARRHENIUS bestimmt. Sie hängen ausschließlich vom Lösungsmittel ab.

11.2. Molekulardynamische Simulationen

Simuliert wurden Systeme aus den ionischen Flüssigkeiten $[\text{C}_2\text{MIm}][\text{NTf}_2]$, $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{NTf}_2]$ und $[\text{C}_2\text{MIm}][\text{EtSO}_4]$ in den Lösungsmitteln Wasser, Methanol und Acetonitril im Verhältnis 10:9000. Die Temperaturabhängigkeit wurde in einem Intervall von 288 K bis 313 K untersucht. Die berechneten Selbstdiffusionskoeffizienten der Kationen und Anionen wurden mit Hilfe der NERNST-HARTLEY-Gleichung (Gl. 4.29) in binäre Diffusionskoeffizienten umgerechnet. Ein Vergleich mit den gemessenen Daten zeigte eine gute Übereinstimmung. Die Selbstdiffusionskoeffizienten der Lösungsmittel wurden bestimmt und Literaturarbeiten gegenüber gestellt. Die Differenzen zwischen den Datensätzen waren gering und beweisen die Güte der Kraftfelder.

Die Analyse der Selbstdiffusionskoeffizienten der Kationen und der Anionen zeigte, dass die Lösungen hauptsächlich aus solvatisierten Ionen bestehen. Die Diffusionskoeffizienten des Kations $[\text{C}_2\text{MIm}]^+$ waren gleich groß, unabhängig der Wahl des Anions. Das Anion $[\text{NTf}_2]^-$ diffundiert in den Lösungen gleich schnell unabhängig vom Kation. Eine längere Alkylkette am Imidazoliumkation führte zu einer Erniedrigung der Diffusionskoeffizienten.

Mit Hilfe der STOKES-EINSTEIN-Gleichung (Gl. 5.2) konnten hydrodynamische Radien der diffundierenden Spezies berechnet werden. Das wurde zum einen für die gemessenen binären Diffusionskoeffizienten und zum anderen für die Selbstdiffusionskoeffizienten der Kationen und Anionen durchgeführt. Die aus den Selbstdiffusionskoeffizienten berechneten Radien der Ionen entsprachen in etwa denen, die aus den binären Diffusionskoeffizienten berechnet wurden. Die diffundierende Spezies, die bei der Taylordispersionstechnik vermessen wurde, ist somit ein Ion und kein Aggregat, das größer gewesen wäre.

Die Paarverteilungsfunktionen der ringständigen Wasserstoffatome der Kationen und der Sauerstoffatome der Anionen deuten die Existenz von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Kation und Anion an. Das erste Minimum der Funktion zwischen dem acideren Wasserstoff am C(2)-Atom der Kationen und der Sauerstoffatome der Anionen wurde als Abstandskriterium für ein Ionenpaar gewählt. Es lag bei ca. 0,3 nm. Außerdem wurden die Paarverteilungsfunktionen zwischen den am C(4)- und C(5)-Atom gebundenen Wasserstoffatomen berechnet. Das erste Maximum ist dort wenig ausgeprägt, das zweite und dritte sind ähnlich hoch wie das erste. Hier existieren weniger Ionenpaare; die Paarkorrelationsfunktionen sind jedoch fast identisch. Wahrscheinlich wird mit dem benachbarten Wasserstoff ebenfalls eine Wechselwirkung eingegangen. Dies ist sowohl mit dem bereits gebundenen als auch mit dem zweiten, am selben Schwefel gebundenen Sauerstoffatom möglich.

Zum besseren Verständnis der Strukturen in den Lösungen wurden Clusteranalysen durchgeführt. Dabei wurde definiert, dass ein Ionenpaar vorliegt, falls der Abstand zwischen den ringständigen Wasserstoffatomen des Kations und den endständigen Sauerstoffatomen des Anions weniger als 0,3 nm beträgt. In allen Lösungen befinden sich Ionenpaare, wobei der Anteil zwischen 5% für die $[\text{NTf}_2]^-$ -Salze in Acetonitril und 28% für die methanolische Lösung mit $[\text{C}_2\text{MIm}][\text{EtSO}_4]$ liegt. Untersucht wurde außerdem, welche Anordnungen von Kationen und Anionen bevorzugt wurden. Der Hauptanteil der Ionenpaare wird über die Bindung C(2)-H am Kation gebildet. Der Anteil liegt

bei etwa 37%, die verbleibenden Ionenpaare entstehen über die am C(4)- und C(5)-Kohlenstoffatom gebundenen Wasserstoffatome. Außerdem existieren Ionenpaare, die über zwei Wasserstoffbrücken miteinander verbunden sind. Solche Anordnungen sind möglich, wenn sich ein Anion in der Nähe der C(4)- und C(5) gebundenen Wasserstoffatome aufhält. Die Wechselwirkungen können über ein und dasselbe Sauerstoffatom wirken oder über zwei benachbarte. Rund 10% aller Ionenpaarkonstellationen entsprechen diesem Bild. Eine weitere Möglichkeit zwei Wasserstoffbrückenbindungen aufzubauen, besteht darin, dass ein Kation mit zwei Anionen oder zwei Kationen mit einem Anion wechselwirkt. Diese Anordnung ist mit ca. 1,6% bzw. 1,5% aller Ionenpaarkonstellationen selten.

11.3. Ausblick

In dieser Arbeit wurde die Konzentration der Ionenpaare in den Lösungen berechnet. Eine Aussage zu deren Stabilität konnte bisher nicht getroffen werden. Auf Grundlage der vorhandenen Simulationen sind Berechnungen der Lebenszeiten der Ionenpaare möglich und interessant. Sie würde Auskunft über die Stabilität der Ionenpaare geben können. Dazu wurden bereits erste Untersuchungen vorgenommen. Analog zu dem Vorgehen von CHANDLER und LUZAR [102–105] wurde eine Zeitkorrelationsfunktion mit einem Zeitstartpunkt $t = 0$ definiert

$$c(t) = \frac{n_{\text{Paare}}(t) - B}{n_{\text{Paare}}(0) - B} \quad , \quad (11.1)$$

$$B = \frac{[n_{\text{Paare}}(t)]^2}{n_{\text{mögliche Paare}}} \quad . \quad (11.2)$$

Bei einer Umwandlungsreaktion erster Ordnung kann die Lebenszeit τ wie folgt berechnet werden:

$$c(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (11.3)$$

Eine erste Auswertung ergab Lebenszeiten zwischen 100 ps und 200 ps für $[\text{C}_2\text{MIm}][\text{NTf}_2]$ in Methanol, wobei die Konzentration auf 50:4500 erhöht wurde, um die Statistik zu verbessern.

In dieser Arbeit wurde der Einfluss der Alkylkette am Imidazoliumkation nur anhand von zwei bzw. vier Kohlenstoffatomen untersucht. Das Kraftfeld von KÖDDERMANN et al. [44] erlaubt eine deutliche Erweiterung der Kettenlänge. Eine mögliche Fortführung dieser Arbeit läge in der Untersuchung dieser Kettenlängenabhängigkeit. Es wäre interessant zu erfahren, wie lange die STOKES-EINSTEIN-Relation gültig ist und ab welcher Kettenlänge Mizellbildung eintritt.

Literaturverzeichnis

- [1] Fick, A.: Ueber Diffusion. *Poggendorfs Annalen der Physik und Chemie* 94 (1855), 59
- [2] Einstein, A.: *Investigations on the Theory of brownian motion*. Dover, 1956
- [3] Gordon, A. R.: THE DIAPHRAGM CELL METHOD OF MEASURING DIFFUSION. *Annals of the New York Academy of Sciences* 46 (1945), 285
- [4] Stokes, R. H.: An Improved Diaphragm-cell for Diffusion Studies, and Some Tests of the Method. *J. Amer. Chem. Soc.* 72 (1950), 763
- [5] Robinson, R. L. ; Edmister, W. C. ; Dullien, F. A. L.: Calculation of Diffusion Coefficients from Diaphragm Cell Diffusion Data. *J. Phys. Chem.* 69 (1965), 258
- [6] Cussler, E. L.: *Diffusion Mass transfer in fluid systems Second editon*. Cambridge university press, Cambridge, 1997
- [7] Stejskal, E. O.: Use of Spin Echoes in a Pulsed Magnetic-Field Gradient to Study Anisotropic, Restricted Diffusion and Flow. *J. Chem. Phys.* 43 (1965), 3597
- [8] Stejskal, E. O. ; Tanner, J. E.: Spin diffusion measurements: spin echoes in the presence of a time-dependent field gradient. *J. Chem. Phys.* 42 (1965), 288
- [9] Tanner, J. E.: Use of the stimulated echo in NMR diffusion studies. *J. Chem. Phys.* 52 (1970), 2523
- [10] Noda, A. ; Hayamizu, K. ; Watanabe, M.: Pulsed-Gradient Spin-Echo ^1H and ^{19}F NMR Ionic Diffusion Coefficient, Viscosity, and Ionic Conductivity of Non-Chloroaluminate Room-Temperature Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B* 105 (2001), 4603
- [11] Annat, G. ; MacFarlane, D. R. ; Forsyth, M.: Transport Properties in Ionic Liquids and Ionic Liquid Mixtures: The Challenges of NMR Pulsed Field Gradient Diffusion Measurements. *J. Phys. Chem. B* 111 (2007), 9018
- [12] Everett, D. H.: Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Appendix II: Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry. *PAC* 31 (1972), 577

- [13] Griffith, A.: On the moment of a coloured index along a capillary tube, and its application to the measurement of the circulation of water in a closed circuit. *Proc. Phys. Soc.* 23 (1911), 190
- [14] Taylor, G.: Dispersion of soluble matter in solvent flowing slowly through a tube. *Proc. Roy. Soc. A.* 219 (1953), 186
- [15] Taylor, G.: Conditions under which dispersion of a solute stream of solvent can be used to measure molecular diffusion. *Proc. Roy. Soc. A.* 225 (1954), 473
- [16] Aris, R.: On the dispersion of a solute in a fluid flowing through a tube. *Proc. Roy. Soc. A.* 235 (1956), 67
- [17] Alizadeh, A. ; Castro, C.A. N. ; Wakeham, W.A.: The theorie of the taylor dispersion technique for liquid diffusivity measurements. *Intern. J. Thermophys.* 1 (1980), 243
- [18] Wong, C. ; Soriano, A.N. ; Li, M.: Diffusion coefficients and molar conductivities in aqueous solutions of 1-ethyl-3-methylimidazolium-based ionic liquids. *Fluid Phase Equilibria* 271 (2008), 43
- [19] Sarraute, S. ; Gomes, M. F. C. ; Padua, A. A. H.: Diffusion Coefficients of 1-Alkyl-3-methylimidazolium Ionic Liquids in Water, Methanol und Acetonitril at Infinite Dilution. *J. Chem. Eng. Data* 54 (2009), 2389
- [20] Su, W. C. ; Chou, C. H. ; Wong, D. S. H. ; Li, M. H.: Diffusion coefficients and conductivities of alkyylimidazolium tetrafluoroborates and hexafluorophosphates. *Fluid Phase Equilibria* 252 (2007), 74
- [21] Heintz, A.: *Berechnung des Fickschen Diffusionskoeffizienten aus Messungen mit der Taylordispersionsapparatur.* – private Mitteilung
- [22] Wandschneider, A.: *Grenzflächenspannung und Diffusion von ionischen Flüssigkeiten und ihren binären Mischungen*, Universität Rostock, Diss., 2008
- [23] Fernandez, D. P. ; Mulev, Y. ; Goodwin, A. R. H. ; Sengers, J. M. H. L.: A Database for the Dielectric constant of Water and Steam. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 24 (1995), 33
- [24] Patil, P. B.: Dielectric Measurements on Methyl Acetate and Alcohol Mixtures at (288, 298, 308, and 318) K Using the Time Domain Technique. *J. Chem. Eng. Data* 45 (2000), 917

- [25] Mountain, R. D.: Shear Viscosity and Dielectric Constant of Liquid Acetonitrile. *J. Chem. Phys.* 107 (1997), 3921
- [26] Hockney, R. W. ; Goel, S. P. ; Eastwood, J.: Quiet high resolution computer models of a plasma. *J. Comp. Phys.* 4 (1974), 148
- [27] Ciccotti, G. (Hrsg.) ; Hoover, W.G. (Hrsg.): *Practical Algorithms for Dynamic Simulations, in: Molecular-Dynamics Simulation of Statistical-Mechanical Systems*. Proceedings of the International School of Physics ENRICO FERMI, course 97, Amsterdam, 1986
- [28] Allen, M. P. ; Tildesley, D. J.: *Computer Simulation of Liquids*. Oxford Science Publications, Oxford, 1989
- [29] Berendsen, H. J. C. ; Postma, J. P. M. ; Gunsteren, W. F. ; DiNola, A. ; Haak, J. R.: Molecular dynamics with coupling to an external bath. *J. Chem. Phys.* 81 (1984), 3684
- [30] Nosé, S.: A molecular dynamics method for simulating in the canonical ensemble. *Mol. Phys.* 52 (1984), 255
- [31] Hoover, W. G.: Canonical Dynamics: Equilibrium Phase space distributions. *Phys. Rev. A* 31 (1985), 1695
- [32] Parrinello, M. ; Rahman, A.: Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method. *J. Appl. Phys.* 52 (1981), 7182
- [33] Nosé, S. ; Klein, M. L.: Constant pressure molecular dynamics for molecular systems. *Mol. Phys.* 50 (1983), 1055
- [34] Jorgensen, W. L.: Quantum and statistical mechanical studies of liquids. 10. Transferable intermolecular potential functions for water, alcohols, and ethers. Application to liquid water. *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981), 335
- [35] Jorgensen, W. L. ; Chandrasekhar, J. ; Madura, J. D. ; Impey, R. W. ; Klein, M. L.: Comparison of simple potential functions for simulating liquid water. *J. Chem. Phys.* 79 (1983), 926
- [36] Horn, H. W. ; Swope, W. C. ; Pitner, J. W. ; Madura, J. D. ; Dick, T. J. ; Hura, G. L. ; Head-Gordon, T.: Development of an improved four-site water model for biomolecular simulations: TIP4P-Ew. *J. Chem. Phys.* 120 (2004), 9665
- [37] Chen, B. ; Potoff, J.J. ; Siepmann, J.I.: Monte Carlo Calculations for Alcohols and Their Mixtures with Alkanes. Transferable Potentials for Phase Equilibria.

5. United-Atom Description of Primary, Secondary, and Tertiary Alcohols. *J. Phys. Chem. B* 105 (2001), 3093
- [38] Böhm, H. J. ; McDonald, I. R. ; Madden, P. A.: An effective pair potential for liquid acetonitrile. *MOlecular Physics* 49 (1983), 347
- [39] Edwards, D.M.F. ; Madden, P.A. ; McDonald, I.R.: A computer simulation study of the dielectric properties of a model of methyl cyanide: I. The rigid dipole case. *Mol. Phys.* 51 (1984), 1141
- [40] Jorgensen, W.L. ; Briggs, J.M.: Monte Carlo simulations of liquid acetonitrile with a three-site model. *Mol. Phys.* 63 (1988), 547
- [41] Guardia, E. ; Pinzon, R. ; Casulleras, J. ; Orozco, M. ; Luque, F.J.: Comparison of different three-site interaction potentials for liquid acetonitrile. *Mol. Simulation* 26 (2001), 287
- [42] Gee, P. J. ; Gunsteren, W. F.: Acetonitrile revisited: a molecular dynamics study of the liquid phase. *Molecular Physics* 104 (2006), 477
- [43] Lopes, J. ; Deschamps, J. ; Padua, A.: Modeling Ionic Liquids Using a Systematic All-Atom Force Field. *J. Phys. Chem. B* 108 (2004), 2038
- [44] Köddermann, T. ; Paschek, D. ; Ludwig, R.: Molecular dynamics simulations of ionic liquids: A reliable description of structure, thermodynamics and dynamics. *ChemPhysChem* 8 (2007), 2464
- [45] Youngs, T. G. A. ; Hardacre, C.: Application of Static Charge Transfer within an Ionic-Liquid Force Field and Its Effect on Structure and Dynamics. *ChemPhysChem* 9 (2008), 1548
- [46] Köddermann, T. ; Paschek, D. ; Ludwig, R.: Ionic Liquids: Dissecting the Heat of Vaporization. *ChemPhysChem* 9 (2008), 549
- [47] Paschek, D. ; Köddermann, T. ; Ludwig, R.: The Solvophobic Solvation and Interaction of Small Apolar Particles in Imidazolium-Based Ionic Liquids. *Phys. Rev. Lett.* 100 (2008), 115901
- [48] Kerlé, D. ; Ludwig, R. ; Geiger, A. ; Paschek, D.: Temperature Dependence of the Solubility of Carbon Dioxide in Imidazolium-based Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B* 113 (2009), 12727
- [49] Köddermann, T. ; Klembt, S. ; Klasen, D. ; Paschek, D. ; Kragl, U. ; Ludwig, R.: The Effect of Neutral Ion Aggregate Formation on the Electrical Conductivity of

- an Ionic Liquid and its Mixtures with Chloroform. *ChemPhysChem* 13 (2012), 1748
- [50] Heintz, A. ; Ludwig, R. ; Schmidt, E.: Limiting diffusion coefficients of ionic liquids in water and methanol: A combined experimental and molecular dynamics study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011), 3268
- [51] Roth, C. ; Appelhagen, A. ; Jobst, N. ; Ludwig, R.: Microheterogeneities in Ionic-Liquid-Methanol Solutions Studied by FTIR Spectroscopy, DFT Calculations and Molecular Dynamics Simulations. *ChemPhysChem* 13 (2012), 1708
- [52] Köddermann, T. ; Ludwig, R. ; Paschek, D.: On the Validity of Stokes-Einstein and Stokes-Einstein-Debye Relations in Ionic Liquids and Ionic Liquids Mixtures. *ChemPhysChem* 9 (2008), 1851
- [53] Appelhagen, A.: *Kraftfeld der ionischen Flüssigkeit 1-Ethyl-3-methylimidazoliumethylsulfat*. – private Mitteilung
- [54] Frisch, M. J. ; Trucks, G. W. ; Schlegel, H. B. ; Scuseria, G. E. ; Robb, M. A. ; Cheeseman, J. R. ; Zakrzewski, V. G. ; Montgomery, R. E. ; Stratmann, R. E. ; Burant, J. C. ; Dapprich, S. ; Millam, J. M. ; Daniels, A. D. ; Kudin, K. N. ; Strain, M. C. ; Farkas, O. ; Tomasi, J. ; Barone, V. ; Cossi, M. ; Cammi, R. ; Mennucci, B. ; Pomelli, C. ; Adamo, C. ; Clifford, S. ; Ochterski, J. ; Petersson, G. A. ; Ayala, P. Y. ; Cui, Q. ; Morokuma, K. ; Rega, N. ; Salvador, P. ; Dannenberg, J. J. ; Malick, D. K. ; Rabuck, A. D. ; Raghavachari, K. ; Foresman, J. B. ; Cioslowski, J. ; Ortiz, J. V. ; Baboul, A. G. ; Stefanov, B. B. ; Liu, G. ; Liashenko, A. ; Piskorz, P. ; Komaromi, I. ; Gomperts, R. ; Martin, R. L. ; Fox, D. J. ; Keith, T. ; Laham, M. Al A. ; Peng, C. Y. ; Nanayakkara, A. ; Challacombe, M. ; Gill, P. M. W. ; Johnson, B. ; Chen, W. ; Wong, M. W. ; Andres, J. L. ; Gonzalez, C. ; Gordon, M. H. ; Replogle, E. S. ; Pople, J. A.: *Gaussian98 Revision A.10*. – Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 2001
- [55] Green, M. S.: Markoff Random Processes and the Statistical Mechanics of Time-Dependent Phenomena. II. Irreversible Processes in Fluids. *J. Chem. Phys.* 22 (1945), 398
- [56] Kubo, R.: Statistical-Mechanical Theory of Irreversible Processes. I. General Theory and Simple Applications to Magnetic and Conduction Problems. *J. Phys. Soc. Jpn.* 12 (1957), 570

-
- [57] Einstein, A.: Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen. *Ann. Phys.* 17 (1905), 549
- [58] Barthel, J. M. G. ; Krienke, H. ; Kunz, W.: *Physical chemistry of electrolyte solutions Topics in physical chemistry Vol. 5.* Steinkopf, Darmstadt; Springer, New York, 1998
- [59] Appelhagen, A.: *Berechnung der Ionenpaarkonzentration.* – private Mitteilung
- [60] Darden, T. ; York, D. ; Petersen, L.: Particle mesh Ewald: An $N \bullet \log(N)$ method for Ewald sums in large systems. *J. Chem. Phys.* 98 (1993), 10089
- [61] Essmann, U. ; Perera, L. ; Berkowitz, M. L. ; Darden, T. A. ; Lee, H. ; Pedersen, L. G.: A smooth particle mesh Ewald method. *J. Chem. Phys.* 103 (1995), 8577
- [62] Köddermann, T.: *Molekulardynamik-Simulation und FTIR-Spektroskopie: Neue Einsichten in Struktur, Dynamik und Thermodynamik Ionischer Flüssigkeiten,* Technische Universität Dortmund, Diss., 2008
- [63] Himmeler, S. ; Hörmann, S. ; Hal, R. van ; Schulz, P. S. ; Wasserscheid, P.: Transesterification of methylsulfate and ethylsulfate ionic liquids-an environmentally benign way to synthesize long-chain and functionalized alkylsulfate ionic liquids. *Green Chem.* 8 (2006), 887
- [64] Holz, M. ; Heil, S. R. ; Sacco, A.: Temperature-dependent self-diffusion coefficients of water and six selected molecular liquids for calibration in accurate ^1H NMR PFG measurements. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2 (2000), 4740
- [65] Hurle, R.L. ; Eastal, A.J. ; Woolf, L.A.: Self-Diffusion in Monohydric Alcohols under Pressure. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* 81 (1985), 769
- [66] Hurle, R. L. ; Woolf, L. A.: Self-diffusion in Liquid Acetonitrile under Pressure. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 78 (1982), 2233
- [67] Hoff, J. H.: *Études de dynamique chimique.* Frederik Muller & Co., Amsterdam, 1884
- [68] Arrhenius, S.: On the reaction rate of the inversion of non-refined sugar upon souring. *Z. Phys. Chem.* 4 (1889), 226
- [69] IUPAC: *Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed.* Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1997

- [70] Wakeham, W. A. ; Nagashima, A. ; Sengers, J. V.: *Measurement of the transport properties of fluids, Vol. 3 Experimental thermodynamics*. Blackwell Science Publications, Oxford, 1991
- [71] C. Andrade, E.N. da: A Theory of the Viscosity of Liquids. - Part I. *London Edinb.Dub.Philos.Mag.J.Sci.*
- [72] Raman, C. V.: A Theory of the viscosity of liquids. *Nature* 111 (1923), 532
- [73] Lange, N. A. ; Dean, J. A.: *Lange's handbook of chemistry 10th ed.* McGraw-Hill, New York, 1967
- [74] Nikam, P. S. ; Shirsat, L. N. ; Hasan, M.: Density and Viscosity Studies of Binary Mixtures of Acetonitrile with Methanol, Ethanol, Propan-1-ol, Propan-2-ol, Butan-1-ol, 2-Methylpropan-1-ol, and 2-Methylpropan-2-ol at (298.15, 303.15, 308.15, and 313.15) K. *J. Chem. Eng. Data* 43 (1998), 732
- [75] Tokuda, H. ; Hayamizu, K. ; Ishii, K. ; Susan, M. A. B. H. ; Watanabe, M.: Physicochemical Properties and Structures of Room Temperature Ionic Liquids. 2. Variation of Alkyl Chain Length in Imidazolium Cation. *J. Phys. Chem. B* 109 (2005), 6103
- [76] Tokuda, H. ; Hayamizu, K. ; Ishii, K. ; Susan, Md. A. B. H. ; Watanabe, M.: Physicochemical Properties and Structures of Room Temperature Ionic Liquids. 1. Variation of Anionic Species. *J. Phys. Chem. B* 108 (2004), 16593
- [77] Mills, R.: Self-diffusion in normal and heavy-water in range 1-45 degrees. *J. Phys. Chem.* 77 (1973), 685
- [78] Easteal, A. J. ; Price, W. E. ; Woolf, L. A.: Diaphragm cell for high-temperature diffusion measurements. Tracer Diffusion coefficients for water to 363 K. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* 85 (1989), 1091
- [79] Mahoney, M. W. ; Jorgensen, W. L.: A five-site model liquid water and the reproduction of the density anomaly by rigid, non-polarizable models. *J. Chem. Phys.* 112 (2000), 8910
- [80] Abascal, J. L. F. ; Vega, C.: A general purpose model for the condensed phases of water: TIP4P/2005. *J. Chem. Phys.* 123 (2005), 234505
- [81] Rathbun, R. E. ; Babb, A. L.: SELF-DIFFUSION IN LIQUIDS. III. TEMPERATURE DEPENDENCE IN PURE LIQUIDS. *J. Phys. Chem.* 65 (1961), 1072

-
- [82] Derlacki, Z. J. ; Eastal, A. J. ; Edge, A. V. J. ; Woolf, L. A. ; Roksandic, Z.: Diffusion coefficients of methanol and water and the mutual diffusion coefficient in methanol-water solutions at 278 and 298 K. *J. Phys. Chem.* 89 (1985), 5318
- [83] Karger, N. ; Vardag, T. ; Lüdemann, H.D.: Temperature dependence of selfdiffusion in compressed monohydric alcohols. *J. Chem. Phys.* 93 (1990), 3437
- [84] Guevara-Carrion, G. ; Vrabec, J. ; Hasse, H.: Prediction of self-diffusion coefficient and shear viscosity of water and its binary mixtures with methanol and ethanol by molecular simulation. *J. Chem. Phys.* 134 (2011), 074508
- [85] Kunz, W. ; Calmettes, P. ; Bellissent-Funel, M.C.: Dynamics of liquid acetonitrile at high frequencies. *J. Chem. Phys.* 99 (1993), 2079
- [86] Kovacs, H. ; Kowalewski, J. ; Maliniak, A.: Multinuclear relaxation and NMR Self-Diffusion of the Molecular Dynamics in Acetonitrile-Chloroform liquid mixtures. *J. Phys. Chem.* 93 (1989), 962
- [87] Debye, P.: *Polar Molecules*. Dover, New York, 1929
- [88] Calvar, N. ; B. González, E. G. ; Domínguez, Á.: Vapor-Liquid Equilibria for the Ternary System Ethanol + Water + 1-Ethyl-3-methylimidazolium Ethylsulfate and the Corresponding Binary Systems Containing the Ionic Liquid at 101.3 kPa. *J. Chem. Eng. Data* 53 (2008), 820
- [89] García, J. ; Fernández, A. ; Torrecilla, J. S. ; Olié, M. ; Rodríguez, F.: Liquid-liquid equilibria for hexane + benzene + 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate at (298.2, 313.2 and 328.2) K. *Fluid Phase Equilibria* 282 (2009), 117
- [90] Vanyúr, R. ; Biczók, L. ; Miskolczy, Z.: Micelle formation of 1-alkyl-3-methylimidazolium bromide ionic liquids in aqueous solution. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 299 (2007), 256
- [91] Singh, T. ; Kumar, A.: Aggregation Behavior of Ionic Liquids in Aqueous Solutions: Effect of Alkyl Chain Length, Cations, and Anions. *J. Phys. Chem. B* 111 (2007), 7843
- [92] Ludwig, R. ; Paschek, D.: Wasser: Anomalien und Rätsel. *Chem. unserer Zeit* 39 (2005), 321
- [93] Ludwig, R.: Water: From Clusters to the Bulk. *Angew. Chem. Int. Ed.* 40 (2001), 1808

- [94] Ben-Naim, A. ; Yaacobi, M.: Effects of Solutes on the Strength of Hydrophobic Interaction and Its Temperature Dependence. *J. Phys. Chem.* 78 (1974), 170
- [95] Docherty, H. ; Galindo, A. ; E. Sanz, C. V.: A potential model for methane in water describing correctly the solubility of the gas and the properties of the methane hydrate. *J. Chem. Phys.* 125 (2006), 074510
- [96] Smith, P. E.: Computer Simulation of Cosolvent Effects on Hydrophobic Hydration. *J. Phys. Chem. B* 103 (1999), 525
- [97] Hagemester, F. C. ; Gruenloh, C. J. ; Zwier, T. S.: Density Functional Theory Calculations of the Structures, Binding Energies, and Infrared Spectra of Methanol Clusters. *J. Phys. Chem. A* 102 (1998), 82
- [98] Gregory, J. K. ; Clary, D. C.: Structure of water clusters. The contribution of many-body forces, monomer relaxation, and vibrational zero-point energy. *J. Chem. Phys.* 100 (1996), 18014
- [99] Pedulla, J. M. ; Vila, F. ; Jordan, K. D.: Binding energy of the ring form of (H₂O)₆: Comparison of the predictions of conventional and localized orbital MP2 calculations. *J. Chem. Phys.* 105 (1996), 11091
- [100] Crosthwaite, J. M. ; Aki, S. N. V. K. ; Maginn, E. J. ; Brennecke, J. F.: Liquid Phase Behavior of Imidazolium-Based Ionic Liquids with Alcohols. *J. Phys. Chem. B* 108 (2004), 5113
- [101] Köddermann, T. ; Wertz, C. ; Heintz, A. ; Ludwig, R.: Ion-Pair Formation in the Ionic Liquid 1-Ethyl-3-methylimidazolium Bis(triflyl)imide as a Function of Temperature and Concentration. *ChemPhysChem* 7 (2006), 1944
- [102] Chandler, D.: Statistical mechanics of isomerization dynamics in liquids and the transition state approximation. *J. Chem. Phys.* 68 (1978), 2959
- [103] Luzar, A. ; Chandler, D. ; M. C. Bellisent-Funel eds. ; Dore, J. C.: *Hydrogen Bond Networks*. Kluwer Academic, 1994
- [104] Luzar, A. ; Chandler, D.: Structure and hydrogen bond dynamics of water-dimethyl sulfoxide mixtures by computer simulations. *J. Chem. Phys.* 98 (1993), 8160
- [105] Luzar, A. ; Chandler, D.: Hydrogen-bond kinetics in liquid water. *Letters to Nature* 379 (1996), 55

- [106] Katsyuba, S. A. ; Vener, M. V. ; Zvereva, E. E. ; Fei, Z. ; Scopelliti, R. ; Laurenczy, G. ; Yan, N. ; Paunescu, E. ; Dyson, P. J.: How Strong Is Hydrogen Bonding in Ionic Liquids? Combined X-ray Crystallographic, Infrared/Raman Spectroscopic, and Density Functional Theory Study. *J. Phys. Chem. B* 117 (2013), 9094
- [107] Wulf, A. ; Fumino, K. ; Ludwig, R.: Spectroscopic evidence for an enhanced anion-cation interaction due to hydrogen bonding in pure imidazolium Ionic Liquids. *Angew. Chem.* 122 (2010), 459
- [108] Spickermann, C. ; Thar, J. ; Lehmann, S. B. C. ; Zahn, S. ; Hunger, J. ; Buchner, R. ; Hunt, P. A. ; Welton, T. ; Kirchner, B.: Why are ionic liquid ions mainly associated in water? A Car-Parrinello study of 1-ethyl-3-methyl-imidazolium chloride water mixture. *The Journal of Chemical Physics* 129 (2008), 104505

Abbildungsverzeichnis

2.1. Schema der Diaphragmazelle.	6
2.2. Selbstdiffusionskoeffizienten, Tracerdiffusionskoeffizienten und binären Diffusionskoeffizienten des Systems AB.	7
2.3. Schema der Diffusionsmessung mit der NMR.	8
3.1. Schema der Diffusionsmessung mit der Taylordispersionstechnik.	11
3.2. Schema der Taylordispersionsapparatur.	19
3.3. Foto der Taylordispersionsapparatur.	20
4.1. 3x3 identische Simulationsboxen mit periodischen Randbedingungen.	28
4.2. Skizze des Wassermodells.	31
4.3. Skizze des Methanolmodells.	32
4.4. Skizze des Acetonitrilmodells.	33
4.5. Skizze der ionischen Flüssigkeiten $[C_{2/4}MIm][NTf_2]$	34
4.6. Skizze der ionischen Flüssigkeit $[C_2MIm][EtSO_4]$	35
4.7. Mittleres Verschiebungsquadrat.	37
4.8. Schema der Paarverteilungsfunktion.	38
4.9. Schema der Definition eines Ionenpaares.	39
5.1. Binäre Diffusionskoeffizienten von $[C_2MIm][NTf_2]$ und $[C_4MIm][NTf_2]$ in Wasser.	42
5.2. Binäre Diffusionskoeffizienten von $[C_2MIm][EtSO_4]$ in Wasser und bi- näre Diffusionskoeffizienten der $[C_nMIm][NTf_2]$ /Wasser-Systeme.	43
5.3. Binäre Diffusionskoeffizienten der $[C_nMIm][AlkSO_4]$ /Wasser-Systeme.	45
5.4. Binäre Diffusionskoeffizienten von $[C_2MIm][NTf_2]$ und $[C_4MIm][NTf_2]$ in Methanol.	46
5.5. Binäre Diffusionskoeffizienten von $[C_2MIm][EtSO_4]$ in Methanol und bi- näre Diffusionskoeffizienten der $[C_nMIm][NTf_2]$ /Methanol-Systeme.	47
5.6. Binäre Diffusionskoeffizienten der $[C_nMIm][AlkSO_4]$ /Methanol-Systeme.	48

5.7. Binäre Diffusionskoeffizienten von $[\text{C}_2\text{MIm}][\text{NTf}_2]$ und $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{NTf}_2]$ in Acetonitril.	49
5.8. Binäre Diffusionskoeffizienten von $[\text{C}_2\text{MIm}][\text{EtSO}_4]$ in Acetonitril und binäre Diffusionskoeffizienten der $[\text{C}_n\text{MIm}][\text{NTf}_2]/\text{Acetonitril}$ -Systeme. .	50
5.9. Binären Diffusionskoeffizienten der $[\text{C}_n\text{MIm}][\text{AlkSO}_4]/\text{Acetonitril}$ -Systeme. .	51
5.10. Binären Diffusionskoeffizienten von $[\text{C}_2\text{MIm}][\text{X}]$ in Wasser, Methanol und Acetonitril.	52
5.11. Binäre Diffusionskoeffizienten von $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{X}]$ in Wasser, Methanol und Acetonitril.	53
7.1. Selbstdiffusionskoeffizienten von Wasser und Methanol.	60
7.2. Selbstdiffusionskoeffizienten von Acetonitril.	61
7.3. Selbstdiffusionskoeffizienten der Kationen und Anionen der ionischen Flüssigkeiten.	62
7.4. Selbstdiffusionskoeffizienten der Kationen und Anionen der ionischen Flüssigkeiten.	63
9.1. Schema der ionischen Flüssigkeit $[\text{C}_2\text{MIm}][\text{NTf}_2]$ mit nummerierten Kohlenstoffatomen.	69
9.2. Schema des Anions $[\text{EtSO}_4]^-$ mit gekennzeichneten Sauerstoffatomen. .	69
9.3. Paarverteilungsfunktion zwischen den unterschiedlichen Ringwasserstoffatomen des Kations und den Sauerstoffatomen des Anions.	70
9.4. Mögliche Wechselwirkungen zwischen Kation und Anion.	71
9.5. Paarverteilungsfunktionen der $[\text{C}_n\text{MIm}][\text{NTf}_2]$ -Salze in Wasser und Methanol.	72
9.6. Paarverteilungsfunktionen der $[\text{C}_n\text{MIm}][\text{NTf}_2]$ -Salze in Acetonitril. . . .	72
9.7. Paarverteilungsfunktionen von $[\text{C}_2\text{MIm}][\text{EtSO}_4]$ in Wasser und Methanol. .	73
9.8. Paarverteilungsfunktion von $[\text{C}_2\text{MIm}][\text{EtSO}_4]$ in Acetonitril.	74
10.1. Simulierte Lösung von $[\text{C}_2\text{MIm}][\text{EtSO}_4]$ in Acetonitril.	75
10.2. Mögliche Wechselwirkungskonstellationen zwischen Kation und Anion. .	78
10.3. Mögliche Wechselwirkungen zwischen Kation und Anion.	79
10.4. Ionenpaar in einer methanolischen $[\text{C}_2\text{MIm}][\text{NTf}_2]$ -Lösung.	81
10.5. Ionenpaar in einer methanolischen $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{NTf}_2]$ -Lösung.	82
10.6. Ionenpaar in einer methanolischen $[\text{C}_2\text{MIm}][\text{EtSO}_4]$ -Lösung.	83

Tabellenverzeichnis

3.1. Dielektrizitätskonstanten von Wasser, Methanol und Acetonitril.	23
4.1. Kraftfeldparameter für TIP4P-Ew-Modell.	30
4.2. Parameter für TraPPE-UA-Kraftfeld.	31
4.3. Kraftfeldparameter für Acetonitril von BÖHM et al..	32
4.4. Simulationsparameter.	40
6.1. Aktivierungsenergien nach ARRHENIUS der IL-Wasser-Systeme.	55
6.2. Aktivierungsenergien nach ARRHENIUS der IL-Methanol-Systeme.	56
6.3. Aktivierungsenergien nach ARRHENIUS der IL-Acetonitril-Systeme.	57
6.4. Vergleich der nach ARRHENIUS berechneten Aktivierungsenergien.	57
8.1. Vergleich der Radien der diffundierenden Spezies.	66
8.2. Radien der diffundierenden Spezies der IL-Wasser-Systeme nach dem STOKES-EINSTEIN-Gesetz.	67
8.3. Radien der diffundierenden Spezies der IL-Methanol-Systeme nach dem STOKES-EINSTEIN-Gesetz.	67
8.4. Radien der diffundierenden Spezies der IL-Acetonitril-Systeme nach dem STOKES-EINSTEIN-Gesetz.	68
10.1. Anteil der Ionenpaare in den untersuchten Lösungen.	77
10.2. Anteil der Ionenpaare in den untersuchten Lösungen, die über den Was- serstoff des C(2)-Atoms gebunden sind.	79
10.3. Anteil der Ionenpaare, die über zwei Wasserstoffbrückenbindungen ver- fügen.	80
10.4. Anteil der Ionenpaarkonstellationen, die aus einem Kation und zwei An- ionen bestehen.	81
10.5. Anteil der Ionenpaarkonstellationen, die aus zwei Kation und einem Anion bestehen.	81

A.1. Diffusionskoeffizienten der IL-Wasser-Systeme in $10^{-9} m^2/s$	102
A.2. Diffusionskoeffizienten der IL-Methanol-Systeme in $10^{-9} m^2/s$	102
A.3. Diffusionskoeffizienten der IL-Acetonitril-Systeme in $10^{-9} m^2/s$	103
B.1. Selbstdiffusionskoeffizienten der IL-Wasser-Systeme in $10^{-9} m^2/s$	104
B.2. Selbstdiffusionskoeffizienten der IL-Methanol-Systeme in $10^{-9} m^2/s$	104
B.3. Selbstdiffusionskoeffizienten der IL-Acetonitril-Systeme in $10^{-9} m^2/s$	104

A. Gemessene Diffusionskoeffizienten

Tabelle A.1.: Diffusionskoeffizienten der IL-Wasser-Systeme in $10^{-9} m^2/s$.

T/K	[C ₂ MIm] [NTf ₂]	[C ₄ MIm] [NTf ₂]	[C ₂ MIm] [EtSO ₄]	[C ₄ MIm] [EtSO ₄]	[C ₂ MIm] [OcSO ₄]	[C ₄ MIm] [OcSO ₄]
288	0,72	0,66	0,81	0,72	0,64	0,63
293	0,87	0,83	0,90	0,81	0,72	0,78
298	0,92	0,85	1,04	0,89	0,83	0,81
303	1,13	1,08	1,19	0,98	0,96	0,98
308	1,24	1,19	1,31	1,11	1,06	1,11
313	1,36	1,24	1,42	1,27	1,19	1,12

Tabelle A.2.: Diffusionskoeffizienten der IL-Methanol-Systeme in $10^{-9} m^2/s$.

T/K	[C ₂ MIm] [NTf ₂]	[C ₄ MIm] [NTf ₂]	[C ₂ MIm] [EtSO ₄]	[C ₄ MIm] [EtSO ₄]	[C ₂ MIm] [OcSO ₄]	[C ₄ MIm] [OcSO ₄]
288	1,44	1,35	1,31	1,03	1,02	1,33
293	1,58	1,49	1,35	1,15	1,04	1,36
298	1,61	1,53	1,54	1,22	1,19	1,52
303	1,82	1,73	1,64	1,28	1,23	1,64
308	1,96	1,73	1,77	1,36	1,28	1,74
313	2,08	1,98	1,90	1,41	1,34	1,87

Tabelle A.3.: Diffusionskoeffizienten der IL-Acetonitril-Systeme in $10^{-9} m^2/s$.

T/K	[C ₂ MIm] [NTf ₂]	[C ₄ MIm] [NTf ₂]	[C ₂ MIm] [EtSO ₄]	[C ₄ MIm] [EtSO ₄]	[C ₂ MIm] [OcSO ₄]	[C ₄ MIm] [OcSO ₄]
288	2,04	1,85	1,97	1,72	2,19	1,84
293	2,04	2,01	2,25	1,79	2,37	2,02
298	2,26	2,11	2,30	2,03	2,59	2,02
303	2,40	2,41	2,49	1,96	2,72	2,20
308	2,71	2,35	2,50	2,20	2,83	2,32
313	2,93	2,46	2,53	3,02	3,08	2,60

B. Berechnete Diffusionskoeffizienten

Tabelle B.1.: Selbstdiffusionskoeffizienten der IL-Wasser-Systeme in $10^{-9} m^2/s$.

T/K	$[C_2MIm]^+$	$[NTf_2]^-$	$[C_4MIm]^+$	$[NTf_2]^-$	$[C_2MIm]^+$	$[EtSO_4]^-$	Wasser
288	0,71	0,78	0,60	0,67	0,77	0,88	2,04
293	0,86	0,95	0,77	0,91	0,86	1,00	2,30
298	0,99	1,06	0,86	0,99	1,00	1,19	2,58
303	1,06	1,17	0,94	1,13	1,14	1,23	2,87
308	1,26	1,32	1,05	1,29	1,25	1,50	3,20
313	1,35	1,41	1,08	1,39	1,23	1,64	3,53

Tabelle B.2.: Selbstdiffusionskoeffizienten der IL-Methanol-Systeme in $10^{-9} m^2/s$.

T/K	$[C_2MIm]^+$	$[NTf_2]^-$	$[C_4MIm]^+$	$[NTf_2]^-$	$[C_2MIm]^+$	$[EtSO_4]^-$	Methanol
288	1,10	1,07	0,92	1,05	0,77	0,88	1,90
293	1,11	1,11	1,04	1,25	0,86	1,00	2,11
298	1,30	1,29	1,07	1,37	1,00	1,19	2,35
303	1,33	1,39	1,24	1,40	1,14	1,23	2,59
308	1,48	1,52	1,24	1,47	1,25	1,50	2,82
313	1,70	1,75	1,43	1,73	1,23	1,64	3,12

Tabelle B.3.: Selbstdiffusionskoeffizienten der IL-Acetonitril-Systeme in $10^{-9} m^2/s$.

T/K	$[C_2MIm]^+$	$[NTf_2]^-$	$[C_4MIm]^+$	$[NTf_2]^-$	$[C_2MIm]^+$	$[EtSO_4]^-$	Acetonitril
288	1,65	1,78	1,60	1,87	1,51	1,71	3,70
293	1,76	1,92	1,78	1,93	1,89	1,95	3,94
298	1,96	1,82	1,72	2,11	1,94	2,16	4,23
303	2,24	2,30	1,93	2,15	2,08	2,15	4,54
308	2,38	2,41	1,99	2,25	2,13	2,37	4,78
313	2,32	2,44	2,22	2,66	2,54	2,67	5,10

Danksagung

Ich danke Herrn Prof. Dr. R. Ludwig für das interessante Thema und die Möglichkeit mich mit zwei verschiedenen Methoden zu beschäftigen. Weiterhin möchte ich mich für die finanzielle Unterstützung und Sicherheit bedanken. Ich habe Prof. Ludwig auch in Zeiten meiner Schwangerschaft als einen sehr angenehmen und unkomplizierten Arbeitgeber empfunden.

Ich danke Herrn Dr. J. K. Lehmann für die wissenschaftliche Betreuung und Unterstützung bei den anfänglichen Messungen mit der Taylordispersionsapparatur.

Herr A. Appelhagen, Django, hat mir bei vielen Problemen bezüglich der molekulardynamischen Simulationen geholfen. Außerdem stellte er das Auswerteprogramm zur Clusteranalyse zur Verfügung und erklärte mir die Funktionsweise. Dafür bin ich ihm dankbar.

Dr. M. Geppert-Rybczyńska war einige Zeit meine Laborkollegin und ist eine Freundin geworden. Ich danke ihr für die vielen intensiven wissenschaftlichen Diskussionen und für ihre persönlichen Ratschläge.

Frau A. Wilhelm danke ich für die Karl-Fischer-Titrationen der verwendeten Lösungsmittel. Außerdem bin ich ihr wie auch Frau D. Klasen für die alltägliche Hilfe im Laboralltag dankbar.

Die Zeit, in der man im Labor und im Büro für seine Dissertation arbeitet, ist eine Zeit mit Höhen und Tiefen. Insbesondere in Zeiten in denen nichts so funktioniert, wie man es sich wünscht, braucht man Ansprechpartner, die motivieren können. Auch das Leben an sich kann schwierige Phasen mit sich bringen, in denen man Menschen braucht, die einen trösten. In der Abteilung Physikalische Chemie und insbesondere in der Arbeitsgruppe Ludwig habe ich diese Menschen gefunden. Sie waren oftmals nicht nur Kollegen, sondern sind meine Freunde geworden. Ich danke ihnen für die kleinen und großen Gesten, die mir in dieser Zeit geholfen haben.

Ich danke meinen Freunden und meiner Familie für den Rückhalt und die unermüdlichen Erinnerungen, meine Dissertation zu beenden.

Erklärung

Ich gebe hiermit folgende Erklärung ab:

Die Gelegenheit zum vorliegenden Promotionsverfahren ist mir nicht kommerziell vermittelt worden. Insbesondere habe ich keine Organisation eingeschaltet, die gegen Entgelt Betreuer für die Anfertigung von Dissertationen sucht oder die mir obliegenden Pflichten hinsichtlich der Prüfungsleistungen für mich ganz oder teilweise erledigt.

Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig angefertigt und ohne fremde Hilfe verfasst habe. Dazu habe ich keine außer den von mir angegebenen Hilfsmitteln und Quellen verwendet und die den benutzten Werken inhaltlich und wörtlich entnommenen Stellen habe ich als solche kenntlich gemacht.

Ich habe ein Verfahren zur Erlangung des Doktorgrades bisher weder an der Universität Rostock noch an einer anderen wissenschaftlichen Einrichtung beantragt. Die vorliegende Dissertation wurde bisher weder im Ausland noch im Inland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Rostock, den 27. Juli 2015

Eliane Schmidt